



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0918554-2 B1



(22) Data do Depósito: 08/09/2009

(45) Data de Concessão: 25/06/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIÉSTER, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIÉSTER DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) EM FASE EM FUSÃO

(51) Int.Cl.: C08G 63/183; C08G 63/187; C08G 63/189; C08G 63/85.

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2008 US 61/098043.

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

(72) Inventor(es): JASON CHRISTOPHER JENKINS; DENNIS EDWARD BRICKEY; EARL EDMONDSON HOWELL, JR; CAROL JUILLIARD GREENE.

(86) Pedido PCT: PCT US2009005045 de 08/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/033162 de 25/03/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/03/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLIÉSTER, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIÉSTER DE POLI(TEREFTALADO DE ETILENO)EM FASE EM FUSÃO Composições de poliéster são descritas que incluem um poliéster de poli(tereftalado de etileno)em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, e que também incluem titânio. Também são descritos artigos que incluem as descritas composições de poliéster, e processos para produzir estas composições de poliéster, que incluem as etapas de formar uma mistura compreendendo etileno glicol, pelo menos um ácido escolhido dentre ácido tereftálico e derivados de ácido tereftálico, e um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos; e reagir a mistura na presença de titânio para obter poliéster de poli(tereftalado de etileno)em fase em fusão.

“COMPOSIÇÃO DE POLIÉSTER, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLIÉSTER DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) EM FASE EM FUSÃO”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[0001] Este pedido reivindica prioridade a Pedido Provisório U.S. No. de série 61/098.043, depositado em 18 de setembro de 2008, cuja descrição é incorporada aqui por referência em sua totalidade.

CAMPO DA INVENÇÃO

[0002] A invenção refere-se a composições de poliéster, e mais especificamente, a composições de poliéster que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) (do inglês, *polyethylene terephthalate polyester*) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduo de um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0003] Algumas composições de poliéster, adequadas para moldagem, são úteis em embalagem, tais como na fabricação de recipientes de bebida. Por exemplo, alguns polímeros de poli(tereftalato de etileno) (“PET”) são úteis para este propósito, e PET tornou-se popular devido à sua leveza, transparência e inércia química.

[0004] PET é normalmente produzido em um processo de dois estágios, começando com um estágio de fase em fusão seguido por um estágio de estado sólido. O estágio de fase em fusão é tipicamente um processo de três fases. Primeiro, no estágio de esterificação, etileno glicol é reagido com ácido tereftálico em uma pasta fluida sob pressão positiva e uma temperatura de 250-280°C tornando o PET oligomérico. Em seguida, o oligômero é aquecido a uma temperatura levemente maior, geralmente 260-290°C, e a pressão positiva é mudada para um vácuo brando, geralmente 20-100 mm, para dar o prepolímero. Finalmente, o prepolímero é convertido para o polímero final continuando a reduzir a pressão para 0,5-3,0 mm e algumas vezes elevando a temperatura. Após o processo de fusão de três fases estar completo, tipicamente grânulos no final do estágio de polímero são aumentados em peso molecular por um processo de estado sólido. Tipicamente, ambos, os estágios de processo de fase em fusão e de estado

sólido são conduzidos na presença de um catalisador de antimônio.

[0005] Antimônio pode ser problemático, entretanto. Quando é usado como um catalisador de policondensação para poliéster e o poliéster é moldado em uma garrafa, por exemplo, a garrafa é geralmente turva e frequentemente tem uma aparência escura do catalisador de antimônio que é reduzida em antimônio metal.

[0006] Desvantagens com o uso de antimônio, bem como outros fatores, conduziram ao desenvolvimento de um processo de apenas de fase em fusão livre de antimônio. Entretanto, a estabilidade oxidativa de PET preparado por tal método pode ser reduzida e pode resultar em uma quebra de peso molecular quando o PET é exposto a ar em temperaturas por volta de ou excedendo 165°C. Este é um problema porque PET deve ser secado antes de ser processado, e a secagem de PET é geralmente efetuada acima de 165°C.

[0007] Deste modo, permanece uma necessidade na técnica para PET que possa ser produzido por um processo de apenas de fase em fusão e que possua maior estabilidade oxidativa. Estabilidade aumentada pode permitir secagem em temperaturas mais elevadas. Adicionalmente, pode eliminar a necessidade de produzir PET de peso molecular mais elevado para compensar uma subsequente quebra de peso molecular.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0008] Em um aspecto, a invenção refere-se a composições de poliéster que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em uma quantidade de cerca de 0,1% em mols a cerca de 10 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols; e que também incluem titânio.

[0009] Em outro aspecto, a invenção refere-se a composições de poliéster que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, em uma quantidade de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols, com base em uma

quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols; e titânio, presente em uma quantidade de cerca de 3 ppm a cerca de 100 ppm átomos de titânio, com base no peso total da composição de poliéster.

[0010] Em ainda outro aspecto, a invenção refere-se a artigos que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, em uma quantidade de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols; e titânio presente em uma quantidade de cerca de 3 ppm a cerca de 100 ppm átomos de titânio, com base no peso total do artigo.

[0011] Em um outro aspecto, a invenção refere-se a processos para fazer poliésteres de tereftalato de polietileno em fase em fusão, que incluem as etapas de formar uma mistura compreendendo etileno glicol, pelo menos um ácido escolhido dentre ácido tereftálico e derivados de ácido tereftálico, e um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos está presente em uma quantidade de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico na mistura compreendendo 100 % em mols; e reagir a mistura na presença de titânio para obter poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão.

[0012] Outros aspectos da invenção são como descritos e reivindicados aqui.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0013] A presente invenção pode ser entendida mais prontamente por referência à seguinte descrição detalhada da invenção, incluindo as figuras anexas, e aos exemplos providos. Deve ser entendido que esta invenção não é limitada aos processos e condições específicas descritas nos exemplos, porque processos específicos e condições de processo para processar artigos de plástico podem variar. Também deve ser entendido que a terminologia usada é para o propósito de

descrever formas de realização particulares apenas e não pretende ser limitante.

[0014] Como usado no relatório e nas reivindicações, as formas singulares "um," "uma" e "o" "a", "a" incluem referentes de plural a menos que o contexto claramente dite o contrário. Por exemplo, referência a uma "pré-forma", "recipiente" ou "garrafa" ou um "artigo" pretende incluir uma pluralidade de pré-formas, recipientes, garrafas, ou artigos.

[0015] Por "compreendendo" ou "contendo" entende-se que pelo menos o composto nomeado, elemento, partícula, etc. devem estar presentes na composição ou artigo, mas não exclui a presença de outros compostos, materiais, partículas, etc., mesmo se os outros tais compostos, material, partículas, etc. tenham a mesma função como a que é nomeada.

[0016] Também deve ser entendido que a menção de uma ou mais etapas de processo não se opõe à presença de etapas adicionais de processo antes, após, ou intervindo entre aquelas etapas expressamente identificadas, a menos que tal etapa de processo seja expressamente excluída pela reivindicação.

[0017] Expressar uma faixa inclui tanto todos os números inteiros como frações destes dentro da faixa. Expressar uma temperatura ou uma faixa de temperatura em um processo, ou de uma mistura de reação, ou de uma fusão ou aplicada a uma fusão, ou de um polímero ou polímero aplicado significa em todos os casos que as condições de reação são configuradas para a temperatura especificada ou qualquer temperatura, contínua ou intermitentemente, dentro da faixa; e que a mistura de reação, fusão, ou polímero são submetidos à temperatura específica.

[0018] Por "átomos" como usado em conjunto com um metal entende-se o átomo de metal ocupando qualquer estado de oxidação, qualquer estado morfológico, qualquer estado estrutural, e qualquer estado químico, se como adicionado a ou como presente no polímero ou composição de matéria.

[0019] Os termos "fase em fusão," "produto em fase em fusão," e "poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão," etc. são pretendidos para se referir a reações de fase em fusão e aos produtos de tais reações. Produtos em fase em fusões podem ser isolados na forma de grânulos ou aparas, ou podem ser

alimentados como uma fusão diretamente aos finalizadores de fase em fusão em extrusores e direcionados em moldes para fazer artigos moldados tais como pré-formas de garrafas (por exemplo “fusão para moldar” ou “fusão para pré-formar”). Salvo de outra forma especificado, o produto em fase em fusão pode tomar qualquer formato ou forma, incluindo grânulos amorfos, grânulos cristalizados, grânulos em estado sólido, pré-formas, lâminas, garrafas, bandeja, jarra, e assim por diante. Em um aspecto, os poliésteres de tereftalato de polietileno em fase em fusão úteis de acordo com a invenção podem ser limitados aos não tendo passado por um aumento em peso molecular no estado sólido, isto é, os tendo substancialmente todo o seu aumento em peso molecular ocorrendo enquanto na fase em fusão. Viscosidade inerente é usada pelos versados na técnica para estimar a constituição de peso molecular, de modo que estes poliésteres feitos inteiramente na fase em fusão e sem subsequente estado sólido, terão uma viscosidade inerente no momento de uso que não é substancialmente maior que a viscosidade inerente conseguida durante a polimerização em fase em fusão. Esses poliésteres podem ser descritos como ou considerados como sendo poliésteres de “apenas fase em fusão”.

[0020] O termo “fusão” no contexto de um produto em fase em fusão é um termo genérico amplo referindo-se a uma corrente passando por uma reação em qualquer ponto na fase em fusão para fazer um polímero de poliéster, e inclui a corrente em fase de esterificação mesmo que a viscosidade desta corrente não seja tipicamente significativa, e também inclui a corrente na fase de policondensação incluindo o prepolímero e fases de acabamento, entre cada fase, e até o ponto onde a fusão é solidificada. O termo “fusão” é pretendido para referir-se a um produto de poliéster não tendo sofrido um aumento em peso molecular no estado sólido, embora um produto em fase em fusão pode, é claro, opcionalmente sofrer um aumento em peso molecular no estado sólido, como evidenciado, por exemplo, por um aumento em viscosidade inerente, após não ser mais considerado como uma “fusão”.

[0021] A viscosidade intrínseca é o valor limitante em diluição infinita da viscosidade específica de um polímero. É definida pela seguinte equação:

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

Onde η_{int} = Viscosidade intrínseca

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

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

[0022] Calibração de instrumento envolve teste de réplica de um material de referência padrão e então aplicando equações matemáticas apropriadas para produzir os valores I.V. “aceitos”.

$$\text{Fator de Calibração} = \frac{\text{Ih.V. de material de referência aceito}}{\text{Média de determinações em triplicata}}$$

Ih.V. corrigido = Ih.V. calculado x Fator de Calibração

[0023] A viscosidade intrínseca (Ih.V. ou η_{int}) pode ser estimada usando a equação de Billmeyer como segue:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{Ih.V. corrigido}} - 1] + (0,75 \times \text{Ih.V. corrigido})$$

[0024] Viscosidade inerente (I.V.) é calculada da viscosidade de solução medida. As seguintes equações descreve, essas medições de viscosidade de solução:

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

onde η_{inh} = Viscosidade inerente a 25°C em 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 de amostra através de um tubo capilar

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

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

[0025] Aqui, medições de viscosidade inerente (IV) foram feitas sob as condições descritas acima (a 25°C em uma concentração de polímero de 0,50 g/ 100 mL de 60% fenol e 40% 1,1,2,2-tetracloroetano).

[0026] Coordenadas de cor L^* , a^* , e b^* são medidas em discos transparentes moldados por injeção, de acordo com o método seguinte. Um Mini-Jector modelo 55-1 é usado para moldar um disco circular que tem um diâmetro de 40 mm e uma

espessura de 2,5 mm. Antes de moldar, os grânulos são secados por pelo menos 120 minutos e não mais do que 150 minutos em um forno de convecção mecânico de ar forçado configurado a 170 °C. As configurações de Mini-Jector são as seguintes: zona de aquecedor traseiro = 275 °C; duas zonas de aquecedor frontal = 285 °C; tempo de ciclo = 32 segundos; e temporizador de injeção de 30 segundos. A cor do disco moldado de injeção transparente é medida usando um espectrofotômetro HunterLab UltraScan XE®. O espectrofotômetro HunterLab UltraScan XE® é operado usando uma fonte de luz D65 iluminante com um ângulo de observação de 10° e geometria de esfera integrante. O espectrofotômetro HunterLab UltraScan XE® é zerado, padronizado, calibrado de UV, e verificado em controle. A medição de cor é feita no modo de transição total (TTRAN). O valor L^* indica a transmissão/opacidade da amostra. O valor " a^* " indica o tom vermelho (+)/tom verde (-) da amostra. O valor " b^* " indica o tom amarelo (+)/tom azul (-) da amostra.

[0027] Alternativamente, valores de cor são medidos em grânulos de poliéster cristalizados ou polímero cristalizado moído para um pó passando em uma tela de 3 mm. Os grânulos de poliéster ou espécies de polímero que são moídos para um pó têm um grau mínimo de cristalinidade de 15%. O espectrofotômetro HunterLab UltraScan XE® é operado usando uma fonte de luz iluminante D65 com um ângulo de observação de 10° e geometria de esfera integrante. O espectrofotômetro HunterLab UltraScan XE® é zerado, padronizado, calibrado de UV, e verificado em controle. A medição de cor é feita no modo de refletância (RSIN). Os resultados são expressados na escala de cor CIE 1976 L^* , a^* , b^* (CIELAB). O valor " L^* " indica a transparência/escurecimento da amostra. O " a^* " indica o tom vermelho(+)/tom verde (-) da amostra. O " b^* " indica o tom amarelo (+)/tom azul (-) da amostra.

[0028] Em um aspecto, a invenção refere-se a composições de poliéster que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em uma quantidade de cerca de 0,1% em mols a cerca de 10 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico

no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols. Alternativamente, a quantidade de resíduos do monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos pode ser de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols, ou de cerca de 0,5 % em mols a cerca de 2,5 % em mols, em cada caso com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols.

[0029] Em outros aspectos, a quantidade de resíduos do monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos pode ser pelo menos 0,05 % em mols, ou pelo menos 0,1 % em mols, ou pelo menos 0,25 % em mols. Além disso, a quantidade de resíduos do monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos pode ser até cerca de 3 % em mols, ou até 5 % em mols, ou até 10 % em mols, em cada caso com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols.

[0030] De acordo com a invenção, o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão pode compreender, por exemplo, resíduos de ácido tereftálico, presente em uma quantidade de pelo menos 90 % em mols, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols, e resíduos de etileno glicol, presente em uma quantidade de pelo menos 90 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de diol no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols. Em formas de realização alternativas, os resíduos de ácido tereftálico podem estar presentes em uma quantidade de pelo menos 92 % em mols, ou pelo menos 95 % em mols, em cada caso com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols, e os resíduos de etileno glicol pode ser presente em uma quantidade de pelo menos 92 % em mols, ou pelo menos 95 % em mols, em cada caso com base em uma quantidade total de resíduos de diol no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols.

[0031] Os poliésteres de tereftalato de polietileno em fase em fusão úteis de

acordo com a invenção incluem um ou mais monômeros tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, por exemplo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; dimetil 2,6-naftalenodicarboxilato; ácido 9-antracenocarboxílico; ácido 2,6-antracenodicarboxílico; dimetil-2,6-antracenodicarboxilato; ácido 1,5-antracenodicarboxílico; dimetil-1,5-antracenodicarboxilato; ácido 1,8-antracenodicarboxílico; ou dimetil-1,8-antracenodicarboxilato. Assim, em um aspecto a invenção refere-se a composições de poliéster nas quais o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos compreende ácido 2,6-naftalenodicarboxílico presente em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols. Alternativamente, o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de cerca de 0,5 % em mols a cerca de 2,5 % em mols, ou as descritas em algum lugar aqui com relação ao um ou mais monômeros tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos.

[0032] As composições de poliéster da invenção ainda compreendem titânio.

[0033] As composições de poliéster da invenção podem ainda compreender resíduos de ácido fosfórico.

[0034] Em alguns aspectos da invenção, as composições de poliéster podem não compreender outros metais tendo efeito catalítico, e podem, por exemplo, não compreender antimônio, ou germânio. Tais composições e os poliésteres nas mesmas podem portanto ser preparadas na ausência de antimônio, ou germânio, ou ambos.

[0035] O titânio das composições de poliéster pode ser provido em uma variedade de formas, como descrito em alguma parte no presente, e pode ser provido em várias quantidades, por exemplo em uma quantidade de cerca de 1 ppm a cerca de 150 ppm átomos de titânio, ou de cerca de 3 ppm a cerca de 100 ppm átomos de titânio, ou de 5 ppm a 60 ppm átomos de titânio, em cada caso com base no peso total da composição de poliéster.

[0036] Em outro aspecto, o titânio pode estar presente em uma quantidade de cerca de 5 ppm a cerca de 40 ppm átomos de titânio, com base no peso total da composição de poliéster.

[0037] Em ainda outro aspecto, as composições de poliéster da invenção podem ainda compreender fósforo, presente em uma quantidade de cerca de 10 ppm a cerca de 300 ppm átomos de fósforo, ou de 12 ppm a 250 ppm, ou de 15 ppm a 200 ppm, em cada caso com base no peso total da composição de poliéster. Alternativamente, a quantidade de fósforo presente pode ser definida como uma razão molar de fósforo para titânio, e pode estar na faixa, por exemplo, de cerca de 0,25 mols de fósforo por mol de titânio a cerca de 3 mols de fósforo por mol de titânio.

[0038] O fósforo pode ser provido como um composto de fósforo contendo um ou mais átomos de fósforo, e especialmente triésteres de fosfato, compostos de fósforo acídicos ou seus derivados de éster, e sais de amina de compostos contendo fósforo acídico.

[0039] Exemplos específicos de composto de fósforos incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfônicos, ácidos alquilfosfônicos, derivados de ácido fosfônico, e cada de seus sais acídicos e ésteres acídicos e derivados, incluindo ésteres de fosfato acídico tal como mono- e di- ésteres de fosfato e ésteres de fosfato não acídico (por exemplo tri-ésteres de fosfato) tais como trimetil fosfato, trietil fosfato, tributil fosfato, tributoxietil fosfato, tri(2- etilhexil) fosfato, tri-ésteres de fosfato oligoméricos, trioctil fosfato, trifenil fosfato, tritolil fosfato, (tris)etileno glicol fosfato, trietil fosfonoacetato, dimetil metil fosfonato, tetraisopropil metilenodifosfonato, mono-, di-, e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etilhexanol, ou misturas de cada.

[0040] Em outro aspecto, os poliésteres de tereftalato de polietileno em fase em fusão da invenção podem ter um I.V., obtido a partir de uma reação de polimerização de fase em fusão, de pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,75 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g, ou como descrito em alguma parte no presente. Estes poliésteres podem em seguida passar por um outro aumento em peso molecular no estado sólido, como evidenciado por um aumento em viscosidade inerente, ou alternativamente, pode ter substancialmente todo de seu aumento em peso molecular ocorrer enquanto na fase em fusão. Deste modo,

os poliésteres de tereftalato de polietileno em fase em fusão da invenção pode ter uma I.V. conseguida durante polimerização de fase em fusão de pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,75 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g, ou como descrito em alguma parte no presente. A viscosidade inerente pode em seguida diminuir devido a subsequente processamento, especialmente se em temperaturas elevadas, tal que uma maior viscosidade inerente pode ser desejada a fim de contar para essa subsequente perda em peso molecular.

[0041] Em outro aspecto, composições de poliéster são providas que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, em uma quantidade de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols; e titânio, presente em uma quantidade de cerca de 5 ppm a cerca de 60 ppm átomos de titânio, com base no peso total da composição de poliéster.

[0042] Em ainda outro aspecto, artigos são providos que incluem um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, em uma quantidade de cerca de 0,1 % em mols a cerca de 3 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols; e titânio presente em uma quantidade de cerca de 5 ppm a cerca de 60 ppm de átomos de titânio, com base no peso total do artigo. Esses artigos podem ser, por exemplo, na forma de a garrafa, uma pré-forma, uma jarra, ou uma bandeja.

[0043] Em ainda outro aspecto, a invenção refere-se a processos para fabricar um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão, que incluem as etapas de formar uma mistura compreendendo etileno glicol, pelo menos um ácido escolhido dentre ácido tereftálico e derivados de ácido tereftálico, e um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos está presente em uma quantidade de cerca de 0,1

% em mols a cerca de 3 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico na mistura compreendendo 100 % em mols; e reagir a mistura na presença de titânio para obter poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão. Alternativamente, o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos pode ser presente em uma quantidade de cerca de 0,5 % em mols a cerca de 2,5 % em mols.

[0044] Em outro aspecto, a mistura pode compreender ácido tereftálico, presente em uma quantidade de pelo menos 90 % em mols, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico na mistura compreendendo 100 % em mols, e o etileno glicol pode estar presente na mistura em uma quantidade de pelo menos 90 % em mols, com base em uma quantidade total de dióis na mistura compreendendo 100 % em mols.

[0045] Em ainda outro aspecto o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos providos para a mistura pode incluir um ou mais de: ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; dimetil 2,6-naftalenodicarboxilato; ácido 9-antracenocarboxílico; ácido 2,6-antracenodicarboxílico; dimetil-2,6-antracenodicarboxilato; ácido 1,5-antracenodicarboxílico; dimetil-1,5-antracenodicarboxilato; ácido 1,8-antracenodicarboxílico; ou dimetil-1,8-antracenodicarboxilato, e pode ser especialmente, por exemplo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, presente na mistura em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 0,5 % em mols a cerca de 2,5 % em mols.

[0046] Em ainda outro aspecto, o titânio pode estar presente na mistura de reação em uma quantidade de cerca de 1 ppm a cerca de 200 ppm átomos de titânio, ou de 1 ppm a 150 ppm átomos de titânio, ou de 5 ppm a 60 ppm átomos de titânio, em cada caso com base no peso total do poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido.

[0047] Em ainda outro aspecto, o titânio pode ser provido para a mistura em uma quantidade de cerca de 5 ppm a cerca de 60 ppm átomos de titânio, com base no peso total do poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido.

[0048] Em ainda outro aspecto, os processos da invenção incluem a outra etapa

de adicionar fósforo ao poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido, em uma quantidade de cerca de 10 ppm a cerca de 300 ppm fósforo, com base no peso total do poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido, ou como descrito em alguma parte no presente.

[0049] Em um outro aspecto, o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido pode ter uma I.V. de pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g, ou como ainda descrito aqui. Em ainda outro aspecto, os processos da invenção pode excluir uma polimerização em etapa de estado sólido, e deste modo pode opcionalmente excluir composições tendo tido um significativo aumento em peso molecular no estado sólido. Nesse aspecto, a I.V. pode ser conseguida completamente na fase em fusão.

[0050] Inesperadamente os requerentes descobriram que em processos de fase em fusão para fazer poliésteres de tereftalato de polietileno, se homopolímeros ou copolímeros, e especialmente os realizados na ausência de antimônio, por exemplo, incluindo titânio como um catalisador, ou alumínio e um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso como descrito e reivindicado em um pedido co-pendente com o presente, a inclusão de um comonômero contendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, tal como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, significativamente melhora a estabilidade termo-oxidativa dessas resinas de PET. Especialmente, é observada menor perda de peso molecular durante secagem em ar.

[0051] Verificou-se que composições feitas usando um sistema catalisador livre de antimônio são termo-oxidativamente instáveis em secadores comuns em temperaturas rotineiramente empregadas. Essa instabilidade leva os polímeros a perderem peso molecular e desenvolver cor quando secados em temperaturas necessárias para assegurar processamento confiável e fabricação de pré-forma livre de defeitos. Como mostrado nos exemplos, a inclusão de comonômeros com dois ou mais anéis aromáticos fundidos significativamente diminui a quantidade de perda de peso molecular durante secagem simulada.

[0052] Os requerentes verificaram que a incorporação de pelo menos uma fonte de titânio, e um comonômero com dois ou mais anéis aromáticos fundidos na

estrutura dorsal do comonômero, em um processo em fase em fusão para produzir poliésteres de tereftalato de polietileno, resulta em um produto de poliéster tendo estabilidade termo-oxidativa melhorada. Exemplos de comonômeros aceitáveis incluem ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, dimetil 2,6-naftalenodicarboxilato, ácido 9-antracenocarboxílico, ácido 2,6-antracenodicarboxílico, dimetil-2,6-antracenodicarboxilato, ácido 1,5-antracenodicarboxílico, dimetil-1,5-antracenodicarboxilato, ácido 1,8-antracenodicarboxílico, dimetil-1,8-antracenodicarboxilato, e derivados similares de antraceno, naftaleno, fenantreno, e pireno.

[0053] As composições de poliéster de acordo com a invenção permitem secagem em temperaturas de secagem padrão, enquanto mantendo peso molecular satisfatório.

[0054] Os poliésteres de tereftalato de polietileno em fase em fusão da invenção incluem pelo menos um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão. Em uma forma de realização, o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão é virgem (por exemplo, não reciclado) poliéster de poli(tereftalato de etileno). Em uma forma de realização, o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão não compreende qualquer tereftalato de polietileno reciclado pós-consumo. Em uma forma de realização, o pelo menos um poliéster de poli(tereftalato de etileno) não compreende qualquer tereftalato de polietileno reciclado pré-consumo.

[0055] Em um aspecto, o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreende:

(a) resíduos de pelo menos um componente de ácido carboxílico em que pelo menos 90 % em mols de os resíduos são resíduos de ácido tereftálico com base em 100 % em mols de os resíduos de pelo menos um ácido carboxílico, e

(b) resíduos de pelo menos um componente de hidroxila em que pelo menos 90 % em mols de os resíduos são resíduos de etileno glicol, baseado em 100 % em mols de os resíduos de pelo menos um componente de hidroxila. Em uma forma de realização, o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão ainda compreende até 10 % em mols de resíduos escolhidos de resíduos de ácido

isoftálico, resíduos de dietileno glicol, resíduos de 1,4-ciclo hexanodiol (CHDM), e resíduos de derivados destes. Faixas exemplares não limitantes para resíduos de ácido isoftálico são 0,5-5,0 % em mols relativos ao componente de diácido total, para resíduos de dietileno glicol são 0,5-4,0 % em peso com base no peso do polímero, e para resíduos CHDM são 0,5-4,0 % em mols relativos a componentes de glicol. Em uma forma de realização, as composições de poliéster ainda compreendem resíduos de ácido fosfórico.

[0056] Em um aspecto, as composições de poliéster compreendem titânio. Em outro aspecto, a quantidade de titânio pode ser de 3 ppm a 100 ppm, com base no peso total da composição de poliéster.

[0057] O titânio útil nas composições e processos da invenção pode ser provido em uma variedade de formas e quantidades. Por exemplo, o titânio estará tipicamente presente como um resíduo de titânio, isto é, uma porção restando em uma fusão do polímero em adição de átomos de titânio ao processo em fase em fusão para fazer o polímero de poliéster, e o estado de oxidação, estado morfológico, estado estrutural, ou estado químico do composto de titânio como adicionado ou do resíduo presente nas composições não é limitado. O resíduo de titânio pode estar na mesma forma como o composto de titânio adicionado à reação de fase em fusão, mas tipicamente será alterado uma vez que titânio participa em acelerar a taxa de policondensação.

[0058] Pelo termo "átomos de titânio" ou "titânio" é entendida a presença de titânio no polímero de poliéster detectado através de qualquer técnica analítica adequada indiferente do estado de oxidação do titânio. Métodos de detecção adequados para a presença de titânio incluem espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A concentração de titânio é reportada como as partes por milhão de átomos de metal com base no peso das composições de polímero. O termo "metal" não implica um estado particular de oxidação.

[0059] Titânio pode ser adicionado aos processos da invenção como um composto ou como um metal, enquanto o titânio é ultimamente ativo como um catalisador na fase de policondensação. Óxidos de titânio não são incluídos dentro

do significado de compostos de titânio ou metal porque eles são insolúveis e têm pequena, se qualquer, atividade catalítica na fusão do polímero. É desejável selecionar composto de titânio que pode ser dissolvido em um diluente ou um veículo que isto é volátil e/ou reativo com os ingredientes formando poliéster. Compostos de titânio podem também ser adicionados como pastas fluidas ou suspensões em um líquido isto é volátil e/ou reativo com os ingredientes formando poliéster. Um modo de adição de compostos de titânio é adição a um tanque de mistura de catalisador, que é parte do processo de poliéster em fase em equipamento de fusão. O tanque de mistura de catalisador também pode conter um solvente apropriado, por exemplo, etileno glicol.

[0060] Exemplos adequados de compostos de titânio incluem tetraisopropóxido de titânio, (IV) etóxido de titânio, tri-isopropiltitanato de acetila, (IV) 2-etilhexanoato de titânio, (IV) 2-etilhexóxido de titânio, (IV) n-propóxido de titânio, (IV) n-butóxido de titânio, e (IV) t-butóxido de titânio. Uma ampla variedade de alcóxidos de titânio são apropriados para uso de acordo com a invenção, incluindo os correspondendo à forma geral $Ti(OR)_4$, e $Ti(OR)_x(OR')_y$, em que R e R' são espécies alcóxi derivadas de alcoóis como etila, propila, isopropila, butila, t-butila, e semelhantes, e em que $x=1$ a 4, $y=0$ a 2.

[0061] A quantidade de titânio presente de acordo com a invenção pode ser pelo menos 1 ppm, ou pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 8 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm, e até cerca de 150 ppm, ou até cerca de 100 ppm, ou até cerca de 75 ppm, ou até cerca de 60 ppm átomos de titânio, com base no peso total da composição de poliéster, ou com base no peso total da mistura de reação, como o caso pode ser.

[0062] Esta invenção pode ser ainda ilustrada pelos seguintes exemplos, embora seja entendido que estes exemplos são incluídos meramente para propósitos de ilustração e não são pretendidos para limitar o escopo da invenção salvo de outra forma especialmente indicada.

EXEMPLOS

Exemplos 1-7

[0063] Síntese de oligômero: Oligômeros de tereftalato de polietileno foram preparados a partir de ácido tereftálico e etileno glicol virgem, e em alguns casos com em várias quantidades de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico adquirido a partir de Aldrich Chemical Company (Part # 301353 , [1141-38-4]), ou com ácido isoftálico ou ciclo hexano dimetanol como descrito abaixo. Uma mistura aquosa de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) em água foi carregada para cada lote para reduzir uma quantidade de dietileno glicol formada durante a reação de esterificação. O TMAH foi adquirido a partir de Aldrich Chemical Company (part # 328251, [75-59-2]) e diluído 1 parte em 10 partes de água destilada antes de uso. Em cada caso, todas as matérias-primas foram misturadas junto em um béquer polietileno de 2 litros e então carregadas em um reator Parr de pressão elevada. Um oligômero de controle contendo dois % em mols de modificação de isoftalato foi também preparado a partir de material de partida isoftálico do BP-Amoco. Outro oligômero de controle foi preparado contendo material de partida de ciclo hexano dimetanol Eastman.

[0064] Uma carga de reagente típica para o reator de esterificação é mostrada na tabela abaixo. A “como relação molar carregada” foi 1,6 mols de glicol a 1,0 mols de ácidos totais e o rendimento esperado de água foi 144 gramas. Nenhum catalisador estava presente durante a etapa de esterificação.

Tabela 1

Reagente	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 6	Exemplo 7
Ácido tereftálico	664,64g [4,00 mols]	661,35g [3,98 mols]	651,40g [3,92 mols]	654,65g [4,00 mols]	651,38g [3,92 mols]	611g 3,68 mols]
Etileno glicol	397,28g [6,40 mols]	397,25g [6,40 mols]	397,28g [6,40 mols]	397,28g [6,40 mols]	397,32g 6,40 mols]	397,28g 6,40 mols]
ácido 2,6- naftalento	0	4,32g [0,02	8,71g [0,04	12,96g [0,06	17,20g [0,08	69,6g 0,32

dicarboxílico		mols]	mols]	mols]	mols]	mols]
solução TMAH – H ₂ O	0,5g	0,5g	0,4g	0,7g	0,7g	0,5g

[0065] O reator usado para efetuar a esterificação teve um volume de 2 litros e foi ajustado com uma coluna aquecida, recheada, para reação de separação de subproduto e remoção. A coluna recheada foi conectada a um condensador resfriado por água que foi, por sua vez, conectado para um regulador de pressão e fonte de nitrogênio interna. O fluxo de nitrogênio no sistema foi controlado por esse regulador. O volume de nitrogênio a ser 'misturado' no sistema foi determinado com base na saída de um transdutor de pressão localizado no cabeçote do reator. A produção de vapor de reação, que foi resfriado na seção do condensador, foi coletada e sua massa foi continuamente medida para estimar a extensão de reação. A unidade tinha um agitador estilo “hélice” para prover agitação.

[0066] As condições de reação foram controladas e monitoradas usando um sistema de aquisição e controle de dados distribuídos Camile®. Os parâmetros de reação alvo foram como exibidos em Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Está gio	Duração (minutos)	Temperatura Reator (° C)	Pressão manométrica do reator (kg/cm ²)	Taxa de agitação (rpm eixo)	Temperat ura Coluna (° C)
1	5	25	2,8	180	25
2	60	245	2,8	180	25
3	5	245	2,8	180	150
4	200	245	2,8	180	150
5	25	245	0	0	25
6	1	25	0	0	0

[0067] Após conclusão da sequência de reação, o produto foi removido do reator Parr através de uma válvula de selo ajustada para a seção de fundo do reator. Uma porção pequena da mistura de reação foi coletada em uma panela de alumínio de diâmetro de 7,62 cm, profundidade de 1,27 cm para avaliação de cor. O oligômero restante foi drenado em uma panela de aço inoxidável e deixado solidificar antes de ser imerso em nitrogênio líquido. O oligômero gelado foi pulverizado usando um martelo para produzir um pó grosseiro adequado para polimerização.

[0068] O produto oligômero foi analisado por RMN de prótons para determinar composição, razão molar de EG para ácidos totais, grau de polimerização, e teor de dietileno glicol. Cor foi medida no disco resfriado de oligômero coletado na panela de alumínio como descrito acima. A medição foi feita usando um instrumento Hunter Ultrascan XE.

[0069] Síntese de Polímero (Exemplos 1-7): Amostras do oligômero granular de cada ciclo Parr foram carregadas para uma série de frascos de fundo redondo de parede pesada de 500-ml para polimerização. Titânio foi introduzido no oligômero como uma solução de isopropóxido de titânio em n-butanol (Aldrich 377996). A adição desta mistura de catalisador foi feita usando uma seringa.

[0070] Um agitador de aço inoxidável (pá de 5,08 cm de diâmetro) foi em seguida inserido no frasco e então cada frasco foi ajustado com um cabeçote de adaptador de polímero. Esse cabeçote incluiu uma torneira de regulação para fixação de uma linha de purga de nitrogênio, uma porta de septo para injeção de aditivos, uma seção tubular de furo liso para o eixo de agitação e duas juntas macho 24/40 afiladas padrões; uma para inserção no encaixe fêmea do frasco e a segunda, que é orientada em um ângulo de 45° para a primeira, foi conectada a uma seção de tubagem de vidro terminando em um sistema condensador à vácuo. Uma bucha tubular de Teflon foi inserida na seção de furo liso do adaptador. O eixo de agitação de aço inoxidável foi passado através do diâmetro interno dessa bucha e uma seção de mangueira de borracha foi ajustada em volta do eixo de agitação e sobre o diâmetro exterior da tubagem de vidro. Esta montagem provê um baixo atrito, vedação estanque a vácuo entre o eixo de agitação e o cabeçote de adaptador do

frasco de reação. O aparelho montado foi fixado em uma “sonda” de polimerização, e o eixo de agitação conectado a um motor de agitação de 1/8 cavalo-vapor. A sonda de polimerização incluiu um banho de metal fundido que poderia ser elevado para prover entrada de calor ao frasco. O motor de agitação poderia também ser elevado ou abaixado para assegurar que a lâmina do agitador fosse completamente imersa no oligômero/polímero moldado à medida que a reação fosse efetuada.

[0071] Condições de polimerização de fase em fusão típicas de reação são como exibidas em Tabela 3. Como com a reação de sequência de esterificação, parâmetros foram monitorados e controlados usando um sistema Camile®.

Tabela 3

Número do estágio	Duração (minutos)	Temperatura (° C)	Pressão do sistema (mm Hg)	Taxa de agitação (rpm eixo)
1	0,1	275	760	0
2	10	275	760	150
3	2	275	140	300
4	1	275	141	300
5	10	275	51	300
6	5	275	51	300
7	2	275	140	300
8	2	275	140	300
9	2	275	4,5	300
10	20	275	4,5	300
11	10	275	0,5	30
12	180	275	0,5	30
13	0,1	275	0,5	30
14	1	275	600	30
15	1	275	600	30
16	1	275	600	30

17	1	275	600	0
----	---	-----	-----	---

[0072] No final do estágio 13, mostrado na tabela acima, uma solução de ácido fosfórico (Aldrich Chemical Co. part. 42289, [7664-38-2]) em éter dietílico de dietileno glicol (diglima, Aldrich Chemical Co. par 281662, [111-96-6]) foi injetada na massa de polímero usando uma seringa de vidro equipada com uma agulha de aço inoxidável. Na carga de titânio de 7 partes por milhão, a carga alvo de fósforo foi 9 partes por milhão e na carga de titânio de 20 ppm, o nível alvo de fósforo foi 26 partes por milhão.

[0073] No final da sequência de reação o banho de metal foi abaixado e a massa de polímero foi deixada resfriar. Após dez a quinze minutos o polímero solidificou e o banho de calor foi elevado para fundir novamente o polímero e deixar o mesmo ser puxado solto das paredes do frasco. Após resfriar durante quinze minutos adicionais o frasco foi quebrado e a massa de polímero sólido foi imersa em nitrogênio líquido. A massa de polímero gelado foi removida a partir de uma haste de agitação usando um carneiro hidráulico com um acessório de formão. As “massas” coletadas de polímero foram resfriadas novamente em nitrogênio líquido e finalmente trituradas em um moinho Wiley. O moinho foi ajustado com uma peneira tendo furos de 3 mm de diâmetro. O polímero triturado grosseiramente resultante foi coletado e submetido a vários testes analíticos.

[0074] Teste de estabilidade termo-oxidativa (TOS): Exemplos 1-7 foram avaliados para estabilidade termo-oxidativa passando ar seco e quente através das partículas de PET em 0,3398 metros cúbicos padrões por hora e 192°C. O aparelho de laboratório consistiu de uma frita de filtro encamisada com vidro com a amostra colocada acima da frita. Ar seco foi empurrado na amostra de abaixo após passar através de uma bobina de vidro e ser aquecido por contato indireto com 1-octanol de refluxo. Temperatura de amostra foi medida por um termopar colocado diretamente na amostra. Amostras foram removidas a $t = 1, 2, 4, 6, 8,$ e 24 horas e analisadas para viscosidade inerente como já descrito acima.

Tabela 4. Teste TOS de amostras 1-11

Ex. #	Descrição composicional (como carregado para o reator de esterificação)	Nível de Titânio (ppm)	I.V. após aquecimento em corrente de ar durante							I.V. mudança acima de 24 horas
			0 horas	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	24 horas	
1	98 % em mols tereftalato, 2 % em mols isofталato, 100 % em mols etileno glicol	7	0,796	0,613	0,542	0,501	0,467	0,416	0,336	-0,460
2	99,5 % em mols tereftalato, 0,5 % em mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol	7	0,782	0,759	0,749	0,735	0,716	0,708	0,646	-0,136
3	99 % em mols tereftalato, 1 % em mols naftalato, 100 % etileno glicol	7	0,776	0,763	0,756	0,750	0,745	0,734	0,697	-0,079
4	98,5% tereftalato, 1,5 % em	7	0,725	0,721	0,726	0,734	0,747	0,765	0,778	+0,050

Ex. #	Descrição composicional (como carregado para o reator de esterificação)	Nível de Titânio (ppm)	I.V. após aquecimento em corrente de ar durante							I.V. mudança acima de 24 horas
			0 horas	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	24 horas	
	mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol									
5	98 % em mols tereftalato, 2 % em mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol	7	0,788	0,783	0,779	0,787	0,785	0,798	0,810	+0,022
6	92 % em mols tereftalato, 8 % em mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol	7	0,656			0,721	0,766		0,877	+0,221
7	98 % em mols tereftalato, 2 % em mols isofталato, 100 % em mols etileno glicol	20	0,684	0,548	0,513	0,483	0,452	0,419	0,354	-0,330
8	99,5 % em	20	0,694	0,667	0,644	0,623	0,615	0,607	0,599	-0,095

Ex. #	Descrição composicional (como carregado para o reator de esterificação)	Nível de Titânio (ppm)	I.V. após aquecimento em corrente de ar durante							I.V. mudança acima de 24 horas
			0 horas	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	24 horas	
	mols tereftalato, 0,5 % em mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol									
9	98,5% tereftalato, 1,5 % em mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol	20	0,781	0,749	0,739	0,732	0,734	0,734	0,729	-0,052
10	98 % em mols tereftalato, 2 % em mols naftalato, 100 % em mols etileno glicol	20	0,693	0,690	0,689	0,725	0,733	0,682	0,691	-0,002
11	92 % em mols tereftalato, 8 % em mols	20	0,737	0,739	0,744	0,748	0,757	0,760	0,788	+0,051

	Descrição		I.V. após aquecimento em corrente de ar durante							
Ex. #	composicional (como carregado para o reator de esterificação)	Nível de Titânio (ppm)	0 horas	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	24 horas	I.V. mudança acima de 24 horas
	naftalato, 100 % em mols etileno glicol									

[0075] Os resultados na Tabela 4 mostram que a inclusão de porção de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico em PET catalisado com titânio substancialmente aumentou a estabilidade termo-oxidativa da resina. Especificamente, menor perda de peso molecular e assim menor quebra de IV, é observada contra os controles sem modificação com 2,6-naftalenodicarboxilato.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliéster caracterizada pelo fato de compreender:

um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tendo incorporado no mesmo resíduos de um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em uma quantidade de 0,5% em mols a 2,5 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão compreendendo 100 % em mols; e

titânio, em que o titânio está presente em uma quantidade de 3ppm a 100ppm átomos de titânio, com base no peso total da composição de poliéster.

2. Composição de poliéster, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos compreende um ou mais de: ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; dimetil 2,6-naftalenodicarboxilato; ácido 9-antracenocarboxílico; ácido 2,6-antracenodicarboxílico; dimetil-2,6-antracenodicarboxilato; ácido 1,5-antracenodicarboxílico; dimetil-1,5-antracenodicarboxilato; ácido 1,8-antracenodicarboxílico; ou dimetil-1,8-antracenodicarboxilato.

3. Composição de poliéster, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos compreende ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, presente em uma quantidade de 0,5 % em mols a 2,5 % em mols.

4. Composição de poliéster, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de poliéster ainda compreende resíduos de ácido fosfórico.

5. Composição de poliéster, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de poliéster ainda compreende átomos de fósforo presentes em uma quantidade de 5 ppm a 300 ppm.

6. Composição de poliéster, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão tem um I.V., obtido a partir de uma reação de polimerização de fase em fusão, de pelo menos 0,72 dL/g.

7. Processo para produzir um poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão, caracterizado pelo fato de compreender:

formar uma mistura compreendendo etileno glicol, pelo menos um ácido escolhido dentre ácido tereftálico e derivados de ácido tereftálico, e um monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos está presente em uma quantidade de 0,5 % em mols a 2,5 % em mols, com base em uma quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico na mistura compreendendo 100 % em mols; e

reagir a mistura na presença de titânio para obter poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão, em que a mistura não compreende antimônio, em que o titânio está presente em uma quantidade de 1ppm a 150ppm átomos de titânio, com base no peso total do poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que:

a mistura compreende ácido tereftálico, presente em uma quantidade de pelo menos 90 % em mols, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico na mistura compreendendo 100 % em mols, e

o etileno glicol está presente na mistura em uma quantidade de pelo menos 90 % em mols, com base em uma quantidade total de dióis na mistura compreendendo 100 % em mols.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos compreende um ou mais de: ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; dimetil 2,6-naftalenodicarboxilato; ácido 9-antracenocarboxílico; ácido 2,6-antracenodicarboxílico; dimetil-2,6-antracenodicarboxilato; ácido 1,5-antracenodicarboxílico; dimetil-1,5-antracenodicarboxilato; ácido 1,8-antracenodicarboxílico; ou dimetil-1,8-antracenodicarboxilato.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o monômero tendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos compreende ácido

2,6-naftalenodicarboxílico, presente em uma quantidade de 0,5 % em mols a 2,5 % em mols.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a mistura não compreende germânio.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de compreender uma outra etapa de:

adicionar fósforo ao poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido, em uma quantidade de 5 ppm a 300 ppm fósforo, com base no peso total do poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o poliéster de poli(tereftalato de etileno) em fase em fusão obtido tem um I.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido na fase em fusão.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o processo não compreende polimerização em estado sólido.