

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

(21) **PI0806626-4 A2**

(22) Data de Depósito: 16/01/2008
(43) Data da Publicação: 13/09/2011
(RPI 2123)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/00
C08K 5/49

(54) **Título:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM POLÍMERO DE POLIÉSTER, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, PRÉ-FORMA DE GARRAFA

(30) **Prioridade Unionista:** 02/02/2007 US 11/701794

(73) **Titular(es):** Eastman Chemical Company

(72) **Inventor(es):** Mary Therese Jernigan

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2008000560 de 16/01/2008

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/097417 de 14/08/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM POLÍMERO DE POLIÉSTER, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, PRÉ-FORMA DE GARRAFA. Polímero de poliéster compreendendo unidades de arilato de alquilenos, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de 0,72 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 microequivalentes por grama, uma taxa de geração de AA menor do que 20 ppm são preparados através da adição de um desativador de catalisador ou por último na policondensação ou quando da re-fusão de um polímero de poliéster sólido.



“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM POLÍMERO DE POLIÉSTER, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, PRÉ-FORMA DE GARRAFA”

1. Campo da invenção

5 A presente invenção se refere a um polímero de poliéster, um processo para a produção de um polímero de poliéster, uma partícula de polímero de poliéster sólido, e um produto moldado do mesmo. Mais particularmente, a presente invenção se refere a um polímero de poliéster compreendendo unidades de arilato de alquilenos e o referido polímero tendo
10 uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g, uma concentração de grupos terminais vinílicos (“VEG”) de pelo menos 0,8 microequivalentes por grama, uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm, e um processo para a produção de tal polímero de poliéster, uma partícula sólida de tal polímero de poliéster, e um produto moldado fabricado a partir de tal
15 polímero de poliéster.

2. Fundamentos da Invenção

Polímeros de poliéster e especialmente polímero de tereftalato de polietileno são amplamente usados para várias aplicações, tais como, folhas, quadros, garrafas moldadas a sopro por extrusão, laminados
20 extrusados, recipientes, e garrafas para bebidas. As características físicas que tornam os polímeros de poliéster e partículas de polímeros de poliéster tais como tereftalato de etileno (PET) desejáveis para aplicações em embalagens inclui resistência ao impacto, moldabilidade, clareza, transparência, e pouca cor. Entretanto, dependendo da aplicação específica, existem outras
25 características e propriedades que são desejáveis especialmente para artigos moldados a sopro por estiramento tais como CSD e garrafas de água.

Por exemplo, uma característica normalmente desejada das fusões de polímero de poliéster e partículas sólidas (por exemplo, grânulos) derivadas das mesmas é um peso molecular relativamente elevado,

geralmente expresso como viscosidade inerente (“ lhV ”) ou viscosidade intrínseca (“ $It.V$ ”). Para alcançar valores elevados de viscosidade intrínseca, uma técnica conhecida é empregar polimerização em sólidos (isto é, “tratamento em estado sólido”). No geral, tratamento em estado sólido é um processo através do qual o peso molecular médio dos sólidos do polímero de poliéster é aumentado. Um nível determinado mínimo de cristalização é um pré-requisito para o tratamento em estado sólido por que de outra forma as partículas sólidas iriam se grudar uma nas outras nas temperaturas do tratamento do estado sólido. Durante o tratamento em estado sólido, a cristalização continua tanto em termos de aumento da percentagem de cristalinidade e aumento da perfeição dos cristais, que se manifestam eles mesmos como um aumento do ponto de fusão. Por exemplo, grânulos de PET parcialmente cristalizados podem ser submetidos a temperaturas perto, mas, abaixo da temperatura de fusão cristalina por até 12 horas em um leito fluidizado permitindo que os grânulos de PET aumentem sua viscosidade intrínseca enquanto a cristalinidade do PET aumenta também. Um fluxo de gás inerte ou vácuo pode ser usado para remover compostos que são voláteis em temperaturas no tratamento em estado sólido incluindo o acetaldeído presente nas partículas de poliéster sólido. Embora seja desejável eliminar o tratamento em estado sólido, a ausência do tratamento em estado sólido torna a remoção de acetaldeído problemática. A situação é mais complicada pela presença de precursores de acetaldeído que podem gerar mais tarde acetaldeído quando as partículas de poliéster são fundidas (por exemplo, durante a moldagem por injeção das pré-formas de garrafas de PET). Durante o tratamento em estado sólido, existe alguma reação dos precursores de AA, tais como VEG com grupos terminais hidroxietila (HEG) ou água, para liberar AA, que pode ser parcialmente varrido pelo gás inerte ou vácuo. Sem o tratamento em estado sólido, os precursores de acetaldeído podem permanecer na concentração presente depois da policondensação da fase em fusão. Além

disso, quando o tratamento em estado sólido é planejado, os precursores de AA estão frequentemente presentes em quantidades menores devido ao tempo de residência curto na fase em fusão.

Outra característica normalmente desejada é uma baixa
5 concentração de acetaldeído (“AA”). Acetaldeído tem um sabor perceptível e pode ser altamente indesejável em aplicações de recipientes de bebidas. Duas categorias de AA são de interesse conhecido. O primeiro é o AA livre ou residual contido nos grânulos de poliéster ou partículas de poliésteres usados como material cru na moldagem por injeção ou moldagem a sopro por
10 extrusão. Um segundo tipo de AA é uma pré-forma de AA ou o AA gerado quando grânulos de PET são processados em fusão para fabricar pré-formas de garrafas. Precursores de AA nas partículas de poliéster sólido, compostos químicos ou grupos funcionais químicos que podem reagir quando da fusão do poliéster, podem produzir níveis inaceitáveis de AA nas pré-formas. Além
15 disso, novos precursores de AA são formados quando o polímero de poliéster é mantido no estado fundido, como no caso de um processo de moldagem por injeção para fabricar pré-formas de garrafas. Quando pré-formas são sopradas em garrafas, níveis inaceitavelmente elevados de AA são aqueles que impactam adversamente no sabor da bebida contida nestas garrafas. Bebidas
20 relativamente sem gosto, tal como água são particularmente negativamente impactadas pelo sabor do AA. Muitas aplicações para garrafas de água exigem níveis menores da pré-forma de AA do que aplicações para garrafas de refrigerantes gasosos (“CSD”). Conversores que levam as partículas de poliéster e fabricam pré-formas de garrafas gostariam de ter uma resina que
25 pudesse ser usada para fabricar pré-formas para ambas, aplicações em água e CSD. Isto iria simplificar o processo de manipulação dos materiais no conversor permitindo uma alimentação para o silo ou um tipo de alimentação para o silo, uma área de armazenamento do produto ou um tipo de área de armazenamento do produto etc... A maioria das resinas vendidas nos

mercados de garrafa de água tem uma viscosidade intrínseca menor do que aquelas resinas vendidas nos mercados de CDS. Uma resina de uso duplo poderia ter uma viscosidade intrínseca elevada o suficiente para aplicações em CSD e uma taxa de geração de AA baixa o suficiente para aplicações em garrafas de água.

Existem diversos métodos através dos quais se observa o problema de níveis elevados de AA residual nas partículas de poliéster sólido e/ou taxas elevadas de geração de AA quando da fusão. Por exemplo, o pedido co-pendente 11/229.367, preenchido em 16 de setembro de 2005, descreve um processo para a produção de um polímero de poliéster, mais especificamente um processo para a produção de polímeros PET, em que a adição de vários tipos de sais de amina de ácidos contendo fósforo para o poliéster em fusão catalisado com titânio com uma viscosidade intrínseca relativamente elevada pode produzir polímeros de poliéster com taxas baixas de geração de AA e baixo AA residual. Alternativamente ou além de outros métodos, conversores podem adicionar removedores de AA para resinas CSD para obter uma pré-forma aceitável de AA para o mercado de água. Removedores de AA adicionam um custo significativo para o recipiente e frequentemente impactam negativamente a cor do recipiente ou tornando-o mais amarelo ou mais escuro como quando comparado com um recipiente análogo sem a adição de removedor de AA. Quando certos removedores de AA são usados, o nível de manchas pretas presentes nas partículas de poliéster sólido e/ou na parte moldada pode aumentar também, o que resulta em um aumento indesejável no número de manchas pretas em produtos subsequentemente moldados.

Outro exemplo de uma característica normalmente desejável das fusões de polímero de poliéster e quaisquer partículas de poliéster subsequentes produzidas através da solidificação da fusão é uma concentração baixa de terminais vinílicos. Terminais vinílicos como representados pela

formula $-\text{CO}_2\text{-CH=CH}_2$ são conhecidos precursores de AA. Um mecanismo aceito comumente através do qual AA é gerado em poliéster em fusão é a cisão da cadeia interna de uma cadeia de polímero de poliéster para formar um grupo terminal vinílico e um grupo terminal de ácido carboxílico. O VEG

5 pode reagir com um HEG para formar AA residual ou livre e uma nova ligação éster interna. Existe uma percepção comum que uma forte concentração de terminais vinílicos é, portanto indesejável devido à habilidade do terminal vinílico para reagir e formar AA durante o processamento em fusão subsequente do polímero de poliéster.

10 Além disso, U.S. 5.852.164, indica que a concentração de grupos terminais olefínicos ou terminais de olefina, que é a soma dos terminais vinílicos, dos terminais de vinilideno e dos terminais de ciclohexano metila, é preferida por ser menor do que 25 eq/ton a fim de melhorar a estabilidade em calor da fusão dos polímeros de poliéster altamente

15 modificados, os quais contém em quase todos os exemplos cerca de 33 moles por cento de 1,4-ciclo-hexanodimetanol, com base no teor total de diol de 100 moles por cento. No geral, é indesejável, especialmente em processos de moldagem, que a viscosidade intrínseca do polímero diminua significativamente quando da fusão a medida que as propriedades ou partes do

20 artigo resultante serão impactadas negativamente. Adicionalmente, é sabido que terminais vinílicos podem também se polimerizar sob condições extremas em ésteres polivinílicos que podem ser eliminados para formar poli(enos) que podem ser responsáveis pela coloração amarela do PET.

Porque os terminais vinílicos são precursores de AA

25 conhecidos, existe uma tendência geral para operar processos de polimerização de poliéster na fase em fusão com temperaturas e taxas de produção que inibam a geração subsequente de AA em aplicações de processamento em fusão a jusante. Isto é especialmente verdade quando um precursor de viscosidade intrínseca é fabricado na fase em fusão, seguido pelo

tratamento em estado sólido para obter um produto com uma viscosidade intrínseca que é aceitável para a dada aplicação.

O que não é geralmente apreciado é que o que é importante para geração de AA quando da fusão não é o fato de que a concentração de VEG é relativamente forte, mas porque ou como a concentração de VEG foi aumentada. Se o nível de VEG é relativamente forte devido a uma temperatura no acabador aumentada com todas as outras coisas sendo iguais, então, o nível de AA gerado quando da fusão de um poliéster irá aumentar. Se o nível de VEG é relativamente forte devido a uma taxa de reação diminuída para a conversão de VEG para AA com todas as outras coisas sendo iguais, então poucas VEG serão convertidas para AA com o resultado que o nível de VEG irá aumentar e o nível de AA gerado quando da fusão do poliéster irá diminuir.

É muito fácil influenciar a taxa de reação de VEG para AA, que ocorre durante o processamento em fusão, quando o poliéster é fabricado exclusivamente na fase em fusão. Isto é porque os esforços para diminuir a taxa de reação de VEG para AA depois da fabricação na fase em fusão do precursor de poliéster frequentemente tem também um impacto negativo na taxa de policondensação durante o tratamento em estado sólido. Por outro lado, é possível usar um processo convencional, incluindo tratamento em estado sólido, e impacto na taxa de reação de VEG para AA no início do processo de moldagem por injeção ou em uma etapa anterior de extrusão, tal como composição. Esta abordagem seria frequentemente mais custosa e/ou problemática do que a ação tomada no final de uma linha da fase em fusão para fabricar um produto ou viscosidade intrínseca final.

Um polímero de poliéster com as propriedades de uma concentração relativamente forte de terminais vinílicos a partir de temperaturas mais altas e taxas baixas de geração de AA é atrativo de uma perspectiva econômica. Por exemplo, seria desejável operar um processo de

produção de PET com temperaturas mais altas e taxas de produção mais altas desse modo permitindo que as fortes concentrações de terminais vinílicos aumentassem para concentrações mais fortes do que a de outros polímeros PET conhecidos enquanto mantendo taxas comparáveis de geração de AA em

5 aplicações subseqüentes do processamento, tal como, moldagem a sopro de garrafas. Esforços para diminuir a taxa de reação de VEG para AA, que aumenta o nível de VEG, irão permitir que temperaturas mais altas sejam usadas na fabricação da fase em fusão, que aumenta também o nível de VEG, e ainda obtém níveis mais baixos de AA gerado durante a moldagem como

10 quando comparado com o caso análogo em temperatura mais alta mas sem os esforços para diminuir a taxa de reação de VEG para AA. A diminuição da taxa de reação de VEG para AA onde a temperatura de fabricação é mais quente pode resultar em mais AA gerado ou uma pré-forma superior de AA do que em um caso análogo com uma temperatura no acabador mais fria.

15 Deve ser observado que para se obter valores muito baixos da pré-forma de AA, pode ser necessário usar temperaturas na fabricação de baixa a moderada e concentrações de catalisador de baixas a moderadas em conjunção com a diminuição da taxa de reação de VEG para AA.

Por esse motivo, existe uma necessidade para um polímero de

20 poliéster com uma viscosidade intrínseca alta produzido completamente na fase em fusão que evite a etapa custosa do tratamento em estado sólido. Além disso, o polímero de poliéster poderia ser tratado perto do final do processo de fabricação completo da fase em fusão de modo que a taxa de reação de VEG para AA diminuísse; por esse motivo, o nível de VEG nas partículas de

25 polímero de poliéster sólido aumenta embora o nível de AA gerado durante o processamento em fusão ou na pré-forma de AA diminui, com relação ao caso sem nenhum tratamento. Em uma forma de realização, o polímero de poliéster poderia ser produzido com temperaturas mais altas e produção mais alta resultando assim em concentrações relativamente mais fortes de terminais

vinílicos, ainda assim gerando quantidades baixas de AA quando da re-fusão na ausência de removedores de AA, com relação ao caso sem nenhum tratamento. Em outra forma de realização, a necessidade é especialmente maior em resinas para aplicações em garrafas de água que normalmente exige níveis baixos na pré-forma e garrafas, e nestes casos, as temperaturas de fabricação poderiam ser de baixas a moderadas, em conjunção com o tratamento para diminuir a taxa de VEG para AA. Seria ainda mais desejável se o mesmo poliéster pudesse ser utilizado como matéria prima em ambas, aplicações em garrafas de refrigerantes gasosos e água.

10 Sumário da Invenção

Em um aspecto da invenção, é provido um processo para a fabricação de um polímero de poliéster compreendendo:

a) policondensar um polímero de poliéster na presença de um ou mais catalisadores de policondensação;

15 b) adicionar pelo menos um composto aditivo compreendendo um composto desativador de catalisador para o referido polímero de poliéster depois que o referido poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,45 dl/g; e

20 c) aumentar ainda a viscosidade intrínseca do referido polímero de poliéster para uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g produzindo assim um polímero de poliéster com uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq}/\text{grama}$, e uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm.

25 Em outro aspecto da invenção, é provido uma composição de polímero de poliéster compreendendo polímeros de poliéster compreendendo unidades de arilato de alquilenos, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq}/\text{g}$, e uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm, ou menor do que 20 ppm.

Em outro aspecto da invenção, é provido uma composição de polímero de poliéster compreendendo polímeros de poliéster compreendendo unidades de arilato de alquilenos, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 μ eq/g, e uma pré-forma de AA menor do que 10 ppm, preferivelmente em uma pré-forma de 566,99 g, quando medida sob as seguintes condições: uma temperatura no tambor da extrusora de 285°C e um tempo de residência em fusão de cerca de 2 minutos.

Em outro aspecto da invenção, são providas partículas acabadas de polímero de poliéster compreendendo polímeros de poliéster compreendendo unidades de aril alquilenos e fósforo em uma quantidade de pelo menos 20 ppm com base no peso do referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,7 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 μ eq/g, uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm, e uma cristalinidade de pelo menos 10%, em que o peso das partículas individuais está na faixa de 0,01 a 10 gramas.

Em outro aspecto da invenção, é provido um produto moldado obtido alimentando diretamente ou indiretamente as partículas acabadas de polímero de poliéster compreendendo polímeros de poliéster compreendendo unidades de aril alquilenos e fósforo em uma quantidade de pelo menos 20 ppm com base no peso do referido polímero, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,7 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 μ eq/g, uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm em uma temperatura de 295°Celsius por 5 minutos, e uma cristalinidade de pelo menos 10%, em que o peso das partículas individuais está na faixa de 0,01 a 10 gramas, para uma zona de processamento em fusão, fundindo as partículas para formar uma fusão de poliéster, e formar um produto moldado a partir da fusão do poliéster.

4. Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção pode ser mais rapidamente entendida através da referência detalhada seguintes da invenção.

Deve ser observado também que, como usado na especificação e reivindicações anexas, as formas singulares “um”, “uma” e “a, o,” incluem
5 seus referentes no plural a menos que o contexto indique claramente o contrário. Por exemplo, uma referência ao processamento ou fabricação de um “polímero”, uma “pré-forma”, um “artigo”, um “recipiente” ou uma “garrafa” é planejada para incluir o processamento ou fabricação de uma pluralidade de polímeros, pré-formas, artigos, recipientes ou garrafas.

10 Referências a uma composição contendo “um” ingrediente ou “um” polímero são planejadas para incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, em adição ao já mencionado.

A expressão de uma faixa inclui todos os números inteiros e frações dos mesmos dentro da faixa. A expressão de uma temperatura ou uma
15 faixa de temperatura em um processo, ou de uma mistura da reação, ou de uma fusão ou aplicada a uma fusão, ou de um polímero ou aplicada a um polímero significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se ou a temperatura aplicada, a temperatura real da fusão ou polímero, ou ambos estão na temperatura especificada ou dentro da faixa especificada.

20 A palavra “composição” significa que cada ingrediente listado está presente na composição, e não implica em que qualquer ingrediente na composição seja não ligado ou não reagido. A composição pode ser sólida ou fundida. Os ingredientes especificados na composição podem ser ligados, não ligados, reagidos, não reagidos, e a menos que de outra forma especificado,
25 em qualquer estado de oxidação. Os valores de viscosidade intrínseca descritos através desta descrição são especificados em unidades dL/g como calculado a partir da viscosidade inerente medida a 25°C em 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloreto em peso. Amostras de polímero são dissolvidas no solvente com uma concentração de 0,25 g/50 ml. Para amostras na seção

de Exemplos, a viscosidade das soluções de polímero é determinada usando um viscosímetro capilar de vidro Rheotek. A descrição do princípio operacional deste viscosímetro pode ser encontrada em ASTM 4603. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade medida da solução. As equações seguintes descrevem tais medições da viscosidade da solução e cálculos subsequentes para viscosidade inerente e a partir da viscosidade inerente para viscosidade intrínseca:

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

onde

η_{inh} = Viscosidade inerente a 25°C com uma concentração de polímero de 0,5 g/ 100 ml de fenol a 60% e 1,1,2,2-tetracloreto a 40% em peso

$\ln$ = Logaritmo natural

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

t_o = Tempo de fluxo sem 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 de 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 instrumento envolve testes em triplicatas de um material de referência padrão e depois a aplicação das equações matemáticas apropriadas para produzir os valores de viscosidade intrínseca “aceitos”. Os três valores usados para calibração devem estar dentro da faixa

de 0,010; caso não estejam, corrigir os problemas e repetir o teste padrão até que três resultados consecutivos dentro desta faixa sejam obtidos.

Fator de Calibração = Viscosidade Inerente Aceita do Material de Referência / Média de Determinações das triplicatas

5 A viscosidade intrínseca (It.V. ou η_{int}) pode ser estimada usando a equação Billmeyer como se segue:

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

A referência para estimativa da viscosidade intrínseca (relação Billmeyer) é J. Polymer Sci., 4, pgs. 83 - 86 (1949).

10 Alternativamente, a viscosidade das soluções de polímero é determinada usando um viscosímetro diferencial modificado Viscotek. A descrição do princípio operacional dos viscosímetros de pressão diferencial pode ser encontrada em ASTM D 5225. A viscosidade inerente não corrigida (η_{inh}) de cada amostra é calculada a partir do Viscosímetro de Relação Viscotek Modelo Y501 usando a equação seguinte:

$$\eta_{inh} = [\ln P_2/KP_1]/C$$

15 onde

P_2 = A pressão no capilar P_2

P_1 = A pressão no capilar P_1

ln = Logaritmo natural

K = Viscosidade constante obtida a partir da leitura de uma

20 linha base

C = Concentração de polímero em gramas por 100 ml de solvente

A viscosidade inerente corrigida, com base na calibração com materiais de referência padrão, é calculada como se segue:

Viscosidade Inerente corrigida = Viscosidade Inerente calculada x Fator de calibração

25 Amostras de PET contendo antimônio e/ou fósforo foram

testadas para metais através de espectroscopia de fluorescência de raio-X (XRF), já que eram amostras contendo titânio e/ou fósforo. Amostras de PET contendo alumínio, lítio e/ou fósforo foram testadas para metais através de espectroscopia de plasma indutivamente copulado por indução de emissão óptica (ICP-OES). Para as amostras na seção de Exemplos, um método com cinza úmida para ICP-OES envolveu a digestão do PET em ácido nítrico e sulfúrico em uma placa quente antes da análise de uma amostra aquosa. Existem mais antecedentes de uma maior contaminação anterior possível nas medições ICP para alumínio no PET do que para lítio no PET. Para o Exemplo 2, os níveis de Al e Li são medidos em duplicata em um utensílio de quartzo para minimizar a contaminação anterior de alumínio. Um único teste no utensílio padrão é relatado para os outros exemplos. Segue um procedimento.

Preparação da Amostra:

Peso aproximado 1,0 g de polímero dentro de um béquer de quartzo de 100 ml. Adicionar 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Cobrir com um vidro de relógio. Preparar um método em branco da mesma maneira exceto excluir a amostra. Colocar os béqueres na placa quente e aquecer no ajuste baixo ($\sim 100^\circ C$) até que comece a chamuscar. Neste ponto começar a adicionar HNO_3 concentrado em gotas, aumentando gradualmente o calor, até que a solução se torne clara. Refluxar por aproximadamente 30 minutos com o ajuste de calor mais alto (aproximadamente $400^\circ C$). Resfriar até temperatura ambiente. Transferir quantitativamente o conteúdo do béquer dentro de um frasco volumétrico de 100 ml. Adicionar o padrão interno Sc com um nível de 1 ppm e diluir até a marca de 18 Mohm de água.

Análise usando espectroscopia de plasma indutivamente copulado por indução de emissão óptica (ICP-OES).

Configuração do Instrumento:

Câmara de pulverização: Vidro de Quartzo Ciclônico- sem anteparos

Nebulizador: Vidro de Quartzo Concêntrico

Injetor: Quartzo ID 2 mm

Energia do Plasma: 1450 Watts

Fluxo de Ar do Plasma: 18 l/min

5 Fluxo Aux: 0,2 l/min

Fluxo Neb: 0,65 l/min

Absorção da Amostra: 1,56 ml/min

Parâmetros do Método:

Linhas Analíticas:

10 AI - 396,153 nm Vista do plasma axial

Li - 670,784 nm Vista do plasma radial

Linha de Padrão Interno:

Sc - 361,383 nm Vista do plasma axial

15 Calibrar o instrumento - 2 pontos de calibração usando um controle em branco de calibração e padrões traçáveis NIST preparados com um nível de 1 ppm.

Aspirar as amostras e analisar usando 3 replicatas. Relatar a média das 3 replicatas.

20 Os valores de concentração de terminais vinílicos descritos através desta descrição são especificados em microequivalentes por grama ($\mu\text{eq/g}$) ou milimoles por quilograma (mmoles/kg). A concentração de terminais vinílicos pode ser medida em partículas sólidas ou pré-formas. Terminais vinílicos são representados pela formula $\text{CO}_2\text{-CH=CH}_2$.

25 Uma pequena quantidade de amostra de poliéster, tipicamente 0,4 gramas, é pesada para o mais próximo mg e colocada em um frasco com topo de rosca de 240 gramas junto com uma barra de agitação revestida Teflon. Uma mistura de solvente fresco (solução A) é preparada com relações de volume medindo 75 partes de clorofórmio-d (da Aldrich Chemical Company), 19 partes de ácido trifluoroacético, e 6 partes de anidrido

trifluoroacético. 4,00 ml da solução A são adicionados para o frasco da amostra e o frasco é fechado e selado. O frasco é aquecido a 50°C em um bloco de metal e agitado por 16 horas. O frasco é então removido do bloco e resfriado. Uma solução fresca (solução B) é preparada com relações exatas de volume misturando 2 partes da solução A e uma parte de ácido acético. O frasco é aberto e 1 ml da solução B e 50 microlitros de α, α, α -trifluorotolueno são adicionados ao frasco. O frasco é fechado e misturado bem. Uma porção da solução preparada é carregada em um tubo RMN, e um espectro RMN é registrado para análise em um instrumento Bruker Avance 500 MHz usando condições que provêem sinais quantitativos para o experimento com 19 RMN de flúor. As condições chave do instrumento RMN são; Retardo de pulso - 5 seg.; Largura da varredura - 32,795 ppm; Número de varreduras medidas - 512; Número de pontos -65536; Ampliação da linha 2,0 MHz. O deslocamento químico é recomendado a 13,0 ppm com o sinal α, α, α -trifluorotolueno (TFT). A área do sinal α, α, α -trifluorotolueno incluindo a área das bandas de alta rotação e bandas laterais de carbono 13 é medida exatamente junto com a área exata do sinal do grupo terminal vinílico. Se o sinal do grupo terminal vinílico não está resolvido na linha base a partir dos picos adjacentes, a área pode ser medida usando métodos de configuração de curva ou outros métodos aceitáveis de medição de área. Na formula abaixo, um multiplicador de fator de correção de 1,1 é usado para corrigir a área do grupo terminal vinílico para melhorar a exatidão. O método de desvio padrão é 0,43 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$) na concentração de terminais vinílicos de 5,6 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$) e 0,11 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$) na concentração de terminais vinílicos de,76 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$).

Cálculos representativos são mostrados abaixo;

$$\text{mmol / kg dos grupos terminais vinílicos} = \frac{(\text{Área de pico do grupo terminal vinílico}) * 1,1 * 0,0595 * 1.000000}{(\text{Área de pico TFT}) * 146,1 (\text{Peso da amostra em g})}$$

Os valores de AA livre descritos através desta descrição são especificados em unidades de ppm. As taxas de geração de AA especificadas para esta invenção são especificadas em unidades de ppm. Para determinar as taxas de geração de AA de qualquer grânulo ou artigo, o método de teste seguinte é empregado. O grânulo ou artigo é processado em fusão em um plastômetro para extrusão a 295°C por 5 minutos.

O AA livre pode ser medido nas partículas sólidas ou pré-formas. Este método de teste é usado para medir o nível de acetaldeído livre nas partículas, pós, pré-formas, garrafas, e qualquer outra forma que a composição de poliéster possa ter. Com o propósito de medir o acetaldeído residual ou livre, a amostra é testada de acordo com o método descrito abaixo.

O procedimento do teste para medir o nível de acetaldeído livre em uma amostra, se uma pré-forma, grânulo, pó, ou outra forma é o método de teste ASTM # F2013-00. Amostras são moídas criogenicamente através de um moinho Wiley equipado com uma tela com rede de 1,0. O material moído final tem um tamanho de partícula menor do que 800 µm. Uma porção de uma amostra (0,20 g) é pesada em um frasco de 20-ml com espaço no topo, selada e depois aquecida a 150°C por sessenta minutos. Depois do aquecimento, o gás acima da amostra selada de polímero de PET é injetado em uma coluna capilar GC. O acetaldeído é separado, e as ppm de acetaldeído presentes na amostra são então calculadas. A quantidade calculada de acetaldeído representa a quantidade de acetaldeído livre ou residual presente na amostra.

Para medir a taxa de geração de acetaldeído nas pré-formas, é suficiente usar o Método ASTM # F2013-00 como descrito acima sem submeter as pré-formas a uma história em fusão adicional já que devido a fabricar uma pré-forma, os grânulos são fundidos em uma extrusora antes da moldagem por injeção. Através da extrusão em fusão ou moldagem por injeção, precursores de AA na fusão de polímero têm a oportunidade de se

converter em acetaldeído.

A taxa de geração de acetaldeído pode ser medida nas partículas sólidas. Entretanto, para propósitos de medição da geração de acetaldeído, a amostra deve passar por uma segunda história em fusão (onde a fabricação do poliéster na fase em fusão é contada como a primeira história em fusão) a fim de determinar o nível de acetaldeído gerado. Se a amostra é uma partícula ou pó que não passou por uma etapa em fusão além de uma etapa de fabricação anterior na fase em fusão, a amostra é tratada primeiro de acordo com o procedimento de Preparação de Amostra descrito abaixo, depois do qual a amostra é submetida ao método de teste ASTM # F2013-00 para análise.

Preparação da Amostra: Com o propósito de medir a taxa de geração de acetaldeído, e se a amostra fabricada exclusivamente na fase em fusão não passou por uma história de fusão subsequente para a policondensação da fase em fusão, ela é preparada de acordo com este método antes de submeter a amostra ao teste ASTM # F2013-00. Amostras de pó de polímero (moído para passar por uma tela de 3 mm) são aquecidas em um forno a 115°C a vácuo (25 - 30 in. Hg) (84,6 – 101,6 kPa) com uma purga de nitrogênio 4 SCFH (0,11 Nm³/h) por pelo menos 48 horas. Embora a secagem durante a noite fosse suficiente para a remoção da água, que é tudo o que é necessário para amostras tratadas no estado sólido, este tratamento prolongado no forno também serve para dessorver a cerca de 1 ppm ou menos o AA residual presente no pó com IV elevada depois da síntese somente da fase em fusão antes do teste de geração de AA. Se os grânulos não tinham sido extraídos de antemão da maior parte de AA residual (alvo: 1 ppm ou menos) é necessário dessorver o AA residual dos grânulos. Os grânulos podem ser moídos para passar por uma tela de 2 mm antes da remoção de AA residual sob as condições descritas acima. Se a moagem não é feita, levaria muito mais tempo e/ou se exigiria uma temperatura mais alta para dessorver o

AA residual dos grânulos, para cerca de 1 ppm ou menos, devido ao tamanho maior da partícula (via de difusão mais longa). Qualquer técnica de desvolatilização de acetaldeído apropriada pode ser empregada nas partículas a qual reduz o nível de acetaldeído livre para abaixo de cerca de 1 ppm ou menos, incluindo passar gás inerte quente sobre as partículas por um período de tempo suficiente para reduzir o acetaldeído residual para o nível desejado. Preferivelmente, a temperatura de desvolatilização de acetaldeído não deveria exceder 165°C, mais preferivelmente, não exceder 160°C, ou ainda mais preferivelmente, não exceder 150°C. A amostra é então acondicionada em um plastômetro para extrusão Tinius Olsen usando uma haste de aço. O orifício do molde é calibrado de acordo com o ASTM D 1238. Uma quantidade pequena de material é purgado do fundo, que é então tampado. O conjunto de haste de embolo é colocado no topo do tambor. Um peso de 225 g pode ser colocado no topo da haste do embolo para segurar a haste embaixo dentro do tambor. O polímero é mantido a 295°C por 5 minutos. O tampão do orifício é então removido do fundo do tambor. Por meio de um peso grande e pressão do operador, o extrusado é empurrado para fora do tambor dentro de um banho de água gelada. O extrusado é batido até ficar seco, selado em uma bolsa e colocado em um refrigerador até que o teste ASTM#F2013-00 seja realizado.

Alternativamente, um instrumento de Fluxo em Fusão Modular modelo CEAST 7027 é usado. Um programa de geração de AA é iniciado que irá manter a temperatura de 295°C e irá extrusar o material PET fundido em 5 minutos com uma taxa de fluxo constante como definido pela empresa do instrumento. Assim que o extrusado é empurrado para fora do tambor e dentro de um banho de água gelada, a amostra é coletada, batida até ficar seca, selada em uma bolsa e colocada em um refrigerador até que o teste ASTM#F2013-00 seja realizado.

Acetaldeído pode ser gerado em resinas de poliéster com o

Fluxo em Fusão Modular Modelo CEAST 7027 ou qualquer instrumento similar a um plastômetro para extrusão. Entretanto o instrumento Ceast 7027 é preferido porque as funções automatizadas deste instrumento reduzem a variabilidade do teste mantendo tempos de contato consistentes para o polímero dentro do tambor de extrusão. Este modelo de instrumento em particular incorpora o acondicionamento automatizado da resina no início do procedimento do teste. O instrumento é equipado com uma plataforma motorizada que irá empurrar o material para fora do tambor até que o embolo esteja na altura especificada acima do fundo do tambor. A plataforma irá então segurar a haste do embolo no lugar, permitindo que a resina se aqueça e gere acetaldeído. No final do tempo especificado, a plataforma extrusa o restante da resina para fora do tambor enquanto se movimenta em uma velocidade constante. Estas etapas eliminam a possibilidade de variabilidade nos resultados do acondicionamento do material durante a etapa final de extrusão. A variabilidade no carregamento do polímero é reduzida com o projeto do tambor, mas o carregamento do polímero não é automatizado.

Acetaldeído pode ser gerado da maneira acima com uma temperatura na faixa de 265°C a 305°C. Os resultados mais consistentes são obtidos entre 275°C e 295°C. O tempo de duração que a resina é mantida dentro do tambor mostra bons resultados quando entre 2 e 15 minutos. A faixa de 5 a 10 minutos mostra a melhor repetibilidade e distinção entre materiais. Para os números de geração de acetaldeído especificados por esta invenção, 295°C e 5 minutos foram usados.

O uso deste método de geração de acetaldeído e testes permitem o peneiramento de resinas de poliéster para geração de acetaldeído sem a necessidade de grandes quantidades de material para avaliações tal como moldagem das pré-formas de garrafas. Tão pouco quanto 10 gramas de material pode ser usado neste processo tornando-o ideal para testes de amostras em laboratório.

No processo da invenção, polímeros de poliéster podem ser fabricados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos ou alifáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, anidridos de ácidos dicarboxílicos, cloretos ácidos de ácidos dicarboxílicos, glicóis, epóxidos e misturas dos mesmos. Polímeros de poliéster apropriados podem ser fabricados a partir de diácidos tais como, ácido tereftálico, ácido isoftálico, e ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, e misturas dos mesmos, e dióis tais como, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, e misturas dos mesmos.

O processo da presente invenção pode produzir poliésteres de tereftalato de polietileno (PET), que incluem poliésteres “modificados”. Exemplos de polímeros de poliéster fabricados através do processo incluem copolímeros e homopolímeros de tereftalato de polialquilenos modificados com um ou mais modificadores em uma quantidade de 40 moles% ou menos, menos do que 15 moles%, ou menos do que 10 moles%. A menos que de outra forma especificado, um polímero inclui ambas as suas variantes copolímero e homopolímero. Um exemplo de um polímero de poliéster especialmente apropriado é um polímero de tereftalato de polialquilenos, e os preferidos são polímeros de tereftalato de polietileno. Com “modificado” queremos dizer que o componente diácido e/ou componente diol são substituídos em parte com um ou mais componentes diferentes diácido e/ou diol.

Por exemplo, o componente diol tal como etileno glicol no caso do PET pode ser substituído em parte com um ou mais componentes diol diferentes, e/ou o componente de ácido carboxílico tal como ácido tereftálico no caso do PET pode ser substituído em parte com um ou mais componentes de ácidos carboxílicos diferentes. A porcentagem molar para todo o componente(s) diácido(s) totaliza 100 moles%, e a soma das porcentagens molares para todos os componentes diol totaliza 100 moles%.

Por exemplo, o componente de ácido carboxílico do poliéster pode opcionalmente ser substituído com até 20 moles por cento de um ou mais ácidos carboxílicos diferentes. Tais ácidos carboxílicos adicionais incluem ácidos aromáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos alifáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos de ácidos dicarboxílicos a serem incluídos com ácido tereftálico incluem: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,3-dicarboxílico, ácido estilbeno dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido dodecano-1,12-diácido, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e misturas dos mesmos. Polímeros de poliéster podem ser preparados a partir de dois ou mais dos ácidos dicarboxílicos acima. Além do mais, dos ácidos carboxílicos precedentes, aqueles que podem existir como estereoisômeros podem estar em sua forma cis-, forma trans-, ou como uma mistura dos mesmos.

Além disso, por exemplo, o componente diol pode opcionalmente ser substituído até cerca de 20 moles por cento com um mais dióis outro que não etileno glicol. Estes outros dióis incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente tendo de 6 a 20 átomos de carbono ou dióis alifáticos preferivelmente tendo de 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos de tais dióis incluem: dietileno glicol, trietileno glicol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, propano-1,2-diol, 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-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etil-hexanodiol-(1,3), 2,2-dietil propanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, e 2,2-bis-(4-

hidroxipropoxifenil)-propano, 1,2-ciclo-hexanodiol, 1,4- ser preparados a partir de dois ou mais dos dióis acima. Além do mais, para os dióis precedentes, aqueles que podem existir como estereoisômeros podem estar na sua *forma cis-*, *forma trans-*, ou como misturas dos mesmos. Deveria ser observado a este respeito que a presença de resíduos de etileno glicol, -OCH₂CH₂O-, é preeminente, a medida que na ausência de tais resíduos, a geração de acetaldeído não ocorre.

Os polímeros de poliéster desta invenção podem opcionalmente conter monômeros funcionais, por exemplo, comonômeros trifuncionais ou tetrafuncionais tais como, anidrido trimetílico, ácido trimetílico, trimetilopropano, dianidrido piromelítico, pentaeritritol, e similares. Entretanto, estes não são geralmente preferidos, e quando usados, são geralmente usados em quantidades muito menores.

Os polímeros de poliéster desta invenção podem opcionalmente conter determinados agentes que colorem o polímero. Por exemplo, um tonalizante azulante pode ser adicionado a fusão a fim de reduzir o b* do polímero de poliéster resultante. Tais agentes azulantes incluem tonalizadores azuis inorgânicos e orgânicos. Além do que, tonalizadores vermelhos podem também ser usados para ajustar a cor a*. Exemplos de tonalizadores incluem compostos de cobalto (II), tais como, carboxilatos de cobalto(II). Outros exemplos incluem tonalizadores vermelhos e azuis descritos em U.S. Pat. Nos.5.372.864 e 5.384.377. A maneira através da qual os tonalizantes são introduzidos no polímero de poliéster não é limitada, e nem a quantidade de tonalizador é limitada.

Os polímeros de poliéster desta invenção podem conter opcionalmente aditivos normalmente usados em poliésteres. Tais aditivos incluem, mas não estão limitados a colorantes, pigmentos, negro de fumo, fibras de vidro, cargas, modificadores de impacto, antioxidantes, estabilizadores, retardantes de chama, auxiliares para o re-aquecimento, e

similares. Ainda outros exemplos de aditivos que aumentam as propriedades de desempenho do polímero de poliéster incluem auxiliares para a cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes de desencaixotamento, antioxidantes, agentes para a absorção de luz UV, colorantes, agentes nucleantes, aditivos para garrafas pegajosos tais como talco e cargas.

As composições de poliéster da invenção podem ser preparadas através de procedimentos de polimerização conhecidos na arte o suficiente por afetar a esterificação e policondensação. Processos para fabricação de poliéster na fase em fusão incluem a condensação de pelo menos um ácido dicarboxílico com pelo menos um diol, opcionalmente na presença de catalisadores para esterificação, em uma zona de esterificação, seguido pela policondensação na presença de um catalisador de policondensação em uma zona de polimerização, que pode em alguns casos ser dividida em uma zona de pré-polímero e na zona de acabamento; ou troca de éster, frequentemente na presença de um catalisador para transesterificação na zona de troca de éster, seguido na presença de um catalisador de policondensação através de uma zona de polimerização e zona de acabamento. Cada dos polímeros obtidos pode opcionalmente ser tratado em estado sólido de acordo com métodos conhecidos.

Para ilustrar adicionalmente, a mistura de um ou mais ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos aromáticos dicarboxílicos, ou éster formando derivados do mesmo, e um ou mais dióis são alimentados para um reator de esterificação ou reator de troca de éster operado a uma temperatura de entre cerca de 200°C e 300°C, tipicamente entre 240°C e 285°C para esterificação direta, e a uma pressão de entre cerca de 1 psig (6,9 kPa) até cerca de 70 psig (482,6 kPa). O tempo de residência dos reagentes tipicamente está na faixa de entre cerca de uma a cinco horas. A reação da fase em fusão prossegue no modo batelada, semi-batelada ou contínuo.

Preferivelmente o processo da invenção é contínuo. Normalmente, o(s) ácido(s) dicarboxílico(s) é/são esterificado(s) diretamente com diol(s) com pressão elevada e a uma temperatura de cerca de 240°C a cerca de 270°C. A reação de esterificação ou reação de troca de éster é continuada até que um grau de esterificação de pelo menos 70% seja alcançado, porém mais tipicamente até que um grau de esterificação de pelo menos 85% seja alcançado para fabricar o monômero e/ou oligômeros desejados. A formação de monômero e/ou oligômero não é tipicamente catalisada no processo de esterificação direta e catalisada nos processos de troca de éster.

- 10 Catalisadores de policondensação podem ser opcionalmente adicionados na zona de esterificação junto com catalisadores para esterificação/troca de éster. Se o catalisador de policondensação forma um sal insolúvel com o(s) ácido(s) dicarboxílico(s) o catalisador pode ser adicionado depois da zona de esterificação. Se uma taxa de produção mais lenta resulta depois que o catalisador de policondensação foi adicionado na zona de esterificação, o catalisador poderia ser adicionado depois da zona de esterificação. Se o catalisador de policondensação é adicionado para a zona de esterificação, ele é tipicamente misturado com um ou mais dos componentes diol e alimentado como uma mistura para o reator de esterificação.
- 15 Catalisadores típicos para troca de ésteres que podem ser adicionados a zona de troca de éster ou reator(s), e que podem ser usados separadamente ou em combinação incluem alcóxidos de titânio, estanho(II) ou ésteres (IV), metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos, tais como, lítio ou cálcio, compostos de manganês, compostos de zinco, acetatos ou benzoatos de magnésio, e/ou
- 20 outros materiais catalisadores como são bem conhecidos pelos versados na arte. Adicionalmente, compostos contendo fósforo e alguns colorantes podem também estar presentes na zona de esterificação. Compostos contendo fósforo não são geralmente recomendados para estar presentes em uma zona de troca de éster a medida que os catalisadores de troca de éster podem ser desativados
- 25

prematuramente, e mais desejavelmente, compostos contendo fósforo não são adicionados para a zona de esterificação ou para a composição de monômero/oligômero produzida na zona de esterificação, se a esterificação é esterificação direta de troca de éster.

5 No caso onde o polímero de poliéster é um polímero PET, a fusão resultante do oligômero de poliéster formada na zona de esterificação e/ou zona de troca de éster pode incluir monômeros de bis(2-hidroxietil)tereftalato(BHET), oligômeros com peso molecular baixo, dietileno glicol DEG, e traços de quantidades de água como o sub-produto da
10 condensação não removido na zona de esterificação, junto com outros traços de impurezas das matérias primas e/ou possivelmente formados por reações laterais catalisadas, e outros compostos opcionalmente adicionados tais como tonalizantes e estabilizadores. As quantidades relativas de BHET e espécies oligoméricas irão variar dependendo se o processo é um processo de
15 esterificação direta caso no qual a quantidade de espécies oligoméricas são significantes e mesmo presentes como as espécies principais, ou um processo de troca de éster caso no qual a quantidade relativa de BHET predomina sobre as espécies oligoméricas. A água é removida enquanto a reação de esterificação prossegue a fim de conduzir o equilíbrio na direção dos
20 produtos. O álcool produzido pela matéria prima de éster é removido a medida que a reação de troca de éster prossegue a fim de conduzir o equilíbrio na direção dos produtos. No caso de dimetiltereftalato, o álcool removido é metanol. A zona de esterificação tipicamente produz a mistura de monômero e oligômero continuamente em uma série de um ou mais reatores.

25 Alternativamente, a mistura de monômero e oligômero poderia ser produzida em um ou mais reatores de batelada. É entendido entretanto, que em um processo para fabricação de polímeros de naftalato de polietileno (PEN), a mistura da reação irá conter as espécies monoméricas bis(2-hidroxietil)naftalato e seus oligômeros correspondentes, em vez de BHET e

seus oligômeros correspondentes que estarão presentes quando da fabricação de PET.

Neste estágio no processo, a viscosidade intrínseca não é frequentemente mensurável ou é menor do que 0,1 dl/g. O grau médio de polimerização da fusão do oligômero de poliéster é tipicamente menor do que 15, e pode ser menor do que 7,0.

Uma vez que o grau desejado de estereificação esteja completo, a mistura da reação (isto é, a fusão do oligômero de poliéster) é transportada dos reatores de esterificação na zona de esterificação para a zona de policondensação, que pode compreender uma zona de pré-polímero e uma zona de acabamento. As reações de policondensação ocorrem na fase em fusão na zona de pré-polimerização e acabam na fase em fusão na zona de acabamento, depois da qual a fusão é solidificada em um produto, ou opcionalmente solidificada na forma de pastilhas, grânulos, ou qualquer outro modelo. As partículas sólidas podem ser opcionalmente cristalizadas antes ou depois do corte.

As zonas de pré-polimerização e acabamento podem compreender uma série de um ou mais vasos de reação distintos operando em condições diferentes, ou as zonas podem ser combinadas dentro de um vaso de reação usando um ou mais sub-estágios operando em condições diferentes em um único reator. Isto é, a zona de pré-polimerização pode envolver o uso de um ou mais reatores operados continuamente, um ou mais reatores de batelada, ou mesmo uma ou mais etapas da reação ou sub-estágios realizadas em um único vaso do reator. Em alguns projetos de reatores, a zona de pré-polimerização representa a primeira metade da policondensação em termos de tempo de reação, enquanto a zona de acabamento representa a segunda metade da policondensação. Enquanto outros projetos de reator podem ajustar a relação de tempo de residência na zona de acabamento para aquela da zona de polimerização para ser de cerca de 1.5:1 ou superior, uma distinção comum

em muitos projetos entre a zona de pré-polimerização e a zona de acabamento é que a última zona freqüentemente opera com uma temperatura superior e/ou pressão inferior às condições operacionais na zona de pré-polimerização. Geralmente, cada das zonas de pré-polimerização e de acabamento compreendem uma ou uma série de mais do que um vaso de reação, e os reatores para polimerização e acabamento estão em seqüência em uma série como parte de um processo contínuo para a fabricação do polímero de poliéster.

No caso específico onde a fusão do polímero de poliéster é um tereftalato de polialquilenos ou mais especificamente um tereftalato de polietileno, a zona de pré-polimerização geralmente compreende uma série de um ou mais vasos e é operada a uma temperatura de entre cerca de 260°C e 300°C por um período de cerca de cinco minutos a quatro horas. dentro desta zona, a viscosidade intrínseca dos monômeros oligômeros compreendendo a fusão de polímero de poliéster no início da zona é aumentada até cerca de não mais do que 0,48 dL/g. À medida que a viscosidade intrínseca aumenta, o subproduto ou subprodutos de diol são removidos da fusão do polímero de poliéster usando um vácuo aplicado na faixa de 350 mmHg (46,7 kPa) a 0,2 mmHg (0,03 kPa) a fim de dirigir o equilíbrio na direção dos produtos. A este respeito, a fusão de polímero de poliéster pode ser submetida à agitação, por exemplo, através de um mecanismo de agitação, para promover a remoção de dióis da fusão. À medida que a fusão é alimentada dentro de vasos sucessivos, o peso molecular e conseqüentemente a viscosidade intrínseca da fusão de polímero aumenta. A pressão de cada vaso pode ser geralmente diminuída para promover a evaporação de diol permitindo um aumento progressivo na polimerização em cada vaso sucessivo ou em cada zona sucessiva dentro do vaso. Alternativamente, para promover a remoção de glicóis, água, álcoois, aldeídos, e outros produtos da reação, os reatores podem ser purgados com um gás inerte. Gás inerte é qualquer gás que não cause uma reação ou

características do produto indesejadas nas condições da reação. Gases apropriados incluem, mas não estão limitados a argônio, hélio e nitrogênio.

Na zona de pré-polymerização, também conhecida na indústria como o polimerizador baixo, os monômeros e oligômeros com peso molecular baixo podem ser polimerizados via policondensação para formar um pré-polímero de poliéster de tereftalato de polietileno (ou poliéster PEN, etc.) na presença de um catalisador. Se um ou mais catalisadores de policondensação não foram adicionados no estágio de esterificação, o catalisador de policondensação pode ser adicionado nesta zona para catalisar a reação entre os monômeros e oligômeros com peso molecular baixo para formar um pré-polímero e remover o diol como um subproduto.

Existem numerosos catalisadores de policondensação conhecidos na arte. Por exemplo, a policondensação pode prosseguir na presença de pelo menos um composto de metal cataliticamente ativo tais como, titânio, alumínio, antimônio, germânia, cobalto, metais alcalinos, e metais alcalinos terrosos, magnésio, e cálcio. Em uma forma de realização o polímero de poliéster é destituído de compostos cataliticamente ativos de cobalto, germânia, antimônio, cálcio, carbono ativado, e/ou magnésio adicionados ao processo da fase de fusão para a fabricação do polímero de poliéster.

Em uma forma de realização é provido um catalisador de titânio, preferivelmente na presença de cerca de 3 ppm (partes por milhão) a cerca de 35 ppm de titânio no catalisador, mais preferivelmente de 4 a 15 ppm de titânio no catalisador, e mais preferivelmente de 5 a 10 ppm de Ti, em cada caso com base no peso de titânio na fusão de polímero de poliéster.

O catalisador de titânio pode ser qualquer composto de titânio que promova uma taxa de policondensação razoável. Preferivelmente, o catalisador exibe pelo menos a mesma taxa de policondensação como a que é alcançada usando triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio que são

exemplos conhecidos de catalisadores de policondensação usados na fabricação comercial de PET, e mais preferivelmente exibe uma taxa consideravelmente maior de policondensação na ausência de compostos desativadores tal como ácido fosfórico. Um catalisador apropriado para policondensação tal como um catalisador de titânio pode ser adicionado em qualquer lugar no processo da fase em fusão, tal como dentro da zona de esterificação ou na zona de policondensação. Preferivelmente, o ponto de adição escolhido não resultará em uma diminuição da taxa de policondensação, que é uma diminuição de acúmulo de IV, com relação a outros possíveis pontos de adição. Ele é preferivelmente adicionado depois de pelo menos 90% de conversão na zona de esterificação, ou depois de completar a esterificação (a qual inclui troca de éster), ou entre a zona de esterificação e a zona de policondensação, ou para o início da zona de policondensação, ou na zona de pré-polimerização, preferivelmente durante a primeira metade da zona de pré-polimerização, e mais preferivelmente durante o primeiro quarto da zona de pré-polimerização (com relação ao tempo de residência na zona).

Exemplos de catalisadores de titânio apropriados para policondensação incluem, em geral, compostos de titânio (IV) que são alcóxidos, glicolatos, acetatos, oxalatos, etc. Alcóxidos e alcóxidos de glicolato mistos são preferidos. Isopropóxido de titânio (IV) é um exemplo de um catalisador preferido. Muitos destes catalisadores estão disponíveis comercialmente, isto é, com o nome comercial de Tyzor[®] titanates da DuPont. Compostos de titânio sólido que servem como catalisadores heterogêneos são também apropriados, incluindo aqueles descritos na Patente U.S.5.656.716. Óxidos de titânio e óxidos hidratados podem se tornar solubilizados durante o curso da polimerização, por exemplo, através da complexação e/ou reação com qualquer componente diol. Se os catalisadores permanecem insolúveis, pelo menos em parte, a atividade catalítica seria um problema, já que iriam

turvar (falta de claridade). Catalisadores solúveis são preferidos, mais preferivelmente, aqueles catalisadores que são solúveis no início da reação. O catalisador de titânio pode ser introduzido na reação de qualquer maneira conveniente. Uma solução de catalisador em álcool ou uma mistura sólida-líquida (pasta fluida) de catalisador em etileno glicol pode ser usada, por exemplo, já que pode ser uma solução ou pasta fluida de catalisador em uma mistura de oligômero. O catalisador pode ser também adicionado sozinho, e distribuído através de agitação, por exemplo, através de mistura mecânica ou através do uso de um misturador estático.

10 Em outro exemplo, um catalisador de policondensação apropriado pode ser um composto de alumínio. Compostos de alumínio catalítico podem ser adicionados para o processo da fase em fusão como um composto (que inclui um sal ou um complexo) ou como um metal provendo que ele seja essencialmente ativo como um catalisador na fase da policondensação ou sozinho ou em combinação com os compostos ou átomos de metal alcalino ou metal alcalino terroso. Óxidos de alumínio não estão incluídos dentro do significado de um composto de alumínio ou metal. Desejáveis são compostos de alumínio que podem ser dissolvidos em um diluente ou um veículo que é volátil e/ou reativo com o poliéster formando ingredientes. Veículos líquidos reativos apropriados podem ter qualquer peso molecular, tal como aqueles na faixa de 62 a cerca de 10,000 gramas por mole. Compostos de alumínio podem ser também adicionados como pastas fluidas ou suspensões em um líquido que é volátil e/ou reativo com o poliéster formando ingredientes. Alumínio pode ser adicionado também ao processo da fase em fusão misturando em fusão o composto de alumínio com um polímero de poliéster em uma extrusora apropriada ou outro dispositivo para formar um concentrado, e subsequentemente, preferivelmente fundindo o concentrado como uma alimentação em fusão para o processo da fase em fusão. Um modo de adição preferido de compostos de alumínio é a adição para um tanque para

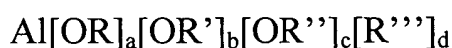
misturação de catalisador, que é parte do equipamento do processo da fase em fusão do poliéster. Preferivelmente, o tanque para misturação de catalisador também contém um composto de metal alcalino ou um composto alcalino terroso ou um composto alcalino assim como um solvente apropriado ou agente dispersante.

O composto de alumínio pode ser adicionado para a zona de esterificação, para a mistura de oligômero saindo da zona de esterificação, ou no início da policondensação, ou para a fusão de poliéster durante a policondensação, e preferivelmente como observado acima depois de cerca de 75% de conversão na zona de esterificação. Um composto de alumínio é adicionado preferivelmente quando a porcentagem de conversão dos grupos terminais de ácido na zona de esterificação é pelo menos 75%, mais preferivelmente quando a% de conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 85%, e mais preferivelmente quando a% de conversão dos grupos terminais de ácido da esterificação é pelo menos 93%. Entretanto, já que o alumínio opera como um catalisador de policondensação, é desejável adicionar alumínio a fusão de poliéster depois que a fusão de monômero/oligômero saia dos reatores de esterificação e seja adicionada entre a zona de esterificação e a zona de policondensação, ou no início da ou para a zona de pré-polimerização (o primeiro estágio de policondensação) para prover o benefício de um tempo de reação mais curto ou um acúmulo de peso molecular maior.

Em uma forma de realização preferida, o composto de alumínio é adicionado para a mistura de oligômero quando da ou depois da conclusão da zona de esterificação ou para uma fusão de poliéster não mais tarde do que quando a viscosidade intrínseca alcance 0,3 dL/g, ou não mais tarde do que quando a viscosidade intrínseca da fusão alcance 0,2 dL/g, e mais preferivelmente para a mistura de oligômero saindo da zona de esterificação ou antes do começo ou no início da policondensação, que é para

ou dentro da zona de pré-polimerização como o primeiro estágio de policondensação (a zona de acabamento sendo o segundo e último estágio de policondensação).

Compostos de alumínio apropriados como catalisadores de policondensação incluem compostos de alumínio com pelo menos um substituinte orgânico. Exemplos ilustrativos de compostos apropriados incluem aqueles da formula:



em que R, R' e R'' são independentemente um grupo alquila, um grupo arila, grupo acila ou hidrogênio, onde preferivelmente pelo menos um de R, R', R'' e R''' não é hidrogênio, R''' é um grupo aniônico, e a, b, c, d são independentemente 0 ou números inteiros positivos, e a+b+c+d é igual a 3 ou não maior do que 3.

Exemplos apropriados de compostos de alumínio incluem os sais de ácido carboxílico tais como acetato de alumínio, benzoato de alumínio, lactato de alumínio, laurato de alumínio, estearato de alumínio, alcoolatos de alumínio tais como, etilato de alumínio, isopropilato de alumínio, tri n-butirato de alumínio, tri-terc-butirato de alumínio, diisopropilato de mono-sec-butoxialumínio, e quelatos de alumínio em que o grupo alcóxi de um alcoolato de alumínio é parcialmente ou completamente substituído por agentes quelantes tais com um, acetoacetato de alquila ou acetilacetona tais como, diisopropilato de etil acetoacetato de alumínio, tris(etil acetoacetato) de alumínio, diisopropilato de alquil acetoacetato de alumínio, bis(etil acetoacetato) de monoacetilacetato de alumínio, tris(acetilacetato) de alumínio, acetilacetato de alumínio.

Preferidos dentre os compostos de alumínio estão os sais de ácido carboxílico básico de alumínio e alcoolatos de alumínio. Sais de ácido carboxílico básico de alumínio incluem compostos mono-básicos e di-básicos. O acetato de alumínio básico usado pode ser ou o composto de mono-hidróxi

diacetato ou o composto de di-hidróxi monoacetato ou uma mistura dos mesmos. Em particular, acetato de alumínio básico e isopropóxido de alumínio são compostos de alumínio preferidos. A estabilização de acetato de alumínio básico com ácido bórico pode em alguns casos aumentar a sua solubilidade. Isopropóxido de alumínio é mais desejável.

Uma quantidade de átomos de alumínio é adicionada para afetar a policondensação. Quantidades preferidas são efetivas para policondensar com uma taxa razoável. Uma taxa razoável é uma em que uma linha de poliéster pode ser operada em e ainda retornar o custo do capital.

Uma taxa razoável mais preferida, é pelo menos aquela alcançada com 250 ppm de Sb. A quantidade está geralmente na faixa de pelo menos 2 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 15 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm, ou até cerca de 150 ppm, ou até cerca de 100 ppm, ou até cerca de 75 ppm, ou até cerca de 60 ppm de Al com base no peso do polímero. Quando usado em combinação com metal alcalino ou alcalino terroso, uma porção do qual pode ser adicionada para a zona de esterificação, aumentando a relação de moles de metal alcalino ou metal alcalino terroso para alumínio (M:Al) pode aumentar a taxa de policondensação; por esse motivo, cargas baixas de alumínio podem apresentar uma taxa razoável com uma relação (M:Al) de moderada a alta, enquanto apresenta taxas lentas com relações molares M:Al baixas. A taxa preferida de alumínio é de 3 ppm a 60 ppm, e a faixa mais preferida é de 5 a 20 ppm. Outras quantidades apropriadas incluem pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 7 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou até 60 ppm, ou até 40 ppm, ou até 30 ppm de Al, ou até 25 ppm, ou até 20 ppm, ou até 18 ppm, ou até 16 ppm, ou até 15 ppm.

Compostos de alumínio podem ser usados em combinação com metal alcalino ou metal alcalino terroso. O último pode opcionalmente estar presente ou ser adicionado para a zona de esterificação ou em qualquer

ponto onde a adição de compostos de alumínio é feita. Metal alcalino ou metal alcalino terroso se refere a metais do Grupo IA e Grupo IIA da tabela periódica, incluindo, mas não limitado a Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, e preferivelmente Li, Na ou K. Os metais podem ser adicionados para a fase em fusão como compostos de metal (que incluem um complexo ou um sal) tendo contra-íons, dentre os quais os contra-íons preferidos são hidróxidos, carbonatos, e ácidos carboxílicos.

A relação de moles de metal alcalino ou moles de metal alcalino terroso ou moles de álcali para as moles de alumínio (M:Al) geralmente está na faixa de pelo menos 0,1, ou pelo menos 0,25, ou pelo menos 0,5, ou pelo menos 0,75, ou pelo menos 1, ou pelo menos 2, e até cerca de 75, até cerca de 50, até cerca de 25, até cerca de 20, até cerca de 15, até cerca de 10, ou até cerca de 8, ou até cerca de 6, ou até cerca de 5. Para determinar a quantidade em particular de alumínio e qual relação molar M:Al empregar, considerações são tomadas para a taxa de reação desejada, que é influenciada pela temperatura na zona de policondensação, cor, claridade e taxa de geração de AA exibidas no polímero final.

A partir da zona de pré-polimerização, uma vez que uma viscosidade intrínseca de não mais do que 0,48 dL/g seja obtida, o produto da fusão do polímero de poliéster da zona de pré-polimerização é alimentado para uma zona de acabamento de policondensação onde a policondensação é continuada ainda em um ou mais vasos de acabamento geralmente, mas não necessariamente, elevados para temperaturas maiores do que as presentes na zona de pré-polimerização. Por exemplo, a temperatura dentro da zona de acabamento pode ser aumentada para um valor dentro de uma faixa de 270°C a 305°C até que a viscosidade intrínseca da fusão é aumentada a partir da viscosidade intrínseca na zona de pré-polimerização (tipicamente de 0,20 a 0,30 dL/g mas frequentemente não mais do que 0,48 dL/g) para uma viscosidade intrínseca na faixa de 0,54 dL/g a 1,2 dL/g. O vaso final,

conhecido geralmente na indústria como “polimerizador alto”, ou “acabador”, é frequentemente operado com uma pressão inferior a usada na zona de pré-polimerização, por exemplo, dentro de uma faixa entre 0,2 e 4,0 torr (0,03 a 0,53 kPa). Embora a zona de acabamento envolva tipicamente os mesmos produtos químicos básicos como a zona de pré-polímero, o fato de que o tamanho das moléculas, e consequentemente a viscosidade diferem, significa que as condições da reação também diferem. Entretanto, como o reator de pré-polímero, cada do(s) vaso(s) de acabamento é operado a vácuo ou com gás inerte, e cada tem tipicamente algum tipo de mistura ou superfície renovada para promover a remoção de etileno glicol.

De acordo com a presente invenção, pelo menos um composto aditivo compreendendo um composto desativador de catalisador é adicionado para a fusão de polímero de poliéster depois que a referida fusão de polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,45 dl/g, ou pelo menos 0,55 dL/g, ou pelo menos 0,55 dl/g, ou pelo menos 0,60 dL/g, ou pelo menos 0,65 dL/g, ou pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,74 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g. A adição do desativador de catalisador ocorre desejavelmente perto da descarga da zona de acabamento em policondensação ou logo depois dela mas antes de cortar, embora a adição de desativador de catalisador possa ocorrer em qualquer ponto dentro da fase em fusão consistente com uma fusão de polímero de poliéster com um valor suficientemente elevado de viscosidade intrínseca.

A estabilização ou desativação de catalisador por último ou perto do final de um processo da fase em fusão é opcionalmente seguida por um acúmulo opcional de viscosidade intrínseca seguido pela produção de partículas de poliéster depois da solidificação da fusão de polímero de poliéster. Existem muitas características desejáveis para a fusão de polímero de poliéster e para as partículas de poliéster sólido subsequentes produzidas.

Por exemplo, uma característica normalmente desejável do poliéster é uma concentração baixa de AA residual ou livre nas partículas de poliéster sólido e uma baixa taxa de geração quando da fusão das referidas partículas. Por exemplo, em aplicações de garrafas de refrigerantes gasosos (“CSD”) e água, partículas de poliéster e mais especificamente grânulos de poliéster de PET são frequentemente formados dentro das pré-formas de garrafas. O AA que é liberado durante a formação das pré-formas de garrafas pode conferir um sabor perceptível e possivelmente indesejável a bebida. Concentrações aceitáveis de AA podem variar dentre as possíveis aplicações para o polímero.

10 Uma vantagem desta invenção é a habilidade para produzir um polímero de poliéster em que a taxa de geração de AA nos polímeros de tereftalato de polietileno é suficientemente baixa para ser aceitável em aplicações de garrafas de água enquanto tem ao mesmo tempo a viscosidade intrínseca exigida em aplicações de garrafas de CSD, portanto uma resina de duplo uso.

15 Outro exemplo de uma característica desejável comum da fusão de polímero de poliéster e quaisquer partículas de poliéster subsequêntes produzidas pela solidificação da fusão é a baixa concentração de terminais vinílicos. Terminais vinílicos como representados pela formula: $-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ são precursores conhecidos de AA. Um mecanismo
20 comumente aceito através do qual AA é gerado em poliéster em fusão contendo resíduos de etileno glicol em pelos menos alguma das unidades de repetição é através da cisão da cadeia interna de uma cadeia de polímero de poliéster para formar um grupo terminal vinílico (VEG) e um grupo terminal de ácido carboxílico. O VEG pode reagir com um grupo terminal
25 hidroxietílico (HEG) para formar AA livre ou residual e uma nova ligação éster interna. Existe uma percepção comum de que uma forte concentração de terminais vinílicos é desse modo indesejável devido a habilidade do terminal vinílico de reagir e formar AA durante o processamento em fusão subsequênte das partículas de polímero de poliéster sólido. Por exemplo, AA

pode não somente se formar durante o processo de fabricação da fase em fusão dos polímeros de poliéster mas também pode ocorrer durante a moldagem por injeção que usa partículas de PET (por exemplo, grânulos) para fabricar pré-formas de garrafas. Uma vantagem da presente invenção é a

5 produção de um polímero de poliéster que elimina a necessidade de adição de um removedor de AA ou outro aditivo para diminuir o AA antes de ou durante a moldagem por injeção das pré-formas de PET ou processamento em fusão em outros artigos. Além disso, existe uma tendência geral para operar processos de polimerização de poliéster na fase em fusão com temperaturas

10 baixas e taxas baixas de produção para inibir a geração subsequente de AA em aplicações no processamento a jusante. Outra vantagem da presente invenção é que esta tendência geral já não é tão crítica.

Além disso, U.S. 5.852.164 indica que a concentração de grupos terminais ou terminais de olefina, que é a soma dos terminais vinílicos,

15 terminais de vinilideno, e dos terminais de metil ciclo-hexeno, é preferida para ser menos do que 25 eq/ton a fim de melhorar a estabilidade de calor em fusão dos polímeros de poliéster altamente modificados, os quais contêm em quase todos os exemplos cerca de 33 moles% de 1,4-ciclo-hexanodimetanol, com base no teor total de diol. No geral é indesejável, especialmente em

20 processos de moldagem, que a viscosidade intrínseca do polímero diminua quando do aquecimento já que as propriedades ou parte do artigo resultante serão negativamente impactadas. Por exemplo, na produção de garrafas e/ou pré-formas que são tipicamente fabricadas sem a adição de modificadores (não modificada) ou polímero de poliéster levemente modificado, e em

25 particular garrafas de bebidas tais como refrigerantes gasosos ou garrafas de água fabricadas a partir das partículas da invenção e a diferença de viscosidade intrínseca entre a viscosidade intrínseca das partículas e a viscosidade intrínseca das pré-formas e/ou garrafas frequentemente não é mais do que 0,04 dL/g, preferivelmente não mais do que 0,03 dL/g, e mais

preferivelmente não mais do que 0,02 dL/g. Adicionalmente, é sabido que terminais vinílicos podem também se polimerizar sob condições extremas em ésteres polivinílicos os quais podem ser responsáveis pela coloração amarela do PET.

5 Entretanto, os requerentes verificaram surpreendentemente que a adição de um desativador de catalisador leva a produção de um polímero de poliéster e partículas de poliéster subsequentes com uma concentração relativamente forte de terminais vinílicos no polímero e comparativamente uma baixa taxa de geração de AA nas temperaturas da fusão; em que a
10 concentração de terminais vinílicos não tem um impacto negativo apreciável na qualidade do polímero de poliéster. Além disso, existe uma forma de realização, em que os níveis mais baixos de geração de AA ou pré-forma de AA não são necessários, o que permite uma policondensação com duração mais curta ou taxa de produção mais rápida e cria um produto com
15 viscosidade intrínseca apropriada sem o tratamento em estado sólido.

 O polímero de poliéster pode conter também um desativador de catalisador. Com um desativador de catalisador queremos dizer um composto efetivo para pelo menos desativar parcialmente ou inibir a atividade do sistema de catalisador. Um composto é efetivo para pelo menos desativar
20 parcialmente o sistema de catalisador quando através da sua adição em um dado nível, e sozinho para testar a efetividade de um composto em um dado nível, quando um ou ambos a) a taxa de tratamento em estado sólido sob condições operacionais reais é reduzida com relação ao mesmo polímero sem o desativador (“caso sem aditivo”) e/ou b) quando adicionado mais cedo, a
25 taxa de policondensação da fase em fusão sob condições operacionais reais para um alvo constante de viscosidade intrínseca é reduzida, isto é, ele leva mais tempo para alcançar o alvo de viscosidade intrínseca, ou a viscosidade intrínseca do polímero é reduzida em tempo constante com relação ao caso sem aditivo. Preferivelmente, o desativador de catalisador também reduz a

taxa de geração de AA quando da fusão das partículas, com relação ao caso sem aditivo, para diminuir a contribuição de geração de AA para níveis de AA em um artigo moldado, tal como uma pré-forma, com relação ao caso sem aditivo, e mais preferivelmente esta quantidade inferior de AA gerado ocorre quando da fusão das partículas de poliéster tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dL/g obtida a partir da polimerização da fase em fusão.

O desativador de catalisador é adicionado por último durante o processo para a fabricação da fusão de polímero a fim de limitar a atividade do sistema de catalisador durante etapas subseqüentes de processamento em fusão, no qual o sistema de catalisador poderia de outro modo catalisar a conversão de precursores de acetaldeído presentes nas partículas de polímero para acetaldeído e/ou catalisar a formação de mais precursores de AA e suas conversões subseqüentes em AA. Deixado sem ser tratado o polímero teria uma alta taxa de geração de acetaldeído durante a extrusão ou moldagem por injeção contribuindo assim para um aumento nos níveis de AA em artigos fabricados a partir da fusão. O estabilizador ou desativador pode ajudar também a estabilizar termicamente a fusão de polímero perto do final da policondensação da fase em fusão e durante a fusão subseqüente de partículas de poliéster, o que ocorre, por exemplo, durante o processamento em fusão de artigos, sem o qual é possível que mais reações pudessem ocorrer para clivar as cadeias de polímero na fusão altamente viscosa, uma via para formar mais precursores de AA e essencialmente mais AA. Qualquer reação lateral pelo menos parcialmente catalisada pelo sistema de catalisador de policondensação pode ser menos um problema quando o sistema de catalisador de policondensação é pelo menos parcialmente desativado. O desativar de catalisador não é adicionado junto com a adição de compostos de alumínio ou compostos de metal alcalino ou compostos de metal alcalino terroso ou compostos alcalinos, ele não é adicionado no começo da policondensação

porque ele poderia inibir a atividade catalítica dos catalisadores de metal e consequentemente, a taxa de policondensação. Deveria ser observado, entretanto, que nem todos os tipos ou formas de compostos de fósforo são desativadores, e se eles não são, eles podem, se desejado, ser adicionados junto com o catalisador ou no começo da policondensação.

Compostos desativadores apropriados são preferivelmente compostos contendo fósforo. Os compostos de fósforo contêm um ou mais átomos de fósforo. Preferidos são triésteres de fosfato, compostos de fósforo ácido ou seus derivados de éster, e sais de amina de compostos contendo fósforo ácido. Compostos de fósforo ácido têm pelo menos um grupo oxiácido, isto é, pelo menos um átomo de fósforo com ligação dupla para oxigênio e ligação única para pelo menos um grupo OH ou hidroxila. O número de grupos ácidos aumenta à medida que o número de grupos hidroxila, ligados ao átomo de fósforo que é ligado duplamente ao oxigênio, aumenta.

Exemplos específicos de compostos de fósforo incluem, ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfônicos, ácidos alquilfosfônicos, derivados de ácido fosfônico, e cada de seus sais ácidos e ésteres e derivados ácidos, incluindo ésteres de fosfato ácido tais como ésteres de mono- e di- fosfato, e ésteres de fosfato não ácido (por exemplo, tri-ésteres de fosfato) tais como, fosfato de trimetila, fosfato de trietila, fosfato de tributila, fosfato de tributoxietila, fosfato de tris(2-etil-hexil), tri-ésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctila, fosfato de trifenila, fosfato de tritolila, fosfato de (tris)etileno glicol, trietil fosfonoacetato, dimetil metil fosfonato, tetraisopropil metilenodifosfonato, mono-, di, e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etil-hexanol, ou misturas de cada. Outros exemplos incluem difosfito de diestearilpentaeritritol, compostos de fosfato de mono- e di-hidrogênio, compostos de fosfito, determinados compostos de

fósforo inorgânico que são preferivelmente solúveis na fusão de polímero, fosfato de poli(etileno)hidrogênio, e fosfatos de silila. Turvação em soluções de partículas ou em partes moldadas é uma indicação de falta de solubilidade ou solubilidade limitada de um aditivo na fusão de polímero. Aditivos solúveis são mais prováveis para desativar/estabilizar o sistema de catalisador. Além disso, a turvação em partes moldadas é indesejável se ela excede limites aceitáveis e/ou é prejudicial para a aparência visual da parte moldada.

Outros compostos de fósforo que podem ser adicionados incluem os sais de amina de compostos de fósforo ácido. As aminas podem ser cíclicas ou acíclicas, podem ser monoméricas, oligoméricas, ou poliméricas, e deveriam ser selecionadas a fim de minimizar a turvação e/ou maximizar a solubilidade quando estas são as questões. Os constituintes orgânicos da amina podem a princípio ser qualquer grupo orgânico. Amônia e compostos relacionados do tipo de hidróxido de amônio são apropriados.

Grupos orgânicos apropriados na amina incluem alquila linear e ramificada, cicloalquila, arila, aralquila, alcarila, heteroarila, etc. Cada destes tipos de grupos orgânicos pode ser substituído ou não substituído, isto é, com grupos hidróxi, carbóxi, alcóxi, halo, e similares. Os grupos orgânicos podem conter também carbonato, ceto, éter, e ligações tioéter, assim como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epóxi, e similares. Esta lista é ilustrativa e não limitante.

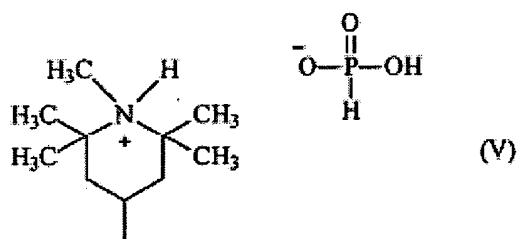
Aminas preferidas são aminas cíclicas tendo um anel de 5 a 7 membros, preferivelmente um anel de seis membros. Estes anéis podem constituir uma única espécie “monomérica”, ou pode ser parte de um polímero ou oligômero maior.

Aminas cíclicas preferidas são aminas impedidas que tem grupos orgânicos substituídos nas posições do anel adjacente ao anel de nitrogênio. O anel de nitrogênio ele mesmo pode também ser substituído, isto é, por grupos alquila, arila, aralquila, alcarila, e outros. As aminas impedidas

podem compreender também uma porção de uma porção oligomérica ou porção polimérica.

Outro tipo de aminas preferidas são aminoácidos. Aminoácidos com pontos de decomposição em ou acima das temperaturas de polimerização são especialmente preferidos. O L-enanciômero, o D-enanciômero ou qualquer mistura dos mesmos, incluindo misturas racêmicas, podem ser usadas. O grupo amina e o grupo de ácido carboxílico não têm que ser fixados ao mesmo carbono. Os aminoácidos podem ser alfa, beta ou gama. Aminoácidos substituídos podem ser usados. Aminoácidos com alguma solubilidade em água são especialmente preferidos já que isto permite que a síntese de sal seja feita em água, isto é, sem VOC's (compostos orgânicos voláteis).

Aminas apropriadas contêm pelo menos um hidrogênio capaz de formar sal com um ácido contendo fósforo. Em aminas impedidas contendo porções de piperidinil N-alquilada, por exemplo, a formação de sal pode envolver o piperidinil nitrogênio, gerando espécies tais como (mas não limitado a):



Quando existe um nitrogênio no composto de amina que pode formar sal, uma mole de ácido contendo fósforo é usada por mole composto de amina. Quando existem dois ou mais átomos de nitrogênio no composto de amina que pode formar sais, duas ou mais moles de ácido podem ser usadas por mole de composto de amina, até uma quantidade de ácido, que crie sais não tendo nitrogênio remanescente neutralizável, ou levemente em excesso desta quantidade.

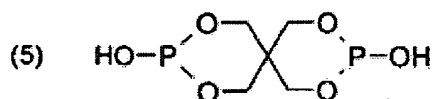
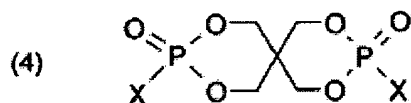
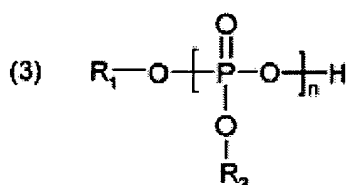
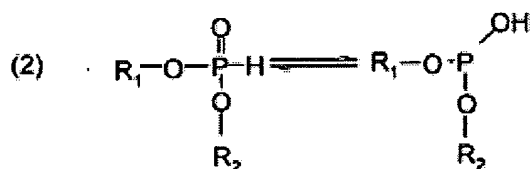
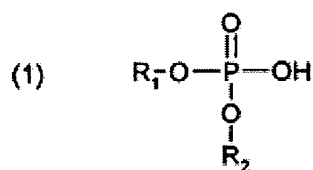
O grupo de ácido carboxílico do aminoácido abre a

possibilidade de que a porção amina do sal possa ser reagida dentro da cadeia do poliéster. A reação dentro da cadeia do poliéster poderia resultar em menos volatilidade e menos extratabilidade. A reação dentro da cadeia do poliéster pode ser realizada também se a porção amina do sal contém um grupo hidroxila e/ou carboxila. Se existe somente 1 grupo hidroxila ou carboxila, o sal poderia funcionar como um terminador. Se existe um total de 2 ou mais grupos reativos (carboxila ou hidroxila), o sal pode nem sempre estar na extremidade da cadeia. A reação dentro da cadeia de poliéster é possível também para a porção contendo fósforo do sal. Por exemplo, ácido fosfórico pode reagir com compostos hidroxila para formar ésteres de fosfato. A extremidade da cadeia de poliésteres é frequentemente um grupo terminal hidroxietila. Ácido fosfórico pode reagir também no meio da cadeia de poliéster.

O precursor para a porção de fósforo do sal de fósforo pode ser qualquer oxiácido de fósforo incluindo mais não limitado a ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácidos polifosforosos, ácido pirofosfórico, ácidos fosfínicos, ácidos fosfônicos, monoésteres de fosfato, diésteres de fosfato, monoésteres de fosfonato, monoésteres de pirofosfato, diésteres de pirofosfato, triésteres de pirofosfato, ou sais ou compostos que ainda contenham pelo menos um hidrogênio ácido, etc. O hidrogênio ou qualquer grupo OH ligado diretamente ao grupo $P=O$ é ácido. Compostos com mais do que um hidrogênio ácido podem ter um ou mais hidrogênios ácidos substituídos por grupos orgânicos tais como alquila, arila, aralquila, alcarila, etc., através dos oligômeros de poliéter, oligômeros de poliéster, etc. Entretanto, pelo menos um hidrogênio ácido formando sal deve permanecer. Oxiácidos de fósforo com um ou mais hidrogênio ligado diretamente ao grupo $P=O$ pode ter um ou mais destes hidrogênios substituídos com grupos orgânicos tais como alquila, arila, aralquila, alcarila, etc. Exemplos destes compostos incluem mas não estão

limitados a, ácidos alquilfosfônicos, ácidos alquilfosfínicos e ácidos dialquilfosfínicos. Assim como com as aminas, os grupos orgânicos podem ser substituídos.

5 Em uma forma de realização, os sais são preparados através da reação de um ou mais compostos contendo fósforo ácido com um ou mais compostos orgânicos básicos contendo nitrogênio, em que os compostos contendo fósforo são preferivelmente selecionados a partir de compostos tendo as formulas:

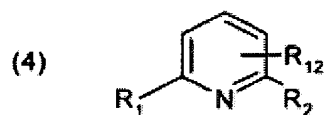
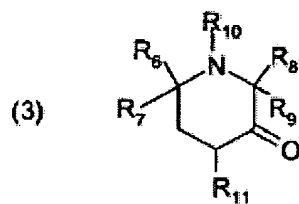
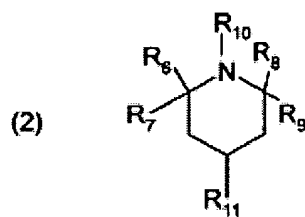
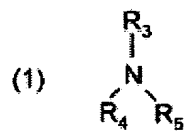


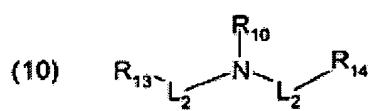
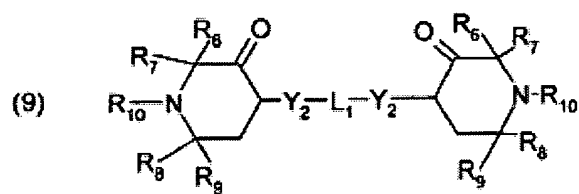
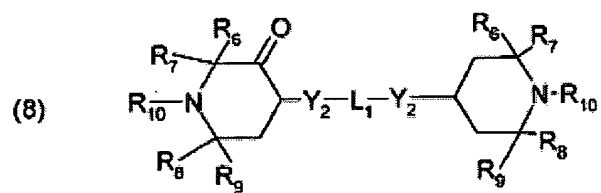
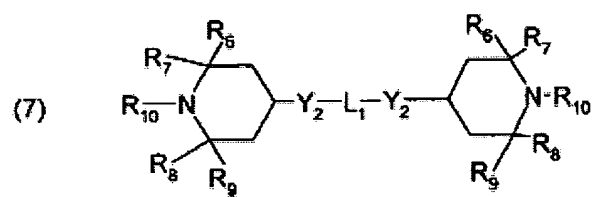
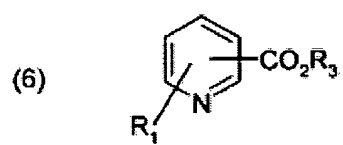
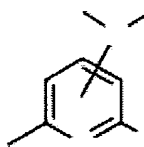
em que R_1 e R_2 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, C_1 - C_{22} alquila, C_1 - C_{22} alquila substituída, C_3 - C_8 cicloalquila, C_3 - C_8 cicloalquila substituída, heteroarila, e arila;

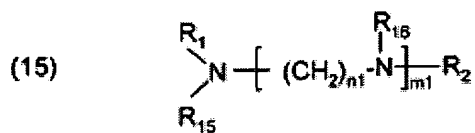
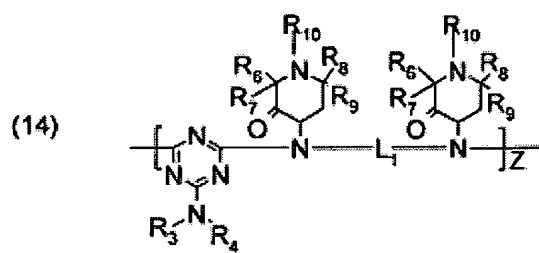
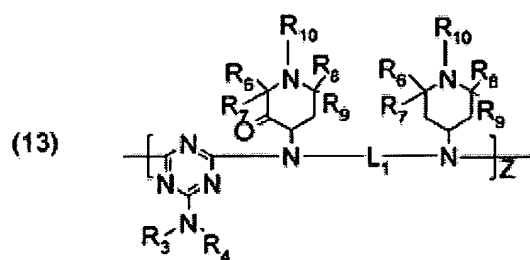
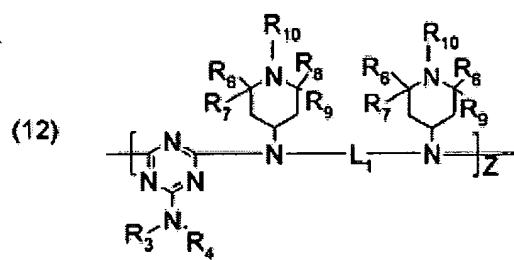
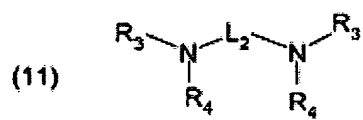
n é de 2 a 500; e

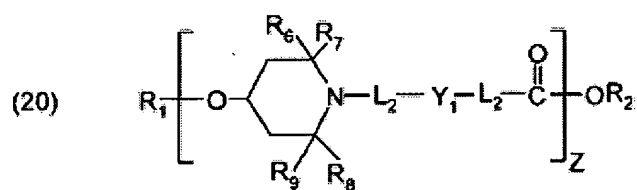
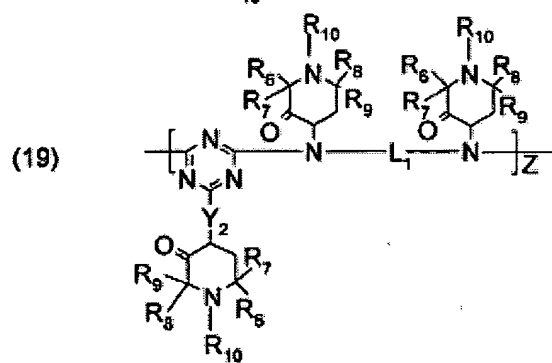
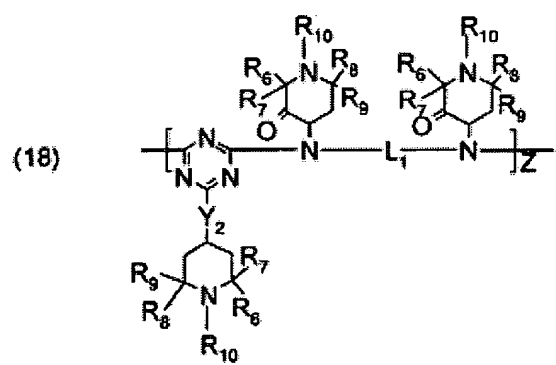
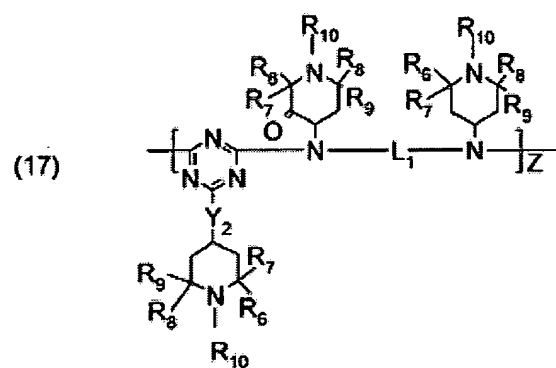
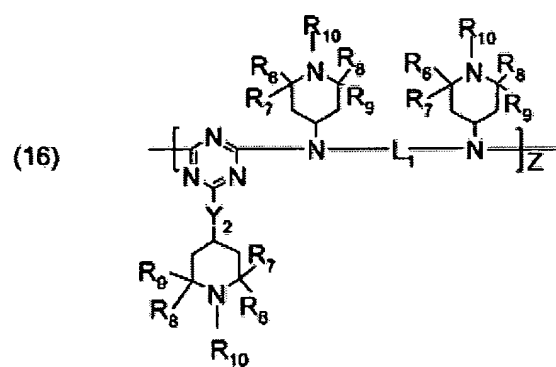
x é selecionado dentre hidrogênio e hidróxi;

e em que os compostos orgânicos básicos contendo nitrogênio são preferivelmente selecionados dentre os compostos tendo a formula:









em que:

R_1 e R_2 são independentemente selecionados dentre

hidrogênio, C₁-C₂₂ alquila, C₁-C₂₂ alquila substituída, C₃-C₈ cicloalquila, C₃-C₈ cicloalquila substituída, heteroarila, e arila;

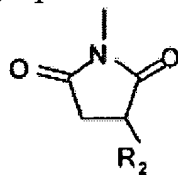
5 Cada dos tipos seguintes de grupos orgânicos pode ser substituído ou não substituído, isto é, com grupos hidróxi, carbóxi, alcóxi, halo e/ou similares, e qualquer combinação dos mesmos. Os grupos orgânicos podem conter também ligações carbonato, ceto, éter, e tioéter, assim como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epóxi, e similares. Esta lista é ilustrativa e não limitante.

10 R₃, R₄, e R₅ são independentemente selecionados dentre hidrogênio, C₁-C₂₂ alquila, C₁-C₂₂ alquila substituída, C₃-C₈ cicloalquila, e C₃-C₈ cicloalquila substituída em que preferivelmente pelo menos um de R₃, R₄, e R₅ é um substituinte diferente de hidrogênio; entretanto, no caso onde R₃, R₄, e R₅ são todos hidrogênio, hidróxido de amônio é a forma preferida; R₃ e R₄, ou R₄ e R₅ coletivamente podem representar um grupo divalente formando
15 um anel com o átomo de nitrogênio ao qual eles são fixados, por exemplo, morfolino, piperidino e similares;

R₆, R₇, R₈ e R₉ são independentemente selecionados dentre hidrogênio, C₁-C₂₂ alquila, C₁-C₂₂ alquila substituída, C₃-C₈ cicloalquila, C₃-C₈ cicloalquila substituída, heteroarila, e arila;

20 R₁₀ é selecionado dentre hidrogênio, -OR₆, C₁-C₂₂ alquila, C₁-C₂₂ alquila substituída, C₃-C₈ cicloalquila, C₃-C₈ cicloalquila substituída;

R₁₁ é selecionado dentre hidrogênio, C₁-C₂₂ alquila, C₁-C₂₂ alquila substituída, C₃-C₈ cicloalquila, C₃-C₈ cicloalquila substituída, heteroarila, arila, -Y₁-R₃ ou um grupo succinimido tendo a formula



25 em que

R₁₂ é selecionado dentre hidrogênio, C₁-C₂₂ alquila, C₁-C₂₂ alquila substituída, C₃-C₈ cicloalquila, C₃-C₈ cicloalquila substituída,

heteroarila, arila e pode estar localizado nas posições 3, 4 ou 5 no anel aromático;

o grupo $-N(R_3)(R_4)$ pode estar localizado nas posições 3, 4 ou 5 no anel de piperidina do composto de nitrogênio (5).

5 os grupos $-CO_2R_3$ e R_1 podem estar localizados em qualquer das posições 2, 3, 4, 5, 6 do anel de piperidina do composto de nitrogênio (6).

L_1 é um grupo de ligação divalente selecionado dentre C_2-C_{22} alquilenos, $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$; C_3-C_8 -cicloalquilenos; arilenos; ou $-CO-L_2-OC-$;

10 L_2 é selecionado dentre C_1-C_{22} -alquilenos, arilenos, $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ e C_3-C_8 -cicloalquilenos;

Y_1 é selecionado dentre $-OC(O)-$, $-NHC(O)-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R_1)-$;

Y_2 é selecionado dentre $-O-$ ou $-N(R_1)-$;

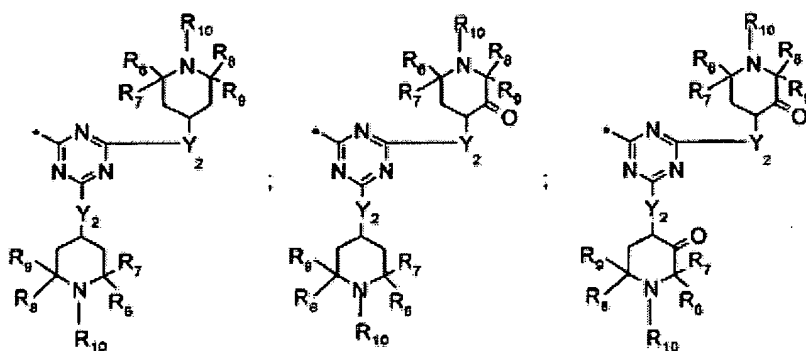
15 R_{13} e R_{14} são independentemente selecionados dentre $-O-R_2$ e $-N(R_2)_2$;

Z é um número positivo até cerca de 20, preferivelmente até cerca de 6;

m_1 , é selecionado de 0 a cerca de 10;

n_1 é um número positivo selecionado de 2 a cerca de 12;

20 R_{15} e R_{16} são independentemente selecionados dentre hidrogênio, C_1-C_{22} alquila, C_1-C_{22} alquila substituída, C_3-C_8 cicloalquila, C_3-C_8 cicloalquila substituída, heteroarila, arila, e radical A em que o radical A é selecionado a partir das estruturas seguintes:



Estruturas do Radical A em que * designa a posição da

fixação.

Preferivelmente pelo menos um de R_{15} e R_{16} é um Radical A; e em que a relação de número de átomos de fósforo no composto contendo fósforo acídico para o número de átomos de nitrogênio básico no composto orgânico básico é cerca de 0,05 a cerca de 2, preferivelmente de cerca de 0,25 a cerca de 1,1.

O termo “ C_1 - C_{22} alquila” denota um radical hidrocarboneto saturado que contém de um a vinte e dois carbonos e que pode ser uma cadeia reta ou ramificada. Tais grupos C_1 - C_{22} alquila podem ser metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, isopropila, isobutila, tercbutila, neopentila, 2-etil-heptila, 2-etil-hexila, e similares.

O termo “ C_1 - C_{22} alquila substituída” se refere a radicais C_1 - C_{22} alquila como descrito acima que podem ser substituídos com um ou mais substituintes selecionados dentre hidróxi, carbóxi, halogênio, ciano, arila, heteroarila, C_3 - C_8 cicloalquila, C_3 - C_8 cicloalquila substituída, C_1 - C_6 alcóxi, C_1 - C_6 alcanoilóxi e similares.

O termo “ C_3 - C_8 cicloalquila” é usado para denotar um radical hidrocarboneto cicloalifático contendo de três a oito átomos de carbono. O termo “ C_3 - C_8 cicloalquila substituída” é usado para descrever um radical C_3 - C_8 cicloalquila como detalhado acima contendo pelo menos um grupo selecionado dentre C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_6 alcóxi, hidróxi, carbóxi, halogênio, e similares.

O termo “arila” é usado para denotar um radical aromático contendo 6, 10 ou 14 átomos de carbono na estrutura do anel aromático conjugado e estes radicais são opcionalmente substituídos com um ou mais grupos selecionados dentre C_1 - C_6 alquila; C_1 - C_6 alcóxi; fenila, e fenila substituída com C_1 - C_6 alquila; C_1 - C_6 alcóxi; C_3 - C_8 cicloalquila; halogênio, hidróxi, carbóxi, ciano, trifluorometila e similares. Grupos arila típicos incluem fenila, naftila, fenilnaftila, antrila (antracenila) e similares. O termo

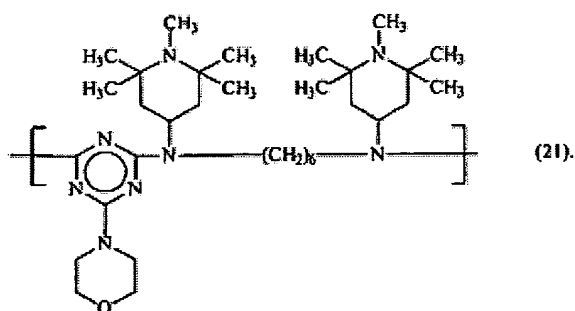
“heteroarila” é usado para descrever radicais cíclicos conjugados contendo pelo menos um heteroátomo selecionado dentre enxofre, oxigênio, nitrogênio ou uma combinação destes em combinação com de dois a cerca de dez átomos de carbono e estes radicais heteroarila substituídos com os grupos mencionados acima como possíveis substituintes no radical arila. Radicais heteroarila típicos incluem: 2- e 3-furila, 2- e 3-tienila, 2- e 3-pirrolila, 2-, 3-, e 4-piridila, benzotiofen-2-il; benzotiazol-2-il, bezoxazol-2-il, benzimidazol-2-il, 1,3,4-oxadiazol-2-il, 1,3,4-tiazol-2-il, 1,2,4-tiadiazol-5-il, isotiazol-5-il, imidazol-2-il, quinolila e similares.

Os termos “C₁-C₆ alcóxi” e “C₁-C₆ alcanoilóxi” são usados para representar os grupos -O-C₁-C₆ alquila e -OCOC₁-C₆ alquila, respectivamente, em que “C₁-C₆ alquila” denota um hidrocarboneto saturado que contém de 1 a 6 átomos de carbono, que pode ser uma cadeia reta ou ramificada, e que pode ser ainda substituído com um ou mais grupos selecionados dentre halogênio, metóxi, etóxi, fenila, hidróxi, carbóxi, acetilóxi e propionilóxi. O termo “halogênio” é usado para representar, flúor, cloro, bromo e iodo; entretanto, cloro e bromo são preferidos.

O termo “C₂-C₂₂-alquilenos” é usado para denotar um radical hidrocarboneto divalente que contém de dois a vinte e dois carbonos e que pode ser uma cadeia reta ou ramificada e que pode ser substituído com um ou mais substituintes selecionados dentre hidróxi, carbóxi, halogênio, C₁-C₆ alcóxi e C₁-C₆ alcanolilóxi e arila. O termo “C₃-C₈-cicloalquilenos” é usado para denotar radicais cicloalifáticos divalentes contendo de três a oito átomos de carbono e estes são opcionalmente substituídos com um ou mais grupos “C₁-C₆-alquila”. O termo “arileno” é usado para denotar radicais 1,2-, 1,3-, e 1,4-fenileno e estes opcionalmente substituídos com C₁-C₆-alquila, C₁-C₆ alcóxi e halogênio.

Aminas impedidas preferidas contêm porções de piperidinila substituídas por alquila e/ou porções de triazina, mais preferivelmente aminas

impedidas onde pelo menos um grupo amina é substituído por ambas uma porção triazina e uma porção piperidina substituída por alquila. Nas aminas impedidas mais preferidas, porções contendo grupo amina são ligadas por um grupo alquilenos, preferivelmente um grupo $(-CH_2-)_n$ onde n é de 2 a 12, preferivelmente de 4 - 10, e mais preferivelmente 6 ou 8. A amina impedida mais preferida é Cyasorb® UV-3529, contendo unidades de repetição da formula:



O sal do componente amina pode ser preparado levando ao contato juntos o composto contendo fósforo ácido e o composto orgânico contendo nitrogênio básico ou hidróxido de amônio de uma maneira apropriada. Uma maneira apropriada é qualquer procedimento que envolva contatar o ácido contendo fósforo ácido com o composto orgânico básico ou hidróxido de amônio. Por exemplo, o composto contendo fósforo ácido e o composto orgânico contendo nitrogênio básico ou hidróxido de amônio pode ser dissolvido em solventes apropriados, e as soluções misturadas, seguido pela precipitação do produto da reação; misturando o ácido contendo fósforo e o composto orgânico básico ou hidróxido de amônio sem solvente; e similares.

A relação de número de grupos ácidos no composto de fósforo ácido para o número de átomos de nitrogênio básico no composto orgânico básico ou hidróxido de amônio pode ser na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 2, preferivelmente de 0,25 a cerca de 1,1. Composições que contenham um grande excesso de compostos de fósforo ácido não reagidos podem resultar na corrosão do equipamento do processo durante a fabricação

de poliéster, fabricação do concentrado (se algum) ou fabricação da pré-forma.

Já que o sistema de catalisador usado na invenção pode ser tão facilmente pelo menos em parte desativado, compostos de fósforo previamente verificados como sendo menos efetivos com sistemas catalisados com antimônio, tal como os ésteres completos de compostos de fósforo ácido, do tipo de triésteres de fosfato, podem agora ser usados efetivamente na fusão de polímero e processo da invenção. Além do mais, verificou-se que os compostos de fósforo que causam um aumento na turvação com sistemas catalisados com antimônio, tal como ácido fosforoso, podem ser usados como um desativador com o sistema de catalisador da presente invenção sem agir para aumentar a turvação devido a redução para um metal, que no caso de sistemas catalisados com antimônio, conferem uma cor cinza ou preta para o poliéster. A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usado neste processo é efetiva para reduzir a quantidade de AA gerado quando da fusão das partículas de polímero, que são produzidas através do processo de fabricação da fase em fusão, desativando parcialmente ou completamente a atividade catalítica da combinação de catalisadores de titânio ou dos referidos resíduos de átomos de alumínio (i) e átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou composto alcalino (ii). A quantidade de AA gerado quando da fusão que pode ser tolerada depende do uso final da aplicação e frequentemente do dono da nova marca de bebida envolvida. Pré-formas usadas para fabricar garrafas de água frequentemente tem especificações inferiores para AA do que pré-formas usadas para refrigerantes gasosos (CSD). Por exemplo, o nível máximo aceitável de AA em pré-formas de CSD pode ser cerca de 8 ppm, enquanto o nível máximo aceitável de AA em algumas pré-formas de água pode ser cerca de 3 ppm. Pré-formas planejadas para o uso em ambos, mercados de água e CSD, pré-formas de duplo uso, frequentemente tem especificações similares para AA a

das pré-formas usadas somente no mercado de água. A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usada depende do alvo no poliéster, que depende da aplicação de uso final e/ou do dono da nova marca de bebida envolvida. Por exemplo, o nível marcado de fósforo no PET será superior para água ou aplicações de duplo uso do que para aplicações em CSD. Já que a última adição de desativador de catalisador pode causar perda de viscosidade intrínseca, a quantidade mínima possível de desativador deveria ser adicionada para alcançar o nível marcado de AA na parte para uma dada aplicação. Se o desativador é corrosivo, esta é outra razão para usar a quantidade mínima possível de catalisador para alcançar o nível marcado de AA na parte de uma dada aplicação.

No caso onde um composto de alumínio e/ou um composto de metal alcalino e/ou um composto alcalino terroso é usado para catalisar a policondensação, é levado em consideração a quantidade cumulativa de alumínio, metais alcalinos ou alcalinos terrosos, e quaisquer outros metais catalisadores presentes na fusão. A relação de moles de fósforo para o total de moles de alumínio e metal alcalino terroso e/ou metal alcalino ($P=M$ MR onde M é considerado para ser a soma de moles de alumínio, as moles de metais alcalinos terrosos, se presentes e as moles de metais alcalinos, se presentes, onde MR para relação molar) é geralmente pelo menos 0.1:1, ou pelo menos 0.3:1, ou pelo menos 0.5:1, ou pelo menos 0.7:1, ou pelo menos 1:1, e até cerca de 5:1, ou mais preferivelmente, até cerca de 3:1, ou até 2:1, ou até 1.8:1, ou até 1.5:1. Quantidades excessivamente grandes de compostos de fósforo deveriam ser evitadas para minimizar a perda na viscosidade intrínseca do polímero quando da adição do composto de fósforo para a fusão de poliéster. Além disso, no caso de catalisadores de alumínio e metais alcalinos, existe uma quantidade ótima de fósforo para obter a menor quantidade de AA gerada; por esse motivo, compostos de fósforo em excesso, especialmente se eles são acídicos, podem aumentar a quantidade de AA

gerada. A faixa preferida para P:M MR é 0,5 a 1,5.

Compostos de metais diferentes de alumínio, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos podem reagir também com compostos de fósforo. Se, além dos compostos de alumínio, metais alcalinos e/ou metais alcalinos terrosos, outros compostos de metal que reajam com compostos de fósforo estão presentes, então a quantidade de composto de fósforo adicionada mais tarde é desejavelmente em excesso daquela exigida para alcançar a P:M MR marcada para assegurar que os compostos de fósforo reajam ou combinem com todos os metais reativos presentes. Em outra forma de realização da invenção, a composição de polímero de poliéster contém átomos de alumínio dentro de uma faixa de 5 ppm a 100 ppm, ou de 7 a 60 ppm, ou de 8 ppm a 20 ppm, com base no peso do polímero de poliéster, e a relação molar de todo metal alcalino terroso e/ou átomos de metal alcalino para as moles de átomos de alumínio é dentro de uma faixa de 0.5:1 a 6:1, ou 1:1 a 5:1, ou 2:1 a 4:1, e a relação P:M está na faixa de 0.1:1 a 3:1, ou de 0.3:1 a 2:1, ou de 0.5:1 a 1.5:1. Preferivelmente, a composição de polímero de poliéster contém alumínio e pelo menos um de lítio ou sódio ou potássio ou uma combinação dos mesmos. Em uma forma de realização, a composição contém alumínio e lítio, ou átomos de alumínio e sódio.

No caso de um catalisador de policondensação de titânio, em que o desativador de catalisador compreende um composto de fósforo, em outra forma de realização da invenção, o desativador está presente em uma relação molar P:Ti (de P:Ti) de pelo menos 0.015:1, ou pelo menos 0.7:1, ou pelo menos 1:1.

Em outra forma de realização, uma faixa desejável de átomos de titânio é de cerca de 2 a cerca de 20 ppm com base no peso do poliéster, ou de cerca de 4 ppm a cerca de 15 ppm, ou de cerca de 5 ppm a cerca de 10 ppm.

Uma vez que um dos benefícios da invenção é a facilidade

com que o sistema de catalisador pode ser desativado, deve-se tomar cuidado para não adicionar o composto de fósforo ou outro desativador muito cedo à medida que isto retardaria a taxa de policondensação. A adição da quantidade final de fósforo desejada deveria ser completada somente quando da conclusão substancial da policondensação e daí em diante, e preferivelmente, a quantidade final de composto de fósforo desejada não deveria ser adicionada para a fusão de polímero no processo de fabricação da fase em fusão até a conclusão substancial da policondensação e daí em diante.

Nas formas de realização em que os compostos de fósforo são adicionados na polimerização da fase em fusão, com a quantidade final de fósforo queremos dizer a quantidade final de fósforo desejada no polímero de poliéster saindo do processamento de fabricação da fase em fusão ou como aparecendo em um grânulo. Se desejado, uma quantidade parcial de composto de fósforo pode ser adicionada mais cedo no processo de fabricação da fase em fusão, tal como no início da policondensação, provendo que uma porção de fósforo representando a quantidade final seja adicionada depois no curso da policondensação ou daí em diante, mas antes da solidificação como explicado mais abaixo. Para maximizar as taxas de policondensação e/ou produção, a maior parte, ou preferivelmente o grosso, ou mais preferivelmente todo o composto de fósforo é adicionado depois para o processo de fabricação da fase em fusão. Para os versados na arte, é sabido que os processos que envolvem troca de éster podem exigir a adição de um composto de fósforo imediatamente seguinte a troca de éster para desativar o catalisador de troca de éster. Se o catalisador de troca de éster é provido também como pelo menos parte da catálise na zona de policondensação, a adição de fósforo depois da troca de éster é omitida.

Para minimizar a perda de viscosidade intrínseca se quantidades grandes de fósforo são adicionadas, ou para minimizar ainda o potencial de perda de viscosidade intrínseca mesmo se em quantidades

moderadas ou ótimas de fósforo são adicionadas, é desejável adicionar o composto de fósforo puro, isto é, sem diluição adicional, tal como no caso de 85% ou mais de ácido fosfórico. Se um veículo é usado, é preferido que o veículo seja não reativo, isto é, não quebre a cadeia de polímero nem aumente as taxas de geração de AA. Água, álcoois, glicóis e PET com peso molecular inferior são conhecidos por quebrar a cadeia de polímero. Uma vez que a quantidade mínima de composto de fósforo e a perda associada de viscosidade intrínseca são conhecidas, o processo da fase em fusão pode ser realizado de modo que a viscosidade intrínseca, fabricada antes da desativação/estabilização, é superior a quantidade de perda de viscosidade intrínseca esperada de modo que o alvo de viscosidade intrínseca pode ser alcançado.

Uma vez que a viscosidade desejada é obtida na zona do acabador e o desativador é adicionado depois, a fusão é geralmente processada para converter o PET em fusão em grânulos sólidos amorfos. Tipicamente, o peso de um único grânulo sólido amorfo estaria na faixa de 0,01 a 10 gramas. Uma viscosidade intrínseca apropriada da fase em fusão pode estar na faixa de 0,5 dL/g a 1,2 dL/g. Entretanto, uma vantagem do presente processo é que a etapa de tratamento em estado sólido pode opcionalmente ser evitada. O tratamento em estado sólido é comumente usado para aumentar o peso molecular (e a viscosidade intrínseca) dos grânulos no tratamento em estado sólido, frequentemente em pelo menos 0,05 unidades, e mais tipicamente de 0,1 a 0,5 unidades.

O método e equipamento para converter polímero em fusão saindo dos reatores da fase em fusão em grânulos não é limitado, e qualquer sistema convencional usado para fabricação de grânulos é apropriado na prática da invenção. Por exemplo, cordões da fusão de polímero de poliéster são resfriados pelo menos na superfície para abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero para formar um polímero de poliéster resfriado,

seguido pela pelotização do polímero de poliéster resfriado para formar grânulos sólidos amorfos. Estes grânulos podem opcionalmente ser cristalizados. Alternativamente, o polímero em fusão pode ser extrusado através de um molde e cortado imediatamente em grânulos antes que o polímero de poliéster resfrie abaixo de sua temperatura de transição vítrea. Estes grânulos podem opcionalmente ser cristalizados antes que o polímero resfrie abaixo de sua temperatura de transição vítrea.

Deveria ser observado que para alguma cristalização dos polímeros de poliéster e/ou “tratamento em estado sólido” pode ser muito difícil. Por exemplo, PET compreendendo ciclo-hexanometanol copolimerizado (CHDM) nas quantidades de 15 ou mais por cento em peso de componente diol é amorfo ou tem uma porcentagem cristalina baixa (por exemplo, menos do que 1% cristalino ou menos do que 5% cristalino ou menos do que 10% cristalino). Por esse motivo, em uma forma de realização da invenção, especialmente com referência a partículas de polímeros de poliéster sólidos, as referidas partículas são limitadas àquelas combinações de materiais copolimerizados (por exemplo, diácidos e dióis) que podem ser rapidamente completamente cristalizadas, tipicamente com uma porcentagem de cristalinidade de pelo menos 10% ou pelo menos 20%.

Em uma forma de realização preferida, o objetivo do processo difere substancialmente de processos anteriores em que ele é capaz de produzir um produto com viscosidade inerente suficientemente alta diretamente na fase em fusão, sem envolver qualquer necessidade para uma polimerização subsequente no estado sólido, frequentemente chamada “tratamento em estado sólido”. A não realização do tratamento em estado sólido também pode ainda permitir a moldagem direta a partir da fusão. Estas vantagens são alcançadas através do uso de pelo menos um catalisador de policondensação em conjunção com um desativador de catalisador, tais como, ácido fosfórico ou sais de amina de ácidos contendo fósforo, que são

adicionados mais tarde no estágio de policondensação. Descobriu-se surpreendentemente que o método presente pode permitir um tempo de policondensação reduzido, criar um produto com viscosidade inerente apropriada sem tratamento em estado sólido, e produzir um produto sólido exibindo teor reduzido de acetaldeído residual nas partículas de poliéster sólido, geração reduzida de acetaldeído quando da fusão e concentração relativamente forte de terminais vinílicos.

As partículas sólidas produzidas no processo da fase em fusão preferivelmente têm uma taxa de geração de acetaldeído, quando medida em um plastômetro para extrusão a 295°C por 5 minutos, de 20 ppm ou menos, ou 18 ppm ou menos, ou 16 ppm ou menos, ou 13 ppm ou menos, ou 11 ppm ou menos, ou 10 ou menos, ou 8 ou menos. O processo da invenção não exige a fusão das partículas a 295°C por 5 minutos para fabricar artigos moldados. No caso da medição da taxa de geração de acetaldeído em pré-forma, é suficiente usar o método ASTM # como descrito acima sem submeter as pré-formas a uma história adicional em fusão já que devido a fabricar uma pré-forma, os grânulos são fundidos em uma extrusora antes da moldagem por injeção. Quando as partículas de poliéster são alimentadas para uma extrusora, que é parte de uma máquina de moldagem por injeção, pré-formas de 566,99 g fabricadas a partir de partículas de poliéster sólido da invenção tem um nível de AA de 10 ppm ou menos, 8 ppm ou menos, 6 ppm ou menos, 5 ppm ou menos, ou 4 ppm ou menos sob quaisquer condições de fabricação, mas para propósitos de determinar o nível de geração de AA, o nível é determinado com uma temperatura no tambor de 285°C e um tempo de residência em fusão de cerca de 2 minutos.

As partículas sólidas produzidas no processo de fabricação da fase em fusão preferivelmente tem uma concentração de terminais vinílicos de 8 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 1,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 2,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 3,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 5 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

As partículas da invenção são diretamente ou indiretamente acondicionadas como um material em bruto dentro de recipientes de expedição, que são então expedidos para clientes ou distribuidores. É preferido submeter as partículas cristalizadas a qualquer forma de realização de processo descrito aqui sem a polimerização das partículas no tratamento em estado sólido em qualquer ponto antes de acondicionar as partículas em recipientes de expedição. Com a exceção da polimerização no tratamento em estado sólido, as partículas podem ser submetidas a numerosas etapas de processamento adicional em/entre qualquer das etapas expressas.

Recipientes de expedição são recipientes usados para expedição por terra, mar ou ar. Exemplos incluem vagões ferroviários, recipientes com reboque semi motorizados, caixas Gaylord, cascos de navio, ou qualquer outro recipiente que é usado para transportar partículas de poliéster acabadas para um cliente. Clientes são tipicamente entidades convertedoras que convertem as partículas em pré-formas ou outros artigos moldados.

Os recipientes de expedição contém um material em bruto de partículas de poliéster. O material em bruto ocupa um volume de pelo menos 3 metros cúbicos. Em formas de realizações preferidas, o material em bruto no recipiente de expedição ocupa um volume de pelo menos 5 metros cúbicos, ou pelo menos 10 metros cúbicos. Tipicamente, o peso individual de uma partícula de poliéster acabada estaria na faixa de 0,01 a 10 gramas.

Em uma forma de realização, são providas partículas de polímero de poliéster acabadas tendo uma viscosidade intrínseca média de 0,68 dL/g, ou 0,70 dL/g, ou 0,72 dL/g, ou 0,74 dL/g, ou 0,76 dL/g, ou 0,80 dL/g, obtida em uma polimerização da fase em fusão e um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos, ou de 5 ppm ou menos; em que as referidas partículas compreendem um nível de alumínio em uma quantidade de 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 8 ppm, ou pelo menos 11

ppm, ou pelo menos 15 ppm, com base no peso dos polímeros. Preferivelmente, as partículas de poliéster no recipiente de expedição também tem uma concentração de terminais vinílicos de 8 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 1,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 2,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 3,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais, ou 5 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

5 Preferivelmente, as partículas de poliéster no recipiente de expedição também têm um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, preferivelmente pelo menos 30%; e as partículas também contêm um nível não zero de um metal alcalino terroso ou metal alcalino, junto com um nível não zero de fósforo. Mais preferivelmente, a geração de AA de tais partículas é menor do que 20
10 ppm, ou menor do que 18 ppm, ou menor do que 16 ppm, ou menor do que 14 ppm, ou menor do que 12 ppm, ou menor do que 10 ppm, e as partículas tem um brilho L^* de pelo menos 55, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70, ou pelo menos 73, ou pelo menos 76, e não tem removedores de AA. As partículas estão desejavelmente contidas em um recipiente de
15 expedição. Mais preferivelmente, as partículas não foram polimerizadas no tratamento em estado sólido. Com partículas “acabadas”, queremos dizer partículas que tenham sido submetidas pelo fabricante da partícula a todas as condições de processamento necessárias para produzir uma partícula pronta para ser alimentadas nas tremonhas do secador associada com uma máquina
20 de moldagem ou diretamente para uma máquina de moldagem usada para converter as partículas em artigos, sem quaisquer etapas adicionais de processamento realizadas pelo fabricante da partícula.

Produtos moldados podem ser formados a partir de produtos da fase em fusão através de quaisquer técnicas convencionais conhecidas
25 pelos versados na arte. Por exemplo, produtos da fase em fusão, opcionalmente polimerizados no tratamento em estado sólido, que são cristalizados para um grau de cristalização de pelo menos 10%, são alimentados para uma máquina de extrusão em fusão e moldagem por injeção da fusão dentro de modelos tais como pré-formas apropriadas para moldagem

a sopro por estiramento em recipientes para bebidas e alimentos, ou uma máquina para moldagem por injeção, ou uma máquina para meramente extrusar dentro de outras formas tal como folhas. Processos apropriados para formar os produtos são conhecidos e incluem extrusão, moldagem a sopro por extrusão, fundição em fusão, moldagem por injeção, um processo de fusão para moldar, moldagem a sopro com estiramento (SBM), termoconformação, etc.

Exemplos de tipos de produtos moldados que podem ser formados a partir de produtos da fase em fusão e da composição de polímero de poliéster da invenção incluem folha; filme; embalagens e recipientes tais como pré-formas, garrafas, jarros, e bandejas; hastes; tubos; tampas; e filamentos e fibras. Garrafas para bebidas feitas de tereftalato de polietileno apropriadas para conter água ou bebidas gasosas, garrafas para bebidas aquecidas apropriadas para conterem bebidas que são colocadas quentes dentro das garrafas são exemplos de tipos de garrafas que são feitas a partir das partículas cristalizadas da invenção. Exemplos de bandejas são aquelas que são dupla refratária e outras bandejas CPET.

Em outra forma de realização, o artigo moldado preferivelmente não tem um removedor de acetaldeído orgânico. Preferivelmente, ingredientes adicionados as partículas de poliéster sólido na etapa de processamento em fusão não incluem removedores de acetaldeído orgânico.

Como descrito acima, os desativadores de catalisador são adicionados mais tarde no curso da policondensação ou daí em diante mas antes da solidificação. É também possível adicionar uma pequena quantidade de desativador mais cedo no processo de fabricação da fase em fusão embora adicionando o grosso de desativador depois na fabricação da fase em fusão. Além da forma de realização onde a quantidade total de desativador é adicionada durante o processo da fase em fusão para a fabricação do polímero

de poliéster, em outra forma de realização, uma porção da quantidade total de desativador é adicionada para o polímero de poliéster em pelo menos dois estágios, uma vez no processo da fase em fusão para fabricação do polímero de poliéster e novamente em qualquer ponto depois que o polímero de poliéster seja solidificado e antes que o artigo seja formado a partir do polímero de poliéster, tal como durante o processamento em fusão do polímero de poliéster para fabricar um artigo como convencionalmente feito em uma extrusora ou máquina de moldagem por injeção para fabricar o artigo. Em ainda uma outra forma de realização, a quantidade total de desativador é adicionada depois da solidificação e antes de fabricar o artigo.

A adição parcial ou total de composto de fósforo depois da solidificação do processo de fabricação da fase em fusão pode ser realizada ou realizando a composição em fusão do desativador de catalisador com as partículas de polímero de poliéster para formar um concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster contendo composto(s) de desativador(s) de catalisador aleatoriamente dispersos, depois do que o concentrado é alimentado para a zona de processamento em fusão para fabricar um artigo junto com uma corrente de alimentação de partículas de poliéster; ou uma corrente de compostos de desativador de catalisador pode ser adicionada diretamente como uma corrente pura, ou em uma pasta fluida ou dispersão feita com um veículo líquido, junto com uma corrente de partículas de polímero de poliéster para a zona de processamento em fusão para fabricar os artigos. Desse modo, é provida uma forma de realização em que polímeros de poliéster cristalino são produzidos a partir de um processo na fase em fusão sem um desativador de catalisador adicionado mais tarde, seguido pela mistura do desativador de catalisador com o polímero de poliéster através de uma extrusão por composição ou em uma porção da extrusora do processo de moldagem por injeção tal como aquela usada para misturar em fusão ingredientes sólidos, líquidos, ou fundidos dentro de uma corrente de

polímero de poliéster em uma extrusora, ou aquela usada para fabricar um artigo moldado através de extrusão no processo de moldagem por injeção, ou misturando em qualquer outro dispositivo de misturação.

5 Nesta forma de realização, o dispositivo de misturação onde o desativador de catalisador é introduzido pode ser parte do processo de moldagem por injeção, ou ele pode ser uma etapa separada antes da moldagem por injeção. O desativador de catalisador pode ser introduzido puro, em um veículo líquido ou através de um concentrado de polímero. A introdução pura ou em um veículo líquido é mais preferida já que a reação do
10 desativador de catalisador com o catalisador no veículo do polímero pode diminuir a efetividade. Se o desativador de catalisador é um líquido e é adicionado puro ou em um veículo líquido, um misturador em condições ambientes poderia ser usado para revestir os grânulos com o aditivo líquido antes de entrar dentro de uma extrusora. Se a via do concentrado de polímero
15 é usada, os grânulos concentrados poderiam ser misturados a seco em condições ambientes com os grânulos fabricados exclusivamente na fase em fusão para fabricar uma mistura tipo “sal e pimenta”. Estes mesmos comentários e abordagens se aplicam também a misturação em fusão do desativador de catalisador com grânulos que tiveram tratamento em estado
20 sólido.

 Esta forma de realização é particularmente utilizável se os grânulos são polimerizados no tratamento em estado sólido. A incorporação do desativador de catalisador na fase em fusão pode em alguns casos diminuir a taxa de tratamento em estado sólido. Caso alguém deseje polimerizar os
25 grânulos de poliéster no estado sólido, é vantajoso adicionar o desativador de catalisador depois que os grânulos tenham sido submetidos a um processo de polimerização no tratamento em estado sólido.

 Esta invenção pode ser ilustrada ainda através dos exemplos adicionais das formas de realização da mesma, embora deva ser entendido que

estes exemplos estão incluídos meramente com propósitos de ilustração e não são planejados para limitar o escopo da invenção.

Exemplos

5 O oligômero de PET usado como um material de partida no Exemplo Comparativo 1 e Exemplo 1 tem cerca de 94 a 96,5% de conversão através de RMN de prótons. O nível de concentração de ácido isoftálico é cerca de 2,0 a 2,2 moles%. O nível de concentração de dietileno glicol é de cerca de 4,6 a 4,8 moles%.

10 O ajuste entre o agitador e o frasco pode impactar no tempo do acabador exigido durante ciclos terminados com torque. Um agitador com pá é selecionado para ter um ajuste típico com o frasco sendo usado. Antes do ciclo pasta de dente é colocada no frasco, que é então equipado com um agitador com pá, cabeça de polímero, tubo teflon com ressalto e mangueira. O frasco é invertido quando o agitador é empurrado e virado manualmente. As
15 áreas claras em ambos os lados do centro são medidas. A largura das áreas claras deveria totalizar entre 1,7 e 2,7 cm. O frasco é enxaguado com água e acetona antes do uso.

Para a policondensação, o oligômero moído (103 g) é pesado dentro de um frasco de meio litro com fundo redondo e um gargalo
20 selecionado pelo parágrafo precedente. A solução ou mistura de catalisador é adicionada ao frasco. O frasco é equipado com um agitador com pá de aço inoxidável 316 L selecionado pelo parágrafo precedente e uma cabeça de polímero de vidro equipada com um tubo Teflon com ressalto e mangueira. Depois de fixar a cabeça do polímero em um braço lateral e uma mangueira
25 para purga, duas purgas de nitrogênio a 0,5 torr (0,07 kPa) são completadas.

Discos de polímero fabricados no laboratório são resfriados da parte externa (onde o polímero encontra o frasco) para a interna (onde o polímero encontra a haste do frasco; a parte mais funda do disco é no centro onde a haste do agitador está localizada). Enquanto os discos de polímero

fabricados no laboratório são resfriados, alguma geração de AA pode ocorrer. Em um ambiente de produção de fabricação industrial, cordões fundidos ou glóbulos em fusão que se tornam partículas ou grânulos são muito mais finos e resfriam muito mais rapidamente do que discos relativamente grandes ou
5 são resfriados bruscamente. A porcentagem de redução de AA é ainda de interesse como um ponto relativo de comparação já que todas as amostras em um exemplo tem cerca do mesmo tempo de resfriamento.

Exemplo Comparativo 1

O oligômero e procedimento usados são descritos
10 nos parágrafos precedentes das seções de Exemplos. Uma solução de Sb 0,94% peso/peso é fabricada a partir de triacetato de antimônio em etileno glicol.

Isopropóxido de alumínio, hidróxido de titânio e etileno glicol
15 são aquecidos até 125°C em uma garrafa aberta, que é equipada com uma purga de nitrogênio, uma barra de agitação magnética e um termopar. A mistura é aquecida por cerca de 3,5 h uma vez que 125°C são alcançados. O nível alvo para alumínio é 0,3% em peso, e a relação molar alvo Li:Al de 1, 3 ou 5. Por ICP-OES a mistura com a relação molar Li:Al de 1 tem 0,33% em peso de Al e 0,084% em peso de Li. Por ICP-OES, a mistura com a relação
20 molar Li:Al de 3 tem 0,33% em peso de Al e 0,28% em peso de Li. Por ICP-OES, a mistura com a relação molar Li:Al de 5 que é aquecida por cerca de 3 h, tem 0,38% em peso de Al e 0,45% em peso de Li.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a
25 seguinte disposição experimental. Para os controles Sb, a temperatura dos estágios 5 - 12 são 280°C. Para os ciclos experimentais, a temperatura listada na Tabela 8 é a única usada na disposição para os estágios 5 - 12. O alvo para alumínio é 10 ou 25 ou 40 ppm. A relação molar alvo Li:Al é 1, 3 ou 5.

Estágio	Tempo (min.)	Temperatura °C	Vácuo (torr) (0,13 kPa)	Agitação (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	200*
7	1	285	30*	300
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	500#	285	0,5	30

* = rampa; # = terminação com torque

O sistema de agitação é calibrado automaticamente com torque entre os estágios 4 e 5. O estágio acabador (# 12) é terminado quando o torque alvo do agitador é alcançado ou excedeu em três ocasiões separadas. Nenhum composto de fósforo é adicionado para qualquer dos ciclos no exemplo.

Tabela 1

Amostra	Temp. (°C)	Tempo do Acabador (min.)	ICP Al médio (ppm)	ICP Li médio (ppm)	ICP Li:Al MR médio	IhV (dL/g)	ItV (dL/g)
184	275	278,24	11,8	2,65	0,87	0,847	0,899
185	285	182,83	11,7	2,65	0,88	0,88	0,936
196	285	170,02	11,35	2,55	0,87	0,882	0,939
199*	275	167,72	37,1	9,9	1,04	0,897	0,956
5	285	73,02	39,25	9,8	0,97	0,879	0,935

* Os dados de ICP relatados no - 199 é uma medição única.

Amostra	ICP Al médio (ppm)	ICP Li:Al MR médio	VEG (µeq/g)	Geração de AA (ppm)
184	11,8	0,87	1,1	18,12
185	11,7	0,88	2,3	22,11
196	11,35	0,87	2,1	21,89
199	37,1	1,04	0,2	26,14
5	39,25	0,97	0,2	25,04

Na ausência de um desativador de catalisador, níveis relativamente baixos de Al combinados com relações molares relativamente baixas de Li:AL resultam em concentrações de grupos terminais vinílicos de 8 µeq/g ou superior e geração de AA a 295°C por 5 minutos (Geração de AA 295/5) que é menor do que ou igual a 22 ppm ou muito perto disso. Por exemplo, ver Amostras 184, 185 e 196 na Tabela 1. Na temperatura de

policondensação mais alta de 285°C (Amostras 185 & 196), os grupos terminais vinílicos (VEG) são superiores e a geração de AA também; entretanto, os terminais vinílicos aumentam mais em forma de porcentagem do que a geração de AA. Nos três casos (Amostras 184, 185 e 196), pode ser teorizado que o baixo nível de Al e a baixa relação molar de Li:Al não confere atividade catalítica suficiente para converter a maior parte dos terminais vinílicos para AA; entretanto, a teoria é de não ligação. Para outras amostras sem um desativador de catalisador (Amostras 199 & 5), existem níveis superiores de Al e Li, que pode resultar em atividade catalítica suficiente para converter mais VEG para AA; por esse motivo, Os números de VEG são inferiores a 0,8 $\mu\text{eq/g}$, e os números de geração de AA 295/5 são superiores a 22 ppm. Os tempos mais curtos do acabador suportam a atividade catalítica aumentada das amostras fabricadas com níveis superiores de Al & Li. Para polímeros aquecidos a 275°C, a amostra fabricada com níveis superiores de Al & Li (Amostra 199) tem um tempo no acabador que é de cerca de 111 minutos mais curto do que o da amostra fabricada com níveis inferiores de Al & Li (Amostra 184). Para polímeros fabricados a 285°C, a amostra fabricada com níveis superiores de Al & Li (Amostra 5) tem um tempo no acabador que é de cerca de 103 minutos mais curto na média do que o das amostras fabricadas com níveis inferiores de Al & Li (Amostras 185 & 196).

Exemplo 1

O oligômero e o procedimento usados são descritos no início da seção de Exemplos. A solução de antimônio e as misturas de alumínio/lítio usadas são descritas no Exemplo Comparativo 1. O alvo para alumínio é 10 ou 25 ou 40 ppm. A relação molar alvo Li:Al é 1, 3 ou 5. A relação molar de fósforo para metais (P:M MR) é 0, 0,5 ou 1, onde as moles de metais no denominador são a soma das moles de Li mais as moles de Al.

Onde a P:M MR não é igual a zero na Tabela 2, ácido

fosfórico a 85% é adicionado no Estágio 14 da disposição seguinte de polimerização. Dependendo do alvo para fósforo, ácido fosfórico a 85% é adicionado sem diluição para alvos superiores ou como uma solução 50:50 ou 1:1 de ácido fosfórico a 85% e água Millipore para alvos inferiores. Uma exceção é a Amostra 12 onde uma relação de 75:25 de ácido fosfórico (85%): Uma solução de água Millipore é usada.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição. A temperatura listada na Tabela 2 é a única usada nos estágios de 5 a 16 da disposição. Os tempos do acabador usados no estágio 12 são com base nos tempos do acabador determinados de uma maneira análoga para aqueles mostrados no Exemplo Comparativo 1.

Estágio	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Vácuo (torr) (0,13 kPa)	Agitação (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	Variável	285	0,5	30
13	3	285	650*	30
14	2	285	650	30
15	1	285	0,5*	45*
16	5	285	0,5	45

* = rampa

O sistema de agitação é calibrado automaticamente com torque entre os estágios 4 e 5. Calibração com torque significa que o torque antecedente, que é o torque antes que o polímero começa a se acumular apreciavelmente, é determinado e subtraído do torque medido assim que o polímero aumenta em peso molecular.

Tabela 2

Amostra	Relação Molar Li:Al	Temp. (°C)	Relação Molar P:M	Tempo do Acabador (min.)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP Li:Al MR	ICP P (ppm)	ICP P:M MR
21	1	275	0	274	9,2	2,4	1,01	0	0,0
71	1	275	1	274	10,6	2,5	0,92	21,1	0,9
10	1	285	0	174	9,6	2,5	1,01	3,4	0,2
39	1	285	1	174	10,8	2,5	0,9	12,9	0,5
49	3	280	0,5	182	9	8	3,46	26,7	0,6
50	5	275	0	189	10,9	11,4	4,07	2	0,0
72	5	275	1	189	13,4	11,9	3,45	55,4	0,8
25	5	285	0	90	11,4	11,1	3,78	1,9	0,0
67	5	285	1	90	9,5	11,1	4,54	62,4	1,0
66	1	280	0,5	143	26,3	6	0,89	29,8	0,5
26	3	280	0	114	21,2	17,2	3,15	1,8	0,0
1	3	280	0,5	114	23,2	19,3	3,23	50,2	0,4
2	3	280	0,5	114	24,6	19,6	3,1	61,6	0,5
3	3	280	0,5	114	24,8	19,5	3,06	59,5	0,5
27	3	280	0,5	114	24,7	18,5	2,91	46,3	0,4
28	3	280	0,5	114	22	17,7	3,13	44,7	0,4
29	3	280	0,5	114	22,8	18,3	3,12	55,3	0,5
57	3	280	0,5	114	23	18,3	3,09	43,7	0,4
58	3	280	0,5	114	22,8	18,9	3,22	51,3	0,5
59	3	280	0,5	114	24,5	18,5	2,94	54,4	0,5
73	3	285	0,5	64	24	18,6	3,01	47,6	0,4
69	5	280	0,5	84	25	28,4	4,42	85,4	0,5
20	1	275	0	163	36,7	9,2	0,97	0	0,0
48	1	285	0	63	37,6	9,7	1	2	0,0
47	1	285	1	63	40,4	9,95	0,98	123,4	1,3
76	1	285	1	63	37,8	9,9	1,02	99,4	1,1
51	5	275	0	129	35,3	44,8	4,93	2	0,0
56	5	285	0	29	37,7	45,7	4,71	2	0,0
77	5	285	1	29	36,8	42,85	4,53	299,4	1,3
6		280		100					
7		280		100					
8		280		100					
31		280		100					
32		280		100					
33		280		100					
60		280		100					
61		280		100					
64		280		100					

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Temp. (°C)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	IhV (dL/g)	ItV (dL/g)
21	9,2	2,4	0	275			0,784	0,828
71	10,6	2,5	21,1	275			0,775	0,818
10	9,6	2,5	3,4	285			0,86	0,914
39	10,8	2,5	12,9	285			0,823	0,872
49	9	8	26,7	280			0,895	0,953
50	10,9	11,4	2	275			0,876	0,932
72	13,4	11,9	55,4	275			0,781	0,825
25	11,4	11,1	1,9	285			0,87	0,925
67	9,5	11,1	62,4	285			0,775	0,818
66	26,3	6	29,8	280			0,843	0,894
26	21,2	17,2	1,8	280			0,889	0,947
1	23,2	19,3	50,2	280			0,869	0,924
2	24,6	19,6	61,6	280			0,824	0,873
3	24,8	19,5	59,5	280			0,83	0,88
27	24,7	18,5	46,3	280			0,813	0,861
28	22	17,7	44,7	280			0,813	0,861
29	22,8	18,3	55,3	280			0,82	0,868
57	23	18,3	43,7	280			0,812	0,859
58	22,8	18,9	51,3	280			0,841	0,892
59	24,5	18,5	54,4	280			0,818	0,555
73	24	18,6	47,6	285			0,822	0,871
69	25	28,4	85,4	280			0,773	0,816
20	36,7	9,2	0	275			0,855	0,908
48	37,6	9,7	2	285			0,835	0,885
47	40,4	9,95	123,4	285			0,714	0,75
76	37,8	9,9	99,4	285			0,723	0,76
51	35,3	44,8	2	275			0,89	0,948
56	37,7	45,7	2	285			0,804	0,85
77	36,8	42,85	299,4	285			0,658	0,688
6				280	238,6	74,5	0,728	0,766
7				280	242,1	72,1	0,746	0,786
8				280	226,4	65,8	0,763	0,804
31				280	229,8	92,8	0,708	0,743
32				280	238	57,2	0,769	0,811
33				280	234,9	65,3	0,764	0,806
60				280	241,8	110,4	0,758	0,799
61				280	245,9	119,2	0,792	0,837
64				280	245,3	104,2	0,776	0,819

Amostra	ICP Al (ppm)	Relação Molar Li:Al	ICP Li (ppm)	Temp. (°C)	Relação Molar P:M	ICP P (ppm)	% de Crist.
21	9,2	1	2,4	275	0	0	39,6
71	10,6	1	2,5	275	1	21,1	37,1
10	9,6	1	2,5	285	0	3,4	34,4
39	10,8	1	2,5	285	1	12,9	34,6
49	9	3	8	280	0,5	26,7	34,3
50	10,9	5	11,4	275	0	2	32,7
72	13,4	5	11,9	275	1	55,4	33,9
25	11,4	5	11,1	285	0	1,9	39,3
67	9,5	5	11,1	285	1	62,4	38,9
66	26,3	1	6	280	0,5	29,8	36,5
26	21,2	3	17,2	280	0	1,8	50,4
1	23,2	3	19,3	280	0,5	50,2	38
2	24,6	3	19,6	280	0,5	61,6	35,2
3	24,8	3	19,5	280	0,5	59,5	35,1
27	24,7	3	18,5	280	0,5	46,3	40,4
28	22	3	17,7	280	0,5	44,7	41,9
29	22,8	3	18,3	280	0,5	55,3	32,6
57	23	3	18,3	280	0,5	43,7	30,9
58	22,8	3	18,9	280	0,5	51,3	41,9
59	24,5	3	18,5	280	0,5	54,4	40,3
73	24	3	18,6	285	0,5	47,6	36,3
69	25	5	28,4	280	0,5	85,4	37,1
20	36,7	1	9,2	275	0	0	30,8
48	37,6	1	9,7	285	0	2	36,4
47	40,4	1	9,95	285	1	123,4	39,4
76	37,8	1	9,9	285	1	99,4	49,2
51	35,3	5	44,8	275	0	2	38,8
56	37,7	5	45,7	285	0	2	39,2
77	36,8	5	42,85	285	1	299,4	36,8
6				280			40,4
7				280			38,3
8				280			39,6
31				280			37,3
32				280			38,2
33				280			37,3
60				280			39,6
61				280			41,3
64				280			37,2

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Temp. (°C)	AA Residual (ppm)	GER. AA 295/5 (ppm)	Ger. AA 275/10 (ppm)	VEG (µeq/g)
21	9,2	2,4	0	275	21,0	18,5	15,4	0,5
71	10,6	2,5	21,1	275	11,8	9,4	7,3	1,4
10	9,6	2,5	3,4	285	37,7	22,7	22,9	1,4
39	10,8	2,5	12,9	285	18,1	12,7	10,5	2,9
49	9	8	26,7	280	17,6	8,7	6,0	0,7
50	10,9	11,4	2	275	25,6	22,1	16,9	0,2
72	13,4	11,9	55,4	275	11,0	10,0	6,6	0,7
25	11,4	11,1	1,9	285	38,0	22,9	20,0	0,3
67	9,5	11,1	62,4	285	21,8	12,7	9,8	1,4
66	26,3	6	29,8	280	17,0	9,5	6,0	1,4
26	21,2	17,2	1,8	280	35,9	25,6	17,5	0,2
1	23,2	19,3	50,2	280	4,9	9,8	6,7	0,6
2	24,6	19,6	61,6	280	4,1	8,1	6,1	0,9
3	24,8	19,5	59,5	280	4,1	9,7	5,7	0,9
27	24,7	18,5	46,3	280	12,8	9,7	7,2	0,4
28	22	17,7	44,7	280	15,1	9,3	7,4	0,4
29	22,8	18,3	55,3	280	16,5	9,0	9,6	0,4
57	23	18,3	43,7	280	15,4	10,5	8,2	0,4
58	22,8	18,9	51,3	280	16,6	8,7	5,8	0,8
59	24,5	18,5	54,4	280	12,8	8,5	7,9	0,9
73	24	18,6	47,6	285	22,9	10,3	7,3	1
69	25	28,4	85,4	280	21,7	9,4	6,2	0,7
20	36,7	9,2	0	275	24,0	23,0	18,9	0,2
48	37,6	9,7	2	285	44,7	27,6	21,0	0,2
47	40,4	9,95	123,4	285	35,5	21,7	20,6	0,8
76	37,8	9,9	99,4	285	30,7	17,5	15,8	1,1
51	35,3	44,8	2	275	26,2	34,2	22,6	0,2
56	37,7	45,7	2	285	65,4	41,0	25,7	0,2
77	36,8	42,85	299,4	285	41,6	18,6	13,8	1,4
6				280	22,9	31,7		0,9
7				280	30,1	33,4	25,0	1
8				280	29,4	33,3	23,6	1,1
31				280	28,2	28,2	20,8	1,2
32				280	34,2	34,1	26,9	0,7
33				280	36,6	34,9	18,2	0,5
60				280	25,6	31,0	22,5	1,2
61				280	33,6	33,7	15,9	1
64				280	31,3	34,4	22,2	1

Amostra	AA Residual (ppm)	GER AA 295/5 (ppm)	Ger. AA 275/10 (ppm)
CB-12	0,8	17,6	14,7
CB-12	0,7	16,9	14,7
CB-12	0,7	16,0	14,2
CB-12	0,9	18,2	19,3
CB-12	0,8	16,5	14,2
CB-12			14,8
CB-12			14,7
CB-12	0,8	17,3	14,9
CB-12		18,8	16,0

O poliéster comercial da Eastman Chemical Company disponível como CB-12 é submetido quando o teste de geração de AA é feito nas amostras experimentais.

As amostras 21, 10, 50, 25, 26, 20, 48, 51 e 56 não têm nenhum desativador adicionado mais tarde. Níveis baixos de terminais vinílicos (0,2 - 0,3 $\mu\text{eq/g}$) são vistos em todas estas amostras, exceto na -21 e -10. Nenhum desativador significa um catalisador que é ativo para ambos, para a policondensação e a conversão de grupos terminais vinílicos (VEG) em acetaldeído (AA). Níveis baixos de (VEG) nesta situação indica que o catalisador converteu a maior parte de VEG em AA. Sem estar sendo limitado por qualquer teoria, mais VEG são criados e estão disponíveis para conversão em AA à medida que a temperatura da policondensação aumenta sob circunstâncias comparáveis. Novamente, sem estar sendo limitado por qualquer teoria, mais catalisador, na forma de níveis mais altos de alumínio e relações molares mais altas Li:Al (MR) aumenta a conversão de VEG em AA. A amostra 56 tem um alvo para alumínio de 40 ppm e uma Li:Al MR de 5, e uma temperatura na policondensação de 285°C; por esse motivo, é esperado que a geração de AA depois do processamento em fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão seja a mais alta já vista para os polímeros catalisados com Li/Al. A amostra 51 tem um alvo para alumínio de 40 ppm e uma Li:Al MR de 5, e uma temperatura na policondensação de 275°C; por esse motivo, é esperado que a geração de AA seja a segunda mais

alta já vista para os polímeros catalisados com Li:/l. A próxima geração mais alta de AA é vista na Amostra 48 quando a temperatura de condensação é 285°C e o alvo para Al fica em 40 ppm mas a Li:Al M é diminuída para 1 (isto é, o nível de Li cai de ~45 ppm para ~10 ppm).

5 A taxa de geração mais baixa de AA sem nenhum catalisador adicionado é vista na Amostra 21, que é a temperatura mais baixa de policondensação (275°C), o alvo mais baixo para Al (10 ppm), e a Li:Al MR (1) mais baixa. Os VEG estão começando a se acumular (0,5 µeq/g) devido aos níveis baixos de catalisador (9,2 ppm Al & 2,4 ppm Li por ICP), e a
10 geração de AA está caindo a medida que menos VEG são convertidos para AA. Presumivelmente, a atividade catalítica baixa para conversão de VEG para AA é apoiada pela baixa taxa de policondensação ou tempo no acabador longo (274 min. ou ~4,5 horas). A amostra 10 também tem o alvo mais baixo para alumínio (10 ppm), e a Li:Al MR (1) mais baixa; entretanto ela tem uma
15 temperatura mais alta na policondensação (285°C). Mais VEG são fabricados em temperatura mais alta, e os níveis mais baixos de catalisador não resultam em mais conversão para AA; por esse motivo, os níveis de VEG aumentam grandemente (1,4 µeq/g) somente com uma geração de AA um pouco mais alta (22,7 ppm).

20 As amostras 39 e 67 são exemplos de PET catalisado com alumínio e lítio com o desativador adicionado mais tarde que tem níveis baixos de geração de AA (< 15 ppm AA no plastômetro para extrusão Ceast depois de 5 min. a 295°C) e fortes concentrações de grupos terminais vinílicos (> 1 µeq/g). Embora a alta temperatura na condensação e as cargas menores
25 de catalisadores sejam similares a da Amostra 10, a VEG é ainda maior na Amostra 39 devido a presença do desativador, que ainda diminui a atividade do catalisador para a conversão de VEG para AA e conseqüentemente, a VEG se acumula mais (2,9 µeq/g). A amostra 67 é similar a 39 em termos de nível de Al e temperatura de policondensação; entretanto, a Li:Al MR é muito mais

alta. O Li adicional apresenta resultados com um tempo muito menor no acabador para a 67 como quando comparado com a 39. Um tempo muito menor no acabador resulta em uma taxa de produção mais rápida e consequentemente, mais quilogramas de polímero por unidade de tempo.

5 As amostras 71 e 66 são exemplos de PET catalisado com alumínio e lítio com o desativador adicionado mais tarde que tem níveis muito baixos de geração de AA (< 10 ppm AA no plastômetro para extrusão Ceast depois de 5 min. a 295°C) e fortes concentrações de grupos terminais vinílicos (> 1 $\mu\text{eq/g}$). Embora ambas as amostras tenham uma Li:Al MR de 1, a
10 Amostra 66 tem um tempo muito mais curto no acabador do que a 71, porque ela tem ~ 26 ppm de Al em vez de ~ 10 ppm e uma temperatura de policondensação de 280°C em vez de 275°C .

Houve nove ciclos realizados com os alvos idênticos: Al (~ 24 ppm), relação molar de Li:Al de 3 (~ 19 ppm de Li), uma temperatura de
15 policondensação de 280°C , e uma relação molar de fósforo para metais (Li + Al) de 0,5. Todas os nove ciclos tiveram uma quantidade muito baixa de AA gerado (8,1 a 10,5 ppm) depois do processamento em um plastômetro para extrusão a 295°C por 5 minutos. Quatro destes ciclos tinham também grupos terminais vinílicos (VEG) com ou acima de 8 $\mu\text{eq/g}$: Amostras 2, 3, 58 & 59.
20 Um ciclo (Amostra 1) tinha VEG de 6 $\mu\text{eq/g}$. Com o desvio padrão do teste de VEG sendo 0,11 $\mu\text{eq/g}$ no nível de 0,76 $\mu\text{eq/g}$, o intervalo de confiança de 95% em torno de um teste único é $0,8 \pm 0,22$ $\mu\text{eq/g}$. Com variabilidade no teste, a Amostra 1 pode ter VEG de 0,8 $\mu\text{eq/g}$. As Amostras 27, 28, 29 & 57 tem VEG de 0,4 $\mu\text{eq/g}$. Existe também alguma variabilidade na preparação da
25 Amostra. A combinação de variabilidade na preparação da Amostra e no teste de VEG pode explicar estes números baixos de VEG.

As Amostras 49, 72 e 69 são ilustrações de PET catalisado com alumínio e lítio com o desativador adicionado mais tarde que tem níveis muitos baixos de geração de AA (10 ppm de AA ou menos no plastômetro

para extrusão Ceast depois de 5 minutos a 295°C) e grupos terminais vinílicos de 0,7 µeq/g. Com a variabilidade do teste, estas amostras podem ter VEG de 0,8 µeq/g ou mais.

A amostra 77 é uma ilustração de PET catalisado com alumínio e lítio com o desativador adicionado mais tarde que tem um nível moderado de geração de AA (> 15 ppm e < 22 ppm de AA no plastômetro para extrusão Ceast depois de 5 minutos a 295°C) e fortes concentrações de grupos terminais vinílicos (> 1,0 µeq/g). Fabricados com os mesmos alvos para catalisador e mesmas condições, o PET sem desativador (Amostra 56) tinha uma geração alta de AA (41 ppm) e baixa VEG (0,2 µeq/g). A adição de catalisador mais tarde diminuiu a geração de AA em cerca de 55% e aumentou a VEG 7 vezes.

Para as amostras específicas de PET testadas, existe uma P:M MR ótima. No laboratório onde estas amostras foram fabricadas, o ótimo P:M MR é entre cerca de 0,5 e 0,8, com a área mais plana sendo geralmente entre cerca de 0,6 e 0,7. Já que a P:M MR da 1 foi usada para a Amostra 77, a taxa de geração de AA pode ainda diminuir se uma P:M MR mais próxima do nível ótimo é usada. A P:M MR ótima pode depender também do método de adição de catalisador *inter lia*. Uma abordagem de uma corrente deslizante, fabricando o concentrado no *situ*, pode ter uma P:M MR ótima superior a da abordagem de adição mais direta usada aqui.

Exemplo Comparativo 2

Uma amostra de oligômero de PET preparada a partir de ácido tereftálico e etileno glicol, e contendo também cerca de 1,5 por cento de moles de cerca de 35% cis/65% trans 1,4-ciclo-hexanodimetanol foi empregada na policondensação. O oligômero continha também cerca de 1,2 por cento de dietileno glicol, que foi gerado durante a esterificação. Este oligômero tem cerca de 95% de conversão de grupos ácidos através de titulação/NMR de grupos ácidos, um M_n de cerca de 766 g/moles, e um M_w de 1478 g/moles.

Antes de ser submetido à policondensação, o oligômero moído (103 g) é pesado dentro de um frasco de meio litro, com fundo redondo e um gargalo. O catalisador empregado é tetrabutóxido de titânio e ele é adicionado ao frasco. Um agitador com pá de aço inoxidável e uma cabeça de polímero de vidro foram fixados no frasco. Depois de fixar a cabeça do polímero em um braço lateral e uma mangueira para purga, duas purgas de nitrogênio são completadas.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição.

Estágio	Tempo (minutos)	Temperatura °C	Vácuo (torr) (0,13 kPa)	Velocidade de Agitação (rpm)	Energia (kg-cm)	Bandeiras
1	0,1	270	730	0		
2	10	270	730	150*		
3	2	270	140*	300*		
4	1	270	140	300		Calibrar
5	10	270	25*	300		
6	10	270	25	300		
7	1	270	140*	300		
8	2	270	140	300		Catalisador(P)
9	1	270	25*	300		
10	10	270	25	300		
11	2	270	2*	30*		
12	1	270	0,2*	30		Vácuo
13	500#	270	0,2	30	alvo	Energia

* = rampa; # = terminação com torque

quando a temperatura = 300°C, mudar tudo de 270 para 300 (o mesmo para a 285).

quando vácuo = 2 torr (0,3 kPa), mudar tudo de 0,2 para 2 (o mesmo para 1,1 torr (0,15 kPa)).

Um banho em fusão de metal Belmonte é aumentado para circundar o frasco, e a disposição CAMILE™ é implementada. A temperatura usada para uma dada amostra é aquela indicada na Tabela 3. Nesta disposição, uma “rampa” é definido como uma mudança linear de vácuo, temperatura, ou velocidade de agitação durante o tempo de estágio especificado. O sistema de agitação é automaticamente calibrado entre os estágios 4 e 5. Depois que o estágio 6 terminou, o nível de vácuo foi elevado para 140 torr (18,7 kPa), e depois um estágio de 2 minutos para adição de fósforo (estágio 8) se iniciou. Um composto de fósforo, um triéster de fosfato oligomérico, é adicionado somente para os controles Sb. O estágio acabador (13) é terminado quando o

torque do agitador é tal que ele alcança o alvo (pré-determinado para uma dada temperatura e equipamento de polímero) três vezes. O tempo no estágio no acabador é referido como “Tempo para alcançar IV”. Seguindo o final da disposição ou preparação de laboratório, o polímero é resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e depois é colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. O polímero é criogenicamente moído para passar em uma peneira de 3 mm.

O polímero moído é analisado para taxa de geração de acetaldeído (Ger. de AA), viscosidade inerente e VEG. Os dados podem ser vistos na Tabela 3. A Ger. média de AA da produção de pelotas PET, CB-12, testados ao mesmo tempo foi 25 ppm. (nenhum destes são submetidos aos Exemplos da invenção; todos são Exemplos Comparativos).

Exemplo	Ti Alvo ppm	Temp. graus °C	Vac. torr (0,13 kPa)	Tempo para alcançar IV (min.)	IhV dL/g	Grupos Terminais Vinílicos (µeq/g)	Ger de AA 295/5 ppm
Controle ¹		285	1,1	103,32	0,805	0,9	29,35
C1	10	285	1,1	45,38	0,796	0,2	37,565
C2	15	270	2	158,97	0,803	0,1	41,255
C3	10	285	1,1	57,12	0,838	0,1	38,93
C4	15	300	0,2	9,47	0,791	0,6	40,805
C5	5	270	0,2	123,64	0,795	1,2	28,34
C6	5	300	2	54,77	0,831	5,4	38,52
C7	10	285	1,1	56,5	0,829	0,2	39,93
Controle		285	1,1	91,46	0,771	0,7	34,405
Controle		285	1,1	93,04	0,789	0,9	30,97
C8	5	270	2	223,17	0,781	0,7	23,96
C9	5	300	0,2	30,08	0,805	4,2	38,465
C10	15	270	0,2	51,43	0,766	0	40,72
C11	15	300	2	16,22	0,771	0,4	46,15
C12	10	285	1,1	49,39	0,834	0,4	28,13
Controle		285	1,1	106,01	0,807	0,8	32,415
C13	10	285	1,1	43,4	0,792	0,3	38,005
C14	10	285		51,92	0,852	0,8	28,21

¹Os controles tinham alvos de 220 ppm de Sb & 17 ppm de P.

Na Tabela 3, todos os PET's com um catalisador Ti e sem desativador adicionado mais tarde tem taxas de geração de AA de mais do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão. As duas amostras (C6 & C9) com a VEG mais forte tem um nível baixo de Ti e uma temperatura alta na policondensação. A temperatura mais alta (300°C) resulta em mais degradação térmica do PET, e

consequentemente, mais VEG do que pode ser convertido para AA com um nível baixo de TI (5 ppm). Quando o nível de Ti é superior em alta temperatura (C4 & C11), o nível de VEG cai, e a geração de AA aumenta.

Exemplo 2

5 Para fabricar os sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529, duas moles de ácido fosforoso foram usadas por mole de Cyasorb UV 3529, e reagidas de acordo com o procedimento seguinte. Os sais podem ser fabricados de acordo com a descrição no pedido U.S. co-pendente N° Série 10/392.575, que é incorporado completamente aqui como referência.

10 Para um frasco com fundo redondo de 5 l, equipado com agitador mecânico, termopar, e uma manta de aquecimento é adicionado 411,76 g de Cyasorb UV-3529 e 945 g de tolueno. Cyasorb UV-3529 é um estabilizador de luz de amina impedida polimérica que se conforma como se acredita, geralmente aos compostos da formula de amina (12) previamente

15 especificados, onde $R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = \text{metila}$; L_1 é hexametileno; e (R_3) e $(R_4)N$ - coletivamente representam um grupo morfolino (ver também formula 21). A pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Álcool isopropílico (370 g) é adicionado ao vaso de reação. Uma solução de 115,46 g (1,41 moles) de ácido fosforoso dissolvido

20 em 370 g de álcool isopropílico é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas rápidas) através de um funil adicional para a solução de Cyasorb UV-3529 com agitação rápida durante aproximadamente 30 minutos. Uma solução homogênea é obtida e agitada por 15 minutos uma vez que a adição esteja completa.

25 A mistura da reação foi bombeada com cerca de 5 ml/min dentro de um vaso de reação de 12 l que continha cerca de 7 l de heptano agitado rapidamente (4768 g) durante um período de aproximadamente 50 minutos. A taxa de alimentação da mistura da reação dentro do vaso contendo heptano tem algum efeito no tamanho da partícula do produto final.

Alimentações lentas tendem a produzir um pó fino enquanto taxas de alimentações mais altas resultarão em uma partícula maior que parece quase ser aglomerada. Isto precisa ser balanceado pela tendência do sal para ficar agarrado no vaso inundado se a taxa de alimentação é muito rápida. Depois que a adição foi completada, a pasta fluida resultante foi agitada por cerca de 60 minutos. O precipitado foi coletado através de filtração por sucção. O bolo do filtro foi lavado duas vezes com 137 g de heptano e depois seco por absorção no filtro de papel durante a noite. O sólido foi colocado em um recipiente de metal e seco durante a noite em um forno a vácuo a 50°C com o ingresso leve de nitrogênio seco. O produto seco pesava aproximadamente 531,8 g (101% de teoria). A densidade aparente típica do sal seco tinha sido entre 0,4 e 0,6 g/ml.

Para testar os sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV-3529, a misturação em fusão em um frasco de vidro alcança uma distribuição uniforme de aditivo dentro do polímero simulando aproximadamente a misturação de um aditivo perto do final do ou depois do reator para policondensação final.

Este exemplo utilizou 100 g de PET modificado com cerca de 2,6 moles% de ácido isoftálico e cerca de 4,2 moles% de dietileno glicol. Este PET foi produzido em uma linha de escala de produção com 10 ppm de Ti e 0 ppm de P. Os grânulos foram moídos para passar em uma peneira de 2 mm. Exemplos precedidos da letra “C” são exemplos comparativos.

Os pós de poliéster são pesados dentro de frascos com fundo redondo de 500 ml. Os pós são secos a 120°C sob máximo vácuo durante a noite (cerca de 16 horas) em um forno a vácuo. Depois de resfriar o frasco até a temperatura ambiente em um dessecador (cerca de 1,5 hora), o aditivo é pesado dentro do frasco. O aditivo foi marcado com o nível de 0,1% em peso. Os parâmetros da mistura são especificados na tabela seguinte.

Para misturar os sais de amina com os polímeros, uma cabeça

de polímero com agitador é fixada e o frasco purgado duas vezes com nitrogênio. O sistema de automação CAMILETM é programado para a disposição seguinte, como especificado na tabela seguinte.

Estágio	Tempo min.	Temp. °C	Vácuo Torr (0,13 kPa)	Agitação RPM	Energia Kg-cm	Tempo Final Estimado
1	1	270	730	0	0	10:23:59
2	5	270	730	0	0	10:28:59
3	5	270	730	0	0	10:33:59
4	5	270	730	15*	0	10:38:59
5	4	270	730	35*	0	10:42:59
6	2	270	730	75*	0	10:44:59
7	5	270	730	75	0	10:49:59

* = rampa

5 Uma purga moderada de nitrogênio foi empregada o tempo todo. Durante os estágios 2 e 3, o misturador é desligado lentamente manualmente. Seguindo o final da disposição, o polímero é resfriado, picado, e moído para passar em uma peneira de 3 mm. O polímero moído é analisado para taxa de geração de acetaldeído, concentração de grupos terminais vinílicos, e viscosidade inerente. Os resultados são mostrados na Tabela 4, onde a quinta coluna a partir da esquerda é a quantidade de aditivo adicionada em gramas, onde o aditivo são os sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529.

Tabela 4

Exemplo	Aditivo	Ti (ppm)	P (ppm)	Aditivo Adicionado (g)	IV (dL/g)	GER. de AA 295/5 (ppm)	% de Redução de Ger. de AA	VEG µeq/g
C15	Nenhum	10	0	0	0,797	36,285	-1,7	.
C16	Nenhum	13	5	0	0,752	33,94	4,9	0,4
C17	Nenhum	10	2	0	0,842	36,82	-3,2	0,5
15	Cyasorb UV 3529-H3PO3	12	54	0,106	0,734	9,325	73,9	1
16	Cyasorb UV 3529-H3PO3	10	56	0,1	0,77	8,465	76,3	1

15 A % de redução na geração de AA depois do processamento em fusão em um plastômetro para extrusão a 295°C por 5 minutos (GER. de AA 295/5) foi calculada como se segue: 1) uma média de Ger. de AA para os

ciclos sem nenhum aditivo foi calculada como sendo 35,68 ppm, 2) a Ger. de AA para um dado ciclo foi dividida por 35,68 ppm, 3) o quociente foi multiplicado por 100, e 4) o produto foi subtraído de 100. Como pode ser visto a partir da Tabela 5, a% de redução na Ger. de AA 295/5 foi em torno de 75% para cerca de 55 ppm de P de sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529 (“Cyasorb UV 3529-H₃PO₃”). A média de Ger. de AA da produção dos grânulos de PET CB-12 testados ao mesmo tempo foi 23,5 ppm, muito maior do que as 8,5 - 9,3 ppm nos exemplos desta invenção. O nível de VEG do PET depois da misturação em fusão com os sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529 é cerca do dobro daquele sem nenhum desativador presente. O aditivo desativou pelo menos parcialmente o catalisador de modo que a VEG se acumulou e menos AA é gerado já que menos VEG são convertidos para AA, já que esta conversão é grandemente catalisada. Na média, as viscosidades inerentes caíram moderadamente (<0,05 dL/g) nos níveis de aditivo testados.

As Amostras 15 & 16 são PET catalisado com titânio, com o desativador adicionado mais tarde, que tem taxas de geração de AA muito menores do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos acima de 0,8 µeq/g.

Exemplo 3

Este exemplo usa o procedimento de misturação em fusão, polímero de partida, trabalho do produto e o sal de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529 descrito no Exemplo 2. Além disso, depois de moer criogenicamente os poliésteres, amostras de AA residual são mantidas congeladas até que sejam testadas.

Uma série de polímeros foi preparada, empregando vários níveis de sal de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529. Os resultados são apresentados na Tabela 5, onde a quinta coluna a partir da esquerda é a

viscosidade inerente (IhV) em dL/g.

Tabela 5

Amostra	Cyatorb UV 3529- H3PO3 Amt. g	Ti (ppm)	P (ppm)	IhV dL/g	AA Residual ppm	% Reduzida de AA Residual	GER. de AA (ppm)	% de Redução de Ger. de AA	VEG µeq/g
17	0	10	1	0,744	17,21	0,00	35,32	0,00	0,3
18	0,02	10	16	0,716	4,45	74,14	10,07	71,49	0,8
19	0,04	10	29	0,723	9,07	53,11	9,27	73,75	1
20	0,06	10	39	0,72	6,11	64,50	10,28	70,89	1,1
21	0,08	10	46	0,714	4,14	75,94	7,4	79,05	0,8
22	0,1	10	61	0,887	4,32	74,90	7,61	78,45	0,9

A Tabela 5 indica que mesmo com uma concentração muito baixa de aditivo, alvo para aditivo de 0,02 por cento em peso, ou 16 ppm de P, os sais de ácido fosforoso de Cyatorb UV 3529 provêm uma redução (> 70% redução relativa a nenhum aditivo) de ambos, acetaldeído residual assim como acetaldeído gerado quando da fusão. Mesmo com uma concentração muito baixa de aditivo, a concentração de VEG mais do que dobrou com relação ao caso sem aditivo.

As Amostras 18, 19, 20, 21 e 22 são PET catalisado com titânio, com o desativador adicionado mais tarde, que tem níveis de geração de AA muito menores do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos acima de 0,8 µeq/g.

Exemplo 4

Para fabricar os sais de ácido fosfórico de Cyatorb UV 3529, duas moles de ácido fosfórico são usadas por mole de Cyatorb UV 3529, e reagidas de acordo com o procedimento seguinte.

Para um frasco com fundo redondo de 500 ml, equipado com uma barra de agitação magnética, termopar, e uma manta de aquecimento são adicionados 41,18 g de Cyatorb UV-3529 e 94,51 g de tolueno. Cyatorb UV-3529 é um estabilizador de luz de amina impedida polimérica que se conforma como se acredita, geralmente para os compostos da formula de amina (12) previamente especificados, onde $R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10}$ = metila; L_1 é hexametileno; e $(R_3)(R_4)N$ - coletivamente representam um grupo

morfolino (ver também formula 21). A pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Uma solução de 16,23 g (0,141 moles) de ácido fosfórico dissolvido em 37,01 g de álcool isopropílico é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas moderadas) através da adição de um funil para a solução de Cyasorb UV-3529 com agitação rápida durante aproximadamente 100 minutos. Se a adição é muito rápida, pedaços grandes de sólidos se formam e a tornam difícil de agitar. Uma pasta com sólidos levemente coloridos é obtida e é agitada por 15 minutos uma vez que a adição esteja completa. O precipitado é uma mistura de um pó fino branco e glóbulos âmbar grudentos revestidos com o pó branco e é coletado através de filtração por sucção. O bolo do filtro é lavado com 7 porções de 40 ml de heptano e depois seco por absorção no filtro de papel por 2 horas. O sólido é colocado em um recipiente de metal e seco durante o fim de semana a 50°C com o ingresso leve de nitrogênio seco. O produto seco pesava aproximadamente 36,48 g (66% de teoria; finos no filtrado não foram isolados).

Uma série adicional de polímeros foi preparada, empregando o sal de ácido fosfórico de CYASORB UV 3529 (“Cyasorb UV 3529-H₃PO₄”). Este exemplo usa o procedimento de misturação em fusão, o polímero de partida e o trabalho do produto descrito no Exemplo 3. Para a Amostra 23, o sal de ácido fosforoso de CYASORB UV 3529 é o descrito no Exemplo 2. Os resultados são mostrados na Tabela 6, em que a sexta coluna a partir da esquerda contém viscosidade inerente (IhV), em dL/g.

Tabela 6

Exemplo	Aditivo	Aditivo	Ti	P	IhV	FN AA	GER AA	VEG
		Quantidade (g)	(ppm)	(ppm)	(dL/g)	(ppm)	295/5 (ppm)	µeq/g
23	Cyasorb UV 3529-H ₃ PO ₃	0,102	10	66	0,741	3,1	7,8	1
24	Cyasorb UV 3529-H ₃ PO ₄	0,105	10	83	0,725	3,6	7,19	0,9
25	Cyasorb UV 3529-H ₃ PO ₄	0,106	10	99	0,732	3,34	7,69	0,5

Os ciclos com ácido fosfórico acabaram tendo um nível de

fósforo um pouco superior. De acordo com a Tabela 5, o estudo do nível com os sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529 não indicaram um impacto grande de nível no desempenho de AA. A Tabela 6 indica que os níveis de AA residual nos pós e a geração de AA quando da fusão foram muito similares para ambos, os sais de ácido fosfórico de Cyasorb UV 3529 e os sais de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529. A geração média de AA da produção dos grânulo de PET C-12 testados ao mesmo tempo foi 22,6 ppm.

As Amostras 23 & 24 são PET catalisado com titânio, com o desativador adicionado mais tarde, que tem níveis de geração de AA muito menores do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos acima de 0,8 µeq/g. A Amostra 25 é PET catalisado com titânio, com o desativador adicionado mais tarde, que tem níveis de geração de AA muito menores do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos acima de 0,8 µeq/g. Desde que a Amostra 25 é uma réplica da 24, a combinação da variabilidade na preparação da amostra e no teste de VEG pode explicar o número baixo de VEG na Amostra 25.

Exemplo 5

Outros aditivos foram também empregados: o sal de ácido fosforoso de N-metilpiperidina (“NPM-H₃PO₃”), o sal de ácido fosforoso de amônia (“Amônia- H₃PO₃”), e o sal de ácido fosfórico de N-metilpiperidina (“NPM-H₃PO₄”).

Para produzir os sais de ácido fosforoso de N-metilpiperidina, uma mole de ácido fosforoso é usada por mole de N-metilpiperidina, e é reagida de acordo com o procedimento seguinte.

Para um frasco com fundo redondo de 500 ml, equipado com uma barra de agitação magnética, termopar, e uma manta de aquecimento é adicionado 7,0 g de 1-metil-piperidina (0,0704 moles) e 94,5 g de tolueno. A

pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Uma solução de 5,8 g (0,0704 moles) de ácido fosforoso dissolvido em 37,0 g de álcool isopropílico é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas rápidas) através de um funil de adição para a solução de 1-metil-piperidina com agitação rápida durante aproximadamente 55 minutos. A mistura da reação foi bombeada com cerca de 5 ml/min durante um período de aproximadamente 40 minutos dentro de um vaso de reação de 2 l, equipado com um agitador mecânico, que continha cerca de 7 ml de heptano agitado rapidamente (476,8 g). Depois que a adição foi completada, a solução resultante foi agitada por cerca de 50 minutos. A filtração por sucção foi iniciada e depois parada quando o produto foi determinado como sendo um óleo amarelo contendo alguns sólidos finos brancos. O solvente foi roto-evaporado usando uma bomba a vácuo e um banho de água a 55°C. O filtro de papel e o frasco foram enxaguados com heptano. O solvente foi removido em um evaporador rotativo. O óleo foi seco durante a noite e depois por cerca de 5 horas a cerca de 50°C com o ingresso leve de nitrogênio seco. O produto pesava 7,5 g (12,75 em teoria).

Para fabricar os sais de ácido fosforoso de amônia, uma mole de ácido fosforoso é usada por mole de amônia, e reagidas de acordo com o procedimento seguinte.

Para um frasco com fundo redondo de 500 ml, equipado com uma barra de agitação magnética, termopar, e uma manta de aquecimento é adicionado 8,5 g de hidróxido de amônio a 28 - 30% e 94,5 g de tolueno. A pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Uma solução de 5,8 g (0,0704 moles) de ácido fosforoso dissolvida em 37,1 g de álcool isopropílico é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas rápidas) através de um funil de adição para a solução de hidróxido de amônio com agitação rápida durante aproximadamente 25 minutos. A solução é agitada por 15 minutos uma vez que a adição esteja

completa. A mistura da reação foi bombeada com cerca de 5 ml/min durante um período de aproximadamente 35 minutos dentro de um vaso de reação de 2 l, equipado com um agitador mecânico, que continha cerca de 700 ml de heptano agitado rapidamente (476,8 g). Depois que a adição foi completada, a
5 solução resultante foi agitada por cerca de 60 minutos. O solvente roto-evaporado usando uma bomba a vácuo e um banho de água a 55°C. Semi-sólidos brancos eram visíveis depois que todo o solvente foi removido. O frasco foi enxaguado com heptano, álcool isopropílico e água Millpore. Os solventes foram removidos em um evaporador rotativo. O sólido branco é
10 seco durante a noite a cerca de 50°C com o ingresso leve de nitrogênio seco. O produto pesava 7,3 g.

Para fabricar os sais de ácido fosfórico de N-metilpiperidina, uma mole de ácido fosfórico é usada por mole de N-metilpiperidina, e é reagida de acordo com o procedimento seguinte.

15 Para um frasco com fundo redondo de 500 ml, equipado com uma barra de agitação magnética, termopar, e uma manta de aquecimento é adicionado 7,0 g de 1-metil-piperidina e 94,5 g de tolueno. A pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Uma
20 solução de 8,1 g (0,0704 moles) de ácido fosfórico a 85% dissolvido em 37 g de álcool isopropílico é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas rápidas) através de um funil de adição para a solução de 1-metil-piperidina com agitação rápida durante aproximadamente 50 minutos. Um líquido amarelo com um anel branco de sólidos é obtido e agitado por 15 minutos uma vez que a adição esteja completa. Depois de raspar os sólidos
25 grudados no frasco, o precipitado foi coletado através de filtração por sucção. O bolo do filtro foi lavado com aproximadamente oito porções de 40 ml de heptano e depois seco por absorção no filtro de papel por 3 horas. O sólido é colocado em um recipiente de metal e seco durante a noite e a maior parte do dia seguinte a 50°C com um ingresso leve de nitrogênio seco. O produto

pesava 12,1 g.

Este exemplo usa o procedimento de misturação em fusão, o polímero de partida, e o trabalho do produto descrito no Exemplo 3.

Tabela 7

Ex.	Aditivo	Quantidade adicionada ao frasco (g)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	IhV (dL/g)	AA Residual (ppm)	% de Redução de AA Residual	GER. de AA 295/5 (ppm)	% de Redução de Ger. de AA	VEG $\mu\text{eq/g}$
C-18	Nenhum	0	9	3	0,804	21,25	-9,8	30,54	-2,2	0,3
C-19	Nenhum	0	10	5	0,79	17,45	9,8	29,25	2,2	0,6
C-20	Cyasorb 3529	0,099	10	1	0,817	17,43	9,9	25,71	14	0,4
26	Cyasorb UV 3529-H ₃ PO ₃	0,101	10	57	0,747	4,57	76,4	11,96	60	0,8
27	Cyasorb UV 3529-H ₃ PO ₃	0,103	10	59	0,757	3,53	81,8	12,4	58,5	1
28	NMP-H ₃ PO ₃	0,048	10	66	0,768	7,18	62,9	20,73	30,7	1,1
29	NMP-H ₃ PO ₃	0,052	9	85	0,754	13,87	28,3	18,88	36,8	0,8
30	NMP-H ₃ PO ₄	0,053	10	78	0,748	13,94	28	20,35	31,9	1,2
31	Amônia-H ₃ PO ₃	0,028	10	63	0,754	6,78	65	19,33	35,3	0,9

5 As Amostras 26, 27, 28, 29, 30 e 31 são PET catalisado com titânio, com o desativador adicionado mais tarde, que tem uma quantidade de AA gerada de menos do que 22 ppm, como medido quando fundidas a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos maiores do que ou igual a 0,8 $\mu\text{eq/g}$.

10 Os sais mostrados na Tabela 7, os únicos com as bases orgânicas mais simples e menores tiveram cerca de metade da redução na geração de AA do que aqueles com sal de Cyasorb UV 3529-H₃PO₃. Os sais mais simples são também muito menos caros. Algumas aplicações e situações podem exigir uma redução menor de geração de AA do que outras, e os sais
15 mais simples proveriam uma solução econômica nestes casos. A geração média de AA da produção de grânulo de PET CB-12 testada ao mesmo tempo era 22 ppm.

20 Além disso, o ciclo foi realizado também para investigar o uso de um aditivo de amina ele mesmo, e não seus sais. Os resultados são apresentados como o Exemplo C-20 na Tabela 7. O Cyasorb UV 3529 não

reduziu muito o AA residual; entretanto, existiu em torno de uma leve redução na geração de AA (10 - 15%). A Ger. de AA é maior do que 22 ppm e o nível de VEG é menor do que 0,8 µeq/g. As aminas sozinhas são muito menos efetivas para diminuir o acetaldeído do que os sais de amina fabricados com ácido contendo fósforo.

Embora a porção de amina do sal possa remover algum AA como mostrado na Tabela 8, pensa-se que o mecanismo predominante para os sais diminuam o AA residual e a geração de AA é a desativação do catalisador, sem estar sendo limitado por uma teoria.

Exemplo 6

A escolha de um aminoácido como a base orgânica oferece a possibilidade de que o grupo de ácido carboxílico do aminoácido possa reagir dentro da cadeia do PET.

Para produzir os sais de ácido fosfórico de L-histidina, duas moles de ácido fosfórico são usadas por mole de L-histidina, e reagida de acordo com o procedimento seguinte.

Para um frasco com fundo redondo de 500 ml, equipado com uma barra de agitação magnética, termopar, e uma manta de aquecimento é adicionado 10,94 g de L-histidina e 143,97 g de água Millipore. A pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Uma solução de 16,397g de ácido fosfórico dissolvido em 37 g de água Millipore é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas rápidas) através de um funil de adição para a solução de L-histidina com agitação rápida durante aproximadamente 35 minutos. A solução é agitada por cerca de 35 minutos uma vez que a adição esteja completa. A solução clara foi transferida para um frasco com um gargalo com fundo redondo de 500 ml. O solvente aquoso foi removido através de secagem a frio. O líquido foi congelado enquanto era girado manualmente em um banho de acetona/gelo seco. Um lipofilizador foi

usado por 3 dias, 4 horas e 17 minutos. O sólido branco pesava 24,829 g (teria 24,722 g). Através de XRF, a% peso/peso de P no sólido branco era 17,17% (teria 17,6%).

5 Para produzir os sais de ácido fosfórico de L-alanina, uma mole de ácido fosfórico é usada por mole de L-alanina, e reagida de acordo com o procedimento seguinte.

10 Para um frasco com fundo redondo de 500 ml, equipado com uma barra de agitação magnética, termopar, e uma manta de aquecimento é adicionado 6,275 g de L-alanina e 94,5 g de água Millipore. A pasta fluida é aquecida a 60°C e agitada até que uma solução homogênea seja obtida. Uma solução de 8,201 g de ácido fosfórico dissolvido em 37,01 g de água Millipore é adicionada em uma corrente pequena constante (em gotas rápidas) através de um funil de adição para a solução de L-alanina com agitação rápida durante aproximadamente 17 minutos. A solução é agitada
15 por pelo menos 15 minutos uma vez que a adição esteja completa. A solução clara foi transferida para um frasco com um gargalo com fundo redondo de 500 ml. O solvente aquoso foi removido através de secagem a frio. O líquido foi congelado enquanto era girado manualmente em um banho de acetona/gelo seco. Um lipofilizador foi usado por 1 dia, 19 horas
20 e 15 minutos. O óleo viscoso, claro pesava 14,808 g (teoria 13,17 g). Através de XRF, a% peso/peso de P no óleo claro era 11,92% (teoria 16,6%).

25 Uma outra série de polímeros foi preparada, empregando o sal de ácido fosfórico de L-histidina, sal de ácido fosfórico de L-alanina, ambos descritos acima neste exemplo, e o sal de ácido fosfórico de CYASORB UV 3529 (“Cyasorb UV 3529-H₃PO₄”) descrito no Exemplo 4. Estes exemplos usam o procedimento de misturação em fusão, o polímero de partida, e o trabalho do produto descrito no Exemplo 3.

Tabela 8

Ex.	Aditivo	Quantidade adicionada ao frasco (g)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	IhV (dL/g)	AA Resid. (ppm)	% de Red. de AA Residual	GER. de AA 295/5 (ppm)	% de Red. de Ger. de AA	VEG μ eq/g
C21	Nenhum	0	9	2	0,781	11,5	0	28,7	0	0,3
32	Cyasorb UV 3529-H ₃ PO ₄	0,108	9	90	0,745	1,5	86,8	7,2	74,8	0,9
33	Histidina-H ₃ PO ₄	0,047*	10	63	0,756	1,9	83,2	10,0	65,1	0,8
34	Alanina-H ₃ PO ₄	0,057*	10	64	0,736	2,5	78,7	9,7	66,1	1,1

* = alvos

As Amostras 32, 33 e 34 são PET catalisado com titânio, com o desativador adicionado mais tarde, que tem níveis de geração de AA muito menores do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos acima de 0,8 μ eq/g.

A Tabela 8 indica que os dois sais de aminoácido de ácido fosfórico reduzem o AA residual em 79 - 83% e a geração de AA quando da fusão em 65 - 66%. O sal de CYASORB UV 3529 de ácido fosfórico reduz o AA residual em cerca de 87%, a geração de AA quando da fusão em cerca de 75%. Embora a porcentagem de redução na geração de AA seja cerca de 10% menor para os sais de aminoácidos (cerca de 64 ppm de P) do que para o sal de Cyasorb UV 3529 (cerca de 90 ppm de P), os aminoácidos são menos caros, copolimerizáveis (uma menor capacidade de extração esperada), e solúveis em água (nenhum VOC durante a preparação do sal). O sal de ácido fosfórico de L-alanina é um óleo, o que pode torná-lo mais econômico para ser adicionado do que um sal sólido do tipo de sal de ácido fosfórico de L-histidina.

Embora as formas de realizações da invenção tenham sido ilustradas e descritas, não é planejado que estas formas de realização ilustrem e descrevam todas as formas possíveis da invenção. Em vez disso, as palavras usadas na especificação são palavras de descrição em vez de limitação, e é entendido que várias mudanças podem ser feitas sem se desviar do espírito e

escopo da invenção.

Exemplo Comparativo 3

A disposição do oligômero, catalisador, procedimento e polimerização são descritas no Exemplo Comparativo 2, e o triéster de fosfato oligomérico, adicionado somente durante os estágios do pré-polímero para os controles Sb no Exemplo Comparativo 2, é agora adicionado para um ciclo catalisado com Ti. Depois que o estágio 6 terminou, o nível de vácuo foi elevado para 140 torr (18,7 kPa), e depois um estágio de 2 minutos de adição de fósforo (estágio 8) começa. As amostras de AA livre ou residual são manipuladas como descrito no Exemplo 3.

Tabela 9

Amostra	Temp. (graus °C)	Vácuo (torr) (0,13 kPa)	Alvo P/ Ti MR	XRF P (ppm)	Tempo para alcançar IV (min)	IV dL/g	Grupos terminais Vinílicos µeq/g	AA Residual (ppm)	GER. de AA 295/5 (ppm)
C22	270	0,2	0	1,9	59,55	0,749	0,20	9,98	28,06
C23	270	0,2	1,6	9	302,82	0,769	4,10	7,76	13,32

Quando o desativador é adicionado mais cedo, isto é antes do estágio acabador, o tempo no acabador aumenta grandemente com relação ao tempo no acabador sem nenhum desativador sendo adicionado. Embora a Amostra C23 seja PET catalisado com titânio, que tem níveis de geração de AA de menos do que 22 ppm quando da fusão a 295°C por 5 minutos em um plastômetro para extrusão, e níveis de grupos terminais vinílicos maiores do que ou igual a 0,8 µeq/g o tempo do estágio acabador muito longo é negativo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fabricação de um polímero de poliéster, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) policondensar um polímero de poliéster na presença de um ou mais catalisadores para policondensação;

(b) adicionar pelo menos um composto aditivo compreendendo um composto desativador de catalisador para o referido polímero de poliéster depois que o referido polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,45 dl/g; e

(c) aumentar ainda a viscosidade intrínseca do referido polímero de poliéster para uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g produzindo assim um polímero de poliéster com uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq/grama}$, e uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a adição do referido composto desativador de catalisador é depois que o referido polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,60 dl/g.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a adição do referido composto desativador de catalisador é depois que o referido polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dl/g.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a adição do referido composto desativador de catalisador é depois que o referido polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um produto moldado é obtido a partir do referido polímero de poliéster.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido polímero de poliéster é uma fusão e é solidificado para formar uma partícula de polímero de poliéster.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido polímero de poliéster é cortado com um cortador e solidificado para formar pelo menos uma partícula de polímero de poliéster.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que um produto moldado é obtido a partir da referida partícula de polímero de poliéster.

10 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5, 7 e 8, caracterizado pelo fato de que o referido produto moldado é uma pré-forma de garrafa.

15 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido polímero de poliéster compreende um poliéster de tereftalato de polietileno.

20 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o referido poliéster de tereftalato de polietileno contém não mais do que 10 moles por cento de resíduos de diol que não são resíduos de etileno glicol, e não mais do que 10 moles por cento de resíduos de diácido que não são resíduos de ácido tereftálico, em que a porcentagem molar de resíduos de diol são com base em 100 moles por cento do total de resíduos de diol no poliéster e onde a porcentagem molar dos resíduos de diácido são com base em 100 moles por cento do total de resíduos de diácido no poliéster.

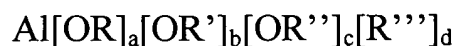
25 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo menos um composto de metal ativo cataliticamente em que o referido metal é selecionado dentre um grupo consistindo de titânio, antimônio, alumínio, metais alcalinos, e metais alcalinos terrosos.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado

pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende um alcóxido de titânio e em que o referido alcóxido de titânio está presente em uma quantidade tal que existem 3 ppm para 35 ppm de titânio, com base no peso do polímero de poliéster.

5 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende um triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio, e em que o referido triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio está presente em uma quantidade tal que existem 20 ppm para 300 ppm de antimônio, com base no
10 peso do polímero de poliéster.

15 15. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo menos um composto de alumínio representado pela fórmula:



em que R, R' e R'' são independentemente um grupo alquila, um grupo arila,
15 grupo acila ou hidrogênio, R''' é um grupo aniônico, e a, b, c, d são independentemente 0 ou números inteiros positivos, e a+b+c+d não é maior do que 3.

20 16. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo menos um composto de alumínio compreendendo sais de ácido carboxílico de alumínio, hidróxidos de alumínio substituídos, alcoolatos de alumínio ou quelatos de alumínio em que o grupo alcóxi de um alcoolato de alumínio é parcialmente ou completamente substituído por um agente quelante.

25 17. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo menos um composto de alumínio compreendendo carboxilatos de alumínio, carboxilatos de alumínio básico, alcóxidos de alumínio, ou uma combinação dos mesmos.

18. Processo de acordo com as reivindicações 15, 16 e 17, caracterizado pelo fato de que o referido composto de alumínio está presente em uma quantidade na faixa de 2 ppm a 150 ppm com base no peso de alumínio relativo ao peso do polímero de poliéster.

5 19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido desativador de catalisador compreende átomos de fósforo em uma quantidade de 3 ppm a 250 ppm com base no peso de fósforo relativo ao peso do polímero de poliéster.

10 20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfônicos, derivados de ácido fosfônico, ou cada de seus sais e ésteres e derivados.

15 21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que os referidos átomos de fósforo compreendem compostos de fósforo ácido.

20 22. Composição de polímero de poliéster, caracterizada pelo fato de que compreende polímeros de poliéster compreendendo unidades de arilato de alquilenos, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 µeq/g, e uma taxa de geração de AA menor do que 20 ppm.

23. Composição de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de AA de 18 ppm ou menos.

25 24. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de AA de 13 ppm ou menos.

25. Composição de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de

AA de 10 ppm ou menos.

26. Composição de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de AA de 8 ppm ou menos.

5 27. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 1,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

10 28. Composição de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 2,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

29. Composição de acordo com a reivindicação 28, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 5 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

15 30. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,76 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

20 31. Composição de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,80 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

25 32. Composição de acordo com a reivindicação 31, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,82 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

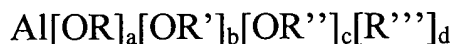
33. Composição de acordo com a reivindicação 32, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem unidades de repetição compreendendo tereftalato de etileno, naftalato de etileno, ou tereftalato de trimetileno.

34. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que a composição contém ainda átomos de alumínio em uma quantidade na faixa de 2 ppm a 150 ppm com base no peso do polímero de poliéster.

35. Composição de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que a composição contém ainda pelo menos um metal alcalino ou metal alcalino terroso selecionado dentre o Grupo IA e Grupo IIA da tabela periódica e em que a relação de moles de metal alcalino ou metal alcalino terroso para alumínio está na faixa de 0.1:1 a 75:1.

36. Composição de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio são derivados de compostos de alumínio tendo pelo menos um substituinte orgânico.

37. Composição de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo fato de que os compostos de alumínio tendo pelo menos um substituinte orgânico são representados pela formula:



em que R, R' e R'' são independentemente um grupo alquila, um grupo arila, grupo acila ou hidrogênio, R''' é um grupo aniônico, e a, b, c, d são independentemente 0 ou números inteiros positivos, e a+b+c+d não é maior do que 3.

38. Composição de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de que o composto de alumínio compreende sais de ácido carboxílico de alumínio, hidróxidos de alumínio substituídos, alcoolatos de alumínio, e quelatos de alumínio em que o grupo alcóxi de um alcoolato de alumínio é parcialmente ou completamente substituído por um agente quelante.

39. Composição de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de que os compostos de alumínio compreendem carboxilatos de alumínio, carboxilatos de alumínio básico, alcóxidos de

alumínio, ou uma combinação dos mesmos.

40. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio são obtidos a partir de compostos de alumínio dispersos ou dissolvidos em um diluente ou um veículo reativo com um ou mais poliésteres formando ingredientes ou estão contidos dentro de um concentrado de polímero de poliéster.

41. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que a composição contém ainda átomos de titânio em uma quantidade na faixa de 3 ppm a 35 ppm com base no peso do polímero de poliéster.

42. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que a composição compreende ainda átomos de fósforo.

43. Composição de acordo com a reivindicação 42, caracterizada pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de desativadores de catalisador de composto de fósforo.

44. Composição de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfônicos, derivados de ácido fosfônico, ou cada de seus sais e ésteres e derivados.

45. Composição de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de um ácido fosfórico ou seus derivados de éster.

46. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que compreende ainda átomos de fósforo, em que a relação de moles de fósforo P para as moles totais cumulativas M de alumínio, metais alcalinos terrosos e metais alcalinos está na faixa de 0,1 a 3.

47. Pré-forma de garrafa, caracterizada pelo fato de que é

obtida a partir da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 23 a 46.

5 48. Composição de polímero de poliéster, caracterizada pelo fato de que compreende polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de arilato de alquilenos, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 8 $\mu\text{eq/g}$, e uma pré-forma de AA de 10 ppm ou menos.

10 49. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de acetaldeído de 8 ppm ou menos.

50. Composição de acordo com a reivindicação 49, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de acetaldeído de 6 ppm ou menos.

15 51. Composição de acordo com a reivindicação 50, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de acetaldeído de 5 ppm ou menos.

52. Composição de acordo com a reivindicação 51, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de acetaldeído de 4 ppm ou menos.

20 53. Composição de acordo com a reivindicação 49, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 1,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

25 54. Composição de acordo com a reivindicação 53, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 2,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

55. Composição de acordo com a reivindicação 54, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 5,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

56. Composição de acordo com a reivindicação 49,

caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,76 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

57. Composição de acordo com a reivindicação 56,
5 caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,80 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

58. Composição de acordo com a reivindicação 57,
10 caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,82 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

59. Composição de acordo com a reivindicação 58,
15 caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem unidades de repetição compreendendo tereftalato de etileno, naftalato de etileno, ou tereftalato de trimetileno.

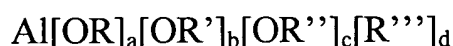
60. Composição de acordo com a reivindicação 59,
caracterizada pelo fato de que a composição contém ainda átomos de alumínio em uma quantidade na faixa de 3 ppm a 150 ppm com base no peso do polímero de poliéster.

20 61. Composição de acordo com a reivindicação 48,
caracterizada pelo fato de que a composição contém ainda pelo menos um metal alcalino ou metal alcalino terroso selecionado dentre o Grupo IA e Grupo IIA da tabela periódica e em que a relação de molar de metal alcalino ou metal alcalino terroso para alumínio está na faixa de 0.1:1 a 75:1.

25 62. Composição de acordo com a reivindicação 61,
caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio são derivados de compostos de alumínio tendo pelo menos um substituinte orgânico.

63. Composição de acordo com a reivindicação 62,
caracterizada pelo fato de que os compostos de alumínio tendo pelo menos

um substituinte orgânico são representados pela formula:



em que R, R' e R'' são independentemente um grupo alquila, um grupo arila, grupo acila ou hidrogênio, R''' é um grupo aniônico, e a, b, c, d são independentemente 0 ou números inteiros positivos, e a+b+c+d não é maior do que 3.

64. Composição de acordo com a reivindicação 63, caracterizada pelo fato de que o composto de alumínio compreende sais de ácido carboxílico de alumínio, hidróxidos de alumínio substituídos, alcoolatos de alumínio, e quelatos de alumínio em que o grupo alcóxi de um alcoolato de alumínio é parcialmente ou completamente substituído por um agente quelante.

65. Composição de acordo com a reivindicação 63, caracterizada pelo fato de que os compostos de alumínio compreendem carboxilatos de alumínio, carboxilatos de alumínio básico, alcóxidos de alumínio, ou uma combinação dos mesmos.

66. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio são obtidos a partir de compostos de alumínio dispersos ou dissolvidos em um diluente ou um veículo reativo com um ou mais poliésteres formando ingredientes ou estão contidos dentro de um concentrado de polímero de poliéster.

67. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que a composição contém ainda átomos de titânio em uma quantidade na faixa de 3 ppm a 35 ppm com base no peso do polímero de poliéster.

68. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que a composição compreende ainda átomos de fósforo.

69. Composição de acordo com a reivindicação 68,

caracterizada pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de desativadores de catalisador de composto de fósforo.

70. Composição de acordo com a reivindicação 68, caracterizada pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfônicos, derivados de ácido fosfônico, ou cada de seus sais e ésteres e derivados.

71. Composição de acordo com a reivindicação 68, caracterizada pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de um ácido fosfórico ou seus derivados de éster.

72. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que compreende ainda átomos de fósforo, em que a relação de moles de fósforo P para as moles totais cumulativas M de alumínio, metais alcalinos terrosos e metais alcalinos está na faixa de 0,1 a 3.

73. Pré-forma de garrafa, caracterizada pelo fato de que é obtida a partir da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 48 a 72.

74. Partículas de polímero de poliéster acabadas, caracterizadas pelo fato de que compreendem polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de arilato de alquilenos e átomos de fósforo em uma quantidade de pelo menos 20 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,7 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 µeq/g, uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm, e uma cristalinidade de pelo menos 10%, em que o peso das partículas individuais está na faixa de 0,01 a 10 gramas.

75. Partículas de acordo com a reivindicação 74, caracterizadas pelo fato de que estão contidas em um recipiente para expedição.

76. Partículas de acordo com a reivindicação 74, caracterizadas pelo fato de que as partículas não foram polimerizadas em tratamento em estado sólido.

5 77. Produto moldado, caracterizado pelo fato de que é obtido diretamente ou indiretamente através de uma alimentação de partículas de polímero de poliéster acabadas compreendendo polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de arilato de alquilenos e fósforo em uma quantidade de pelo menos 20 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,7 dl/g, 10 uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq/g}$, uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm, e uma cristalinidade de pelo menos 10%, em que o peso das partículas individuais está na faixa de 0,01 a 10 gramas, para uma zona de processamento em fusão, fundindo as partículas para formar uma fusão de poliéster, e formar um produto moldado a partir da 15 fusão do poliéster.

78. Produto moldado de acordo com a reivindicação 77, caracterizado pelo fato de que o referido produto moldado é uma pré-forma de garrafa.

20 79. Produto moldado de acordo com a reivindicação 78, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa é fabricada sem a adição de removedores de acetaldeído orgânico.

80. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo menos um metal alcalino terroso ou metal alcalino e pelo menos um composto 25 de alumínio, em que o metal alcalino terroso ou metal alcalino está presente em uma quantidade tal que a relação de moles de metal alcalino terroso ou metal alcalino para alumínio está na faixa de 0,1 a 75.

81. Processo de acordo com a reivindicação 80, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo

menos um metal alcalino terroso ou metal alcalino e pelo menos um composto de alumínio, em que o metal alcalino terroso ou metal alcalino está presente em uma quantidade tal que a relação de moles de metal alcalino terroso ou metal alcalino para alumínio está na faixa de 0,5 a 10.

5 82. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende alumínio e pelo menos um metal alcalino ou metal alcalino terroso, e em que o referido desativador de catalisador compreende átomos de fósforo e está presente em uma quantidade tal que a relação molar de fósforo para as moles
10 totais cumulativas de alumínio, metais alcalinos terrosos e metais alcalinos está na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 3.

 83. Processo de acordo com a reivindicação 82, caracterizado pelo fato de que a relação molar de fósforo para as moles totais cumulativas de alumínio, metais alcalinos terrosos e metais alcalinos está na faixa de cerca
15 de 0,5 a cerca de 1,5.

 84. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende titânio e o referido desativador de catalisador compreende átomos de fósforo e está presente em uma quantidade tal que a relação molar de fósforo para
20 átomos de titânio é pelo menos 0,015 a 1.

 85. Processo de acordo com a reivindicação 84, caracterizado pelo fato de que a relação molar de fósforo para átomos de titânio é pelo menos 0,7 a 1.

 86. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
25 82 e 84, caracterizado pelo fato de que os referidos átomos de fosforosos são obtidos a partir de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfônicos, derivados de ácido fosfônico, ou cada de seus sais e ésteres e derivados.

 87. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

82 e 84, caracterizado pelo fato de que os referidos átomos de fósforo compreendem compostos de fósforo ácido.

88. Composição de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que a relação molar de metal alcalino ou metal alcalino terroso para alumínio está na faixa de 0.5:1 a 10:1.

89. Composição de acordo com as reivindicações 60, 61 e 67, caracterizada pelo fato de que compreende ainda átomos de fósforo.

RESUMO

“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM POLÍMERO DE POLIÉSTER, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, PRÉ-FORMA DE GARRAFA”

- 5 Polímero de poliéster compreendendo unidades de arilato de alquilenos, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de 0,72 dl/g, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 microequivalentes por grama, uma taxa de geração de AA menor do que 20 ppm são preparados através da adição de um desativador de catalisador ou por último na
- 10 policondensação ou quando da re-fusão de um polímero de poliéster sólido.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para melhor esclarecer e definir o presente pedido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fabricação de um polímero de poliéster, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) policondensar um polímero de poliéster na presença de um ou mais catalisadores para policondensação;

(b) adicionar pelo menos um composto aditivo compreendendo um composto desativador de catalisador para o referido polímero de poliéster depois que o referido polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,45 dl/g; e

(c) aumentar ainda a viscosidade intrínseca do referido polímero de poliéster para uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g produzindo assim um polímero de poliéster com uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq/grama}$, e uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a adição do referido composto desativador de catalisador é depois que o referido polímero de poliéster tenha alcançado uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dl/g.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende um alcóxido de titânio e em que o referido alcóxido de titânio está presente em uma quantidade tal que existem 3 ppm para 35 ppm de titânio, com base no peso do polímero de poliéster.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende um triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio, e em que o referido triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio está presente em uma quantidade tal que existem 20 ppm para 300 ppm de antimônio no polímero de poliéster, com base no peso do polímero de poliéster.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador para policondensação compreende pelo menos um composto de alumínio compreendendo carboxilatos de alumínio, carboxilatos de alumínio básico, alcóxidos de alumínio, ou uma combinação dos mesmos, em que o referido composto de alumínio está presente em uma quantidade de modo que exista 2 ppm a 150 ppm de alumínio no polímero de poliéster, com base no peso do polímero de poliéster.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido desativador de catalisador compreende átomos de fósforo em uma quantidade de 3 ppm a 250 ppm com base no peso de fósforo relativo ao peso do polímero de poliéster.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os referidos átomos de fósforo são obtidos a partir de compostos de fósforo ácido.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o referido polímero de poliéster está na forma de uma pré-forma de garrafa.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o referido polímero de poliéster compreende tereftalato de polietileno contendo não mais do que 10 moles por cento de resíduos de diol que não são resíduos de etileno glicol, e não mais do que 10 moles por cento de resíduos de diácido que não são resíduos de ácido tereftálico, em que a porcentagem molar de resíduos de diol são com base em 100 moles por cento do total de resíduos de diol no poliéster e onde a porcentagem molar dos resíduos de diácido são com base em 100 moles por cento do total de resíduos de diácido no poliéster.

10. Composição de polímero de poliéster, caracterizada pelo fato de que compreende polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de tereftalato de etileno, o referido polímero tendo uma viscosidade

intrínseca de pelo menos 0,72 dl/g obtida em um processo de polimerização de fase em fusão, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq/g}$, e uma taxa de geração de AA menor do que 20 ppm.

5 11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma concentração de terminais vinílicos de 1,0 $\mu\text{eq/g}$ ou mais.

12. Composição de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma taxa de geração de AA de 10 ppm ou menos.

10 13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,76 dL/g obtida no processo de polimerização da fase em fusão.

15 14. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que referido polímero carece de um removedor de AA e contém átomos de fósforo.

15. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10-14, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem um grau de cristalinidade de pelo menos 30%.

20 16. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 15, caracterizada pelo fato de que a composição ainda contém átomos de alumínio em uma quantidade na faixa de 2 ppm a 150 ppm com base no peso do polímero de poliéster, ou átomos de titânio na quantidade variando de 3 ppm a 35 ppm com base no peso do polímero de
25 poliéster.

17. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 15, caracterizada pelo fato de que a composição contém átomos de antimônio presentes em uma quantidade na faixa de 20 ppm a 300 ppm com base no peso do polímero de poliéster.

18. Pré-forma de garrafa, caracterizada pelo fato de que é obtida a partir da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 10 a 17.

5 19. Composição de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem uma pré-forma AA de 10 ppm ou menos.

10 20. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende partículas de polímero de poliéster acabadas compreendendo polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de tereftalato de etileno e átomos de fósforo em uma quantidade de pelo menos 20 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero tendo uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,7 dl/g obtido em uma polimerização de fase em fusão, uma concentração de terminais vinílicos de pelo menos 0,8 $\mu\text{eq/g}$, uma taxa de geração de AA menor do que 22 ppm, e uma cristalinidade de pelo menos 15 30%, em que o peso das partículas individuais está na faixa de 0,01 a 10 gramas.