

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

(21) **PI 0713476-2 A2**

(22) Data de Depósito: 13/07/2007
(43) Data da Publicação: 09/10/2012
(RPI 2179)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 31/04
B01J 31/14

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO QUÍMICA

(30) **Prioridade Unionista:** 29/08/2006 US 11/511719,
28/07/2006 US 60/834116

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

(72) **Inventor(es):** Alan Wayne White

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007016003 de
13/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/016476de
07/02/2008

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO QUÍMICA. Uma solução catalisadora estável adequada para catalisar a policondensação de reagentes para produzir polímeros de poliéster que compreende: (i) M, em que M é representado por um metal alcalino terroso ou metal alcalino e (ii) alumínio e (iii) etileno glicol e (iii) e compostos hidroxiácidos orgânicos tendo pelo menos três átomos de carbono e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono, em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos de 35:1. Os compostos hidroxiácidos aumentam a solubilidade de M e A1 em etileno glicol, até mesmo em razões molares de M:A1 se aproximando de 1:1. Também é fornecido um método para a fabricação da composição, sua alimentação a e uso na fabricação de um polímero de poliéster, e, polímeros de poliéster obtidos combinando-se certos ingredientes ou contendo os resíduos destes ingredientes na composição.

“COMPOSIÇÃO QUÍMICA”

1. Campo da Invenção

A invenção diz respeito às composições com base em alumínio úteis na fabricação de polímeros de poliéster, e mais especificamente às composições contendo alumínio, um metal alcalino terroso ou metal alcalino, e um excesso de etileno glicol à qual um ou mais composto(s) hidroxiácido(s) é(são) adicionado(s) para aumentar a solubilidade do alumínio em etileno glicol.

2. Fundamentos da invenção

As soluções preparadas a partir de metal alcalino terroso ou metais alcalinos (“M”) e alumínio em etileno glicol tendem a precipitar com o tempo. Este problema é especialmente perceptível em razões molares de M:Al que quase se aproximam de 1:1, onde a precipitação começa a ocorrer em temperaturas moderadas de menos do que 125°C. Isto é porque os compostos de alumínio não se dissolvem facilmente em etileno glicol. A alimentação dos componentes catalisadores a um processo de polimerização de fase fundida deve estar na solução para fornecer mais mistura uniforme com os reagentes ou massa fundida polimérica, e permitir alimentar uma quantidade consistente e uniforme de catalisador desejado para o processo de fase fundida.

Uma solução catalisadora tem vantagens sobre as pastas fluidas catalisadoras, em que uma solução evita o potencial para problemas de bombeamento e circulação, evita incrustações e bloqueamento da linha de transferência, e evita a necessidade de agitação vigorosa usada na pastas fluidas para prevenir a precipitação de catalisadores insolúveis dos sedimentos em tanques de alimentação. Os precipitados nos tanques de alimentação tornam a alimentação de uma quantidade uniforme de catalisador a uma linha de produção na fase fundida um problema.

Hidróxido de lítio e isopropóxido de alumínio podem ser combinados na presença de etileno glicol para formar uma solução. Isto pode

ser efetuado aquecendo-se os componentes a uma temperatura suficiente para formar o catalisador na solução. A temperatura para esta reação é normalmente na faixa de 125°C a 160°C por de três a cinco horas. No geral, a concentração do alumínio na solução não pode exceder 3.000 ppm sem um precipitado ou gel formando no resfriamento da mistura até a temperatura ambiente.

Os precipitados podem se formar sob várias condições quando um sistema de catalisadores é misturado em etileno glicol. Os precipitados podem se formar quando a solução catalisadora se resfria até a temperatura ambiente. Mesmo quando a composição restam como uma solução no resfriamento, com o tempo (por exemplo um caso de dois ou três dias) a solução pode mudar para formar os precipitados. A quantidade de catalisador atual alimenta a uma linha de polimerização de fase fundida para fazer o poliéster através de um sistema de alimentação ajustado a uma taxa de fluxo dada flutuará se os precipitados se formarem, deste modo levando a tipos de produto ou qualidade de produtos inconsistentes.

Para manter os catalisadores na solução, uma composição catalisadora de etileno glicol/Li/Al deve permanecer em uma temperatura elevada de cerca de 150°C ou mais. As soluções catalisadoras mantidas em temperaturas elevadas sofrem de várias desvantagens. Os catalisadores mantidos por períodos estendidos de tempo em uma temperatura elevada podem potencialmente levar à desativação do catalisador. Além disso, manter a solução catalisadora em temperaturas elevadas requer capital de aparelhagem aumentado para os recipientes de alimentação catalisadora aquecidos.

Uma outra forma dos precipitados se formarem é quando a quantidade do alumínio na composição catalisadora excede 3000 ppm. Enquanto é desejável utilizar um fonte de alimentação catalisadora tendo uma alta concentração de Al de modo que a quantidade de solvente alimentado ao

processo de fase fundida pode ser reduzido, é necessário manter o catalisador na solução o que se torna mais difícil ao passo que a quantidade de alumínio aumenta.

Não somente pode o catalisador precipitar em soluções de etileno glicol, 3000 ppm de alumínio ou mais é usado ou se a solução quente é deixada resfriar, mas esta pode precipitar ao passo que a razão molar de M:Al se aproxima de 1:1. Contudo, uma razão molar de M:Al de cerca de 1:1 é desejável em algumas aplicações porque a amarelidão do polímero de poliéster é minimizada a passo que a razão molar de M:Al se aproxima de 1:1.

Adicionar um excesso molar de hidroxiácido ao metal M é indesejável porque o custo da solução é aumentado. É desejável manter a flexibilidade para adicionar quantidades estequiométricas de M ao hidroxiácido e mesmo um excesso molar de M ao hidroxiácido enquanto retêm uma solução tendo baixas quantidades de compostos hidroxiácidos. A composição catalisadora desejavelmente apresenta uma solubilidade aumentada em etileno glicol com relação a uma solução de etileno glicol como o solvente sozinho, vantajosamente com menores quantidades de hidroxiácido e uma grande excesso estequiométrico de etileno glicol com relação aos compostos hidroxiácidos. Alternativamente, ou além disso, também deve ser desejável se as soluções podem ser feitas, se desejado, em razões molares de M:Al que se aproximam de 1:1 que são estáveis em uma ampla variedade de temperaturas, incluindo em condições ambiente. Alternativamente, ou além disso, deve ser particularmente vantajoso se tais soluções podem ser feitas usando 3000 ppm de Al ou mais para minimizar a quantidade de solvente alimentado a um processo de policondensação de fase fundida.

3. Sumário da invenção

Verificou-se que a adição de certos compostos hidroxiácidos orgânicos aos metais catalisadores contendo Al melhoram sua solubilidade

em etileno glicol. Agora é fornecida uma composição obtida combinando-se:

(i) M, em que M é representado por um metal alcalino terroso ou metal alcalino e

(ii) alumínio e

5 (iii) etileno glicol e

(iii) compostos hidroxiácidos orgânicos tendo pelo menos três átomos de carbono, e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono, em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos de 35:1.

10 Também é fornecida uma composição polimérica de poliéster que compreende o resíduo de um sistema de catalisadores e um polímero de poliéster, o dito sistema de catalisadores obtido combinando-se

(i) M, em que M é representado por um metal alcalino terroso ou metal alcalino e

15 (ii) alumínio e

(iii) etileno glicol e

(iii) um composto hidroxiácido orgânico tendo pelo menos três átomos de carbono, e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono,

20 em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos de 35:1.

As composições são úteis para catalisar (aumentar a taxa de reação) a formação dos polímeros de poliéster.

Também é fornecida uma outra forma de realização de uma solução catalisadora estável em que a quantidade do alumínio na solução catalisadora é maior do que 3000 ppm..

25

Também é fornecida uma forma de realização de uma solução catalisadora estável em que a razão molar de M:Al varia de 0,75:1 a 2:1, ou de 0,9:1 a 1.5:1.

Também é fornecida uma forma de realização de uma solução

catalisadora estável em que a quantidade do alumínio é maior do que 3000 ppm, e a razão molar de M:Al varia de 0,75;1 a 2:1,

Também é fornecida uma forma de realização em que, em uma ou uma combinação das formas de realização acima descritas, a solução catalisadora permanece estável por um período e pelo menos uma (1) semana nas condições ambientes sem agitação.

Ainda em uma outra forma de realização, estas soluções catalisadoras podem, se desejado, ser mantidas em temperaturas elevadas por pelo menos uma semana sem apresentar a desativação ou descoloração do catalisador.

Também é fornecido um método para a fabricação da composição, sua alimentação ao e uso na fabricação de um polímero de poliéster, e polímeros de poliéster obtidos com estas soluções catalisadoras.

4. Descrição detalhada da invenção

A presente invenção pode ser mais prontamente entendida pela referência à seguinte descrição detalhada da invenção.

Também deve ser notado que, como usado no relatório descritivo e nas reivindicações em anexo, as formas singulares “um”, “uma” e “o” incluem referentes plurais a menos que o contexto claramente indique de outro modo. Por exemplo, a referência ao processamento ou fabricação de um “polímero,” uma “pré-forma,” “artigo,” “recipiente,” ou “garrafa” é intencionada incluir o processamento ou fabricação de uma variedade de polímeros, pré-formas, artigos, recipientes ou garrafas.

As referências a uma composição contendo “um” ingrediente ou “um” polímero é intencionada incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, além daquele nomeado. Por “que compreendem” ou “contendo” ou “tendo” é intencionado significar que pelo menos o composto, elemento, partícula, ou etapa de método nomeados etc. devem estar presentes na composição, artigo ou método, mas não exclui a presença de

outros compostos, catalisadores, materiais, partículas, etapas de método, etc., mesmo se os outros tais compostos, materiais, partículas, etapas de método etc. terem a mesma função como a qual é nomeada, a menos que expressamente eliminado nas reivindicações.

5 Também deve ser entendido que a referência a uma ou mais etapas de método não impede a presença de etapas de método adicionais antes ou depois das etapas citadas combinadas ou etapas de método intervindo entre aquelas etapas expressamente identificadas. Além disso, a titulação das etapas do processo é um meio conveniente para identificar atividades ou etapas
10 discretas, e a menos que de outro modo especificado, as etapas do processo citadas podem estar organizadas em seqüência.

Expressando uma faixa inclui todos os números inteiros e frações dos mesmos dentro da faixa. Expressando uma temperatura ou uma faixa de temperatura em um processo, ou de uma mistura de reação, ou de
15 uma massa fundida ou aplicado a uma massa fundida, ou de um polímero ou aplicado a um polímero significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se a temperatura aplicada ou a temperatura atual da massa fundida ou polímero, ou ambos são a temperatura especificada ou dentro da faixa especificada.

20 O termo “composição” significa que cada ingrediente listado está presente na composição, e não implica que qualquer ingrediente na composição é não ligado ou não reagido. A composição pode ser sólida ou líquida. Os ingredientes estabelecidos na composição podem se ligados, não ligados, reagidos, não reagidos, e a menos que de outro modo especificado,
25 estar em qualquer estado de oxidação. Por exemplo, especificando a presença de “alumínio” ou “Al” ou “lítio” ou “Li” significa os átomos de alumínio ou lítio, respectivamente, e não implica que estes ocupam qualquer estado de oxidação, qualquer estado morfológico, qualquer estado estrutural, ou qualquer estado químico, seja como adicionado ou como presente na solução,

polímero ou composição da substância, a menos que tais estados sejam expressamente estabelecidos.

Como aqui usado, o termo “alumínio” ou qualquer outro metal tal como um metal alcalino ou alcalino terroso (por exemplo lítio, sódio, potássio) significa o átomo e não implica qualquer estado de oxidação ou estado químico. Do mesmo modo, qualquer um destes termos usados em conjunção com “metal” significa o átomo e não implica qualquer estado de oxidação ou seu estado químico. O alumínio, usado sozinho ou em conjunção com o termo “metal” ou um metal alcalino terroso ou metal alcalino pode estar em qualquer estado químico como um sal ou quelato ou complexo ou elementar, e em qualquer estado de oxidação, a menos que de outro modo expressamente estabelecido como tendo um estado de oxidação particular. O termo “elementar,” contudo, significa um estado de oxidação de zero.

A quantidade indicada de um metal (por exemplo ppm) é fundamentada na quantidade do átomo metálico presente na solução, polímero, ou artigo e não a quantidade do composto ou sal, a menos que expressamente estabelecido como a quantidade do composto ou sal.

Os valores It.V. descritos por toda esta descrição são apresentado 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-tetracloroetano em peso. As amostras poliméricas são dissolvidas no solvente a uma concentração de 0,25 g/50 ml. A viscosidade das soluções poliméricas é determinada usando um Viscosímetro Diferencial Modificado Viscotek. Uma descrição do princípio operacional dos viscosímetros diferenciais pode ser encontrada em ASTM D 5225. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade da solução medida. As seguintes equações descrevem tal medições da viscosidade da solução e cálculos subseqüentes para Ih.V. e de Ih.V. para It.V:

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

onde

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

5 $\ln$ = Logaritmo natural

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

t_o = tempo de fluxo da cobertura do através de um tubo capilar

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

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

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

onde: η_{int} = Viscosidade intrínseca

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

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

A calibração do instrumento envolve triplicar o teste de um material de referência padrão e depois aplicar equações matemáticas apropriadas para produzir os valores Ih.V. “aceitos”. Os três valores usados para a calibração devem estar dentro de uma faixa de 0,010; se não, corrigir os problemas e repetir os testes padrão até três resultados consecutivos dentro desta faixa serem obtidos.

Fator de calibração = Ih.V. aceite de referência

Material / Média de Determinações Triplicadas

25 A viscosidade inerente não corrigida (η_{inh}) de cada amostra é calculada a partir do Viscosímetro Relativo Viscotek Modelo Y501 usando a seguinte equação:

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

Onde

P_2 = A pressão no P_2 capilar

P_1 = A pressão no P_1 capilar

$\ln$ = Logaritmo natural

5 K = Constante de viscosidade obtido a partir da leitura da linha de base

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

10 A $Ih.V.$ correto, com base na calibração com materiais de referência padrão, é calculado como segue:

$Ih.V. \text{ corrigido} = Ih.V. \text{ calculado} \times \text{Fator de calibração}$

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

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

A referência para a viscosidade intrínseca estimada (relação de Billmeyer) é J. Polymer Sci., 4, pp. 83-86 (1949).

15 Alternativamente, a $It.V.$ pode ser medida usando os solventes acima e as concentrações medidas de acordo com ASTM D 5225-98 usando um viscosímetro diferencial para medir IV .

20 O peso do metal alcalino ou alcalino terroso pode ser medido ou calculado na adição para a fase fundida ou peças técnicas analíticas para detectar a quantidade no polímero ou artigo terminados. Os métodos de detecção adequados para a presença dos metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos incluem por indução espectroscopia de emissão de plasma ótica acoplado (ICP-OES). A concentração de um metal alcalino terroso ou um metal alcalino ou alumínio ou fósforo ou qualquer outro elemento ou metal é indicado como as
25 parte por milhão dos átomos metálicos com base no peso do polímero.

Agora é fornecida uma composição obtida combinando-se:

(i) M , em que M é representado por um metal alcalino terroso

ou metal alcalino e

(ii) alumínio e

(iii) etileno glicol e

(iii) compostos hidroxiácidos orgânicos tendo pelo menos três

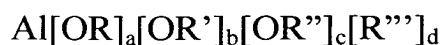
5 átomos de carbono, e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono, em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é de pelo menos 35:1.

A composição contém alumínio. Os polímeros de poliéster feitos com as composições também contêm alumínio. A presença do alumínio
10 no polímero de poliéster pode ser detectada através de qualquer técnica analítica adequada independente do estado de oxidação do alumínio. Os métodos de detecção estáveis quanto a presença do alumínio incluem por indução a espectroscopia de emissão de plasma ótica acoplado (ICP-OES). A concentração do alumínio é indicada como as partes por milhão dos átomos
15 metálicos com base no peso total do polímero.

Relatar a concentração do alumínio ou metal alcalino terroso ou metais alcalinos significa a concentração destes átomos no polímero, não a concentração dos compostos metálicos usados para produzir a composição.

Na preparação da composição, o alumínio pode ser adicionado
20 como um composto (que inclui um sal ou um complexo), ou como um metal elementar contanto que este seja basicamente ativo como um catalisador na fase de policondensação sozinho ou em combinação com os átomos ou compostos de metal alcalino ou metal alcalino terroso.

Em um aspecto da invenção, os compostos de alumínio com
25 pelo menos um substituinte orgânico, ou dois, ou três, são usados na preparação da composição. Os exemplos ilustrativos dos compostos de alumínio adequados como catalisadores incluem aqueles da fórmula:



em que R, R', R'' são independentemente um grupo alquila, grupo arila, grupo

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

Os compostos de alumínio tendo atividade catalítica incluem aqueles que são capazes de aumentar a taxa de reação de uma reação de polimerização, em particular uma reação de condensação tal como aquela usada para produzir polímeros de poliéster (que podem ser medidos como uma redução no tempo de residência para alcançar uma It.V. alvo ou um aumento na It.V. como tempo tal como um aumento de pelo menos 0,1 dl/g por 1 hora). Os compostos de alumínio particulares escolhidos são preferivelmente aqueles que são eficazes em aumentar a It.V. da massa fundida da reação para pelo menos 0,2 dl/g dentro de 1 hora (adequadamente quando medido a partir de um ponto de partida de 0,2 a 0,4 dl/g após 1 hora a 280°C e 0,8 mm de Hg com agitação adequada ou após 1 hora a qualquer ajuste necessário de condições de operação, e usando a concentração desejada para as operações atuais).

O tipo específico dos compostos de alumínio utilizados são desejavelmente aqueles que não são prontamente solúveis em etileno glicol. Os tipos dos compostos de alumínio que não são prontamente solúveis ou insolúveis, quando misturados com etileno glicol terão uma concentração de 3000 ppm, precipitado dentro de 2 dias em condições ambientes sem agitação. Enquanto os outros compostos de alumínio que são prontamente solúveis em etileno glicol podem ser utilizados e estão dentro do escopo da invenção, estes são muitas vezes dispendiosos ou comercialmente não disponíveis. Deste modo, a invenção fornece a flexibilidade de fazer as soluções com uma escolha de ampla variação dos compostos de alumínio, mesmo aqueles que são difíceis de dissolver ou são insolúveis em etileno glicol em condições ambientes. Os exemplos adequados dos compostos de alumínio incluem os sais de ácido carboxílico de alumínio 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, alumínio, isopropóxido 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 parcial ou completamente substituído por agentes quelantes tais como um acetoacetato de alquila ou acetilacetona tal como diisopropilato de etil acetoacetato de alumínio, alumínio tris(acetato de etila), diisopropilato alquil acetoacetato de alumínio, monoacetilacetato de bis(etil acetoacetato) de alumínio, acetilacetato de tris(acetato de etila), alumínio.

Os efeitos da invenção são particularmente perceptíveis entre as dificuldades de dissolver ou insolubilizar os compostos de alumínio em etileno glicol. Os exemplos destes compostos incluem os sais de ácido carboxílico básico do alumínio e alcoolatos de alumínio tais como acetato de alumínio, benzoato de alumínio, laurato de alumínio, estearato de alumínio, alcoolatos de alumínio tais como etilato de alumínio, isopropilato de alumínio, alumínio tri n-butirato, isopropóxido de alumínio, tri-terc-butirato de alumínio, e diisopropilato de mono-sec-butoxialumínio. Em um aspecto, o composto de alumínio compreende acetato de alumínio, diacetato de alumínio, e isopróxido de alumínio, e especialmente isopropóxido de alumínio.

Uma quantidade do átomos de alumínio, em combinação com M, é utilizada para efetuar a policondensação uma vez adicionada ao processo de polimerização de fase fundida. As quantidades adequadas de átomos de alumínio presentes no polímero no geral variam de pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 7 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 15 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm, e até cerca de 150 ppm, ou até cerca de 100 ppm, ou até cerca de 75 ppm, ou até cerca de 60 ppm, ou até 30 ppm, ou até 20 ppm, ou até 15 ppm de átomos de alumínio

com base no peso total do polímero. A faixa preferida de carga de alumínio no polímero de poliéster é, e a quantidade de átomos de alumínio presentes na composição alimentada a um reator de polimerização de fase fundida é eficaz para fornecer no polímero, de 5 ppm a 60 ppm, com a quantidade mais preferida em uma base calculada que varia de 7 a 20 ppm de Al com a base no peso total do polímero.

Naturalmente, a composição de solução pode e de modo usual conterá uma concentração muito maior de metais do que presente no polímero de poliéster. A composição é alimentada ou medida para a fase fundida em uma taxa que corresponde a quantidade desejada de metal presente no polímero de poliéster. A composição pode conter de 1000 ppm, ou pelo menos 2000 ppm, ou mais do que 3000 ppm, ou pelo menos 3500 ppm, ou pelo menos 4000 ppm, ou pelo menos 5000 ppm, ou pelo menos 1% em peso. A quantidade máxima do alumínio usado é até seu limite de solubilidade em uma dada mistura de solventes em condições ambientes. As altas concentrações do alumínio são desejáveis de modo que a quantidade de solvente alimentada para o processo de fase fundida é reduzida e/ou cargas maiores de alumínio podem ser alimentadas para o processo de fase fundida para fazer o polímero de poliéster em uma dada taxa de fluxo de modo a aumentar a taxa da reação de policondensação e do mesmo modo diminuindo o tempo de polimerização e aumento direto.

Em uma forma de realização, é fornecido uma solução catalisadora que contem pelo menos 3000 ppm de alumínio, ou pelo menos 3500 ppm de alumínio, ou pelo menos 4000 ppm de alumínio, ou pelo menos 10.000 ppm, e pode conter até 10% em peso ou até 5% em peso ou até 3% em peso ou até 2% em peso de alumínio.

O álcali pode ser adicionado como um composto metálico ou um composto organometálico. Os metais alcalinos e os metais alcalinos terrosos incluem os metais no Grupo IA e Grupo IIA ou a tabela periódica,

incluindo mas não limitando a Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, e preferivelmente Li, Na ou K. Se as taxas rápidas são a preocupação principal, Li ou Na são no geral preferidos. Se a cor é a preocupação inicial, Na é mais preferido. Os metais podem ser adicionados à fase fundida como compostos metálicos (que inclui um complexo ou um sal) tendo contra-íons, dentre os quais são preferidos hidróxidos, carbonatos, e ácidos carboxílicos.

A quantidade de metal alcalino ou alcalino terroso, em combinação com Al, é eficaz para aumentar o peso molecular da massa fundida polimérica. A quantidade em peso variará amplamente dependendo do peso molecular do metal. A quantidade do metal alcalino terroso ou metal alcalino na composição pode variar entre pelo menos 100 ppm, ou pelo menos 250 ppm, ou pelo menos 500 ppm, ou pelo menos 700 ppm, ou pelo menos 780 ppm, ou pelo menos 1000 ppm, ou pelo menos 2000 ppm, ou pelo menos 2460 ppm, ou pelo menos 3000 ppm, ou pelo menos 5000 ppm, ou pelo menos 1% em peso, ou pelo menos 2% em peso, e até cerca de 30% em peso, ou até cerca de 20% em peso, ou até 15% em peso, ou até 10% em peso, ou até 5% em peso, ou até 2% em peso, ou até 1% em peso, ou até 5000 ppm, com base no peso total da solução.

A quantidade de metal alcalino terroso ou de metal alcalino alimentado ao processo de polimerização de fase fundida é eficaz para produzir uma composição de polímero de poliéster que contem, e uma composição de polímero de poliéster contem, de pelo menos 1 ppm, ou pelo menos 2 ppm, ou pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 4 ppm, ou pelo menos 5 ppm, e até cerca de 60 ppm, ou até cerca de 50 ppm, ou até cerca de 30 ppm, ou até cerca de 20 ppm, ou até cerca de 15 ppm de metal alcalino terroso ou metal alcalino em uma base calculada e com base no peso total da composição de polímero de poliéster. A quantidade particular do metal alcalino terroso ou metal alcalino no polímero de poliéster novamente variará dependendo do peso molecular do metal.

A razão molar do metal alcalino ou alcalino terroso:alumínio (M:Al) é desejavelmente pelo menos de 0,2:1, ou pelo menos 0,5:1, ou pelo menos 0,75:1, ou pelo menos 0,9:1, ou pelo menos 1:1, e até 10:1, ou até 2,5:1, ou até 2:1, ou até 1,8:1, ou até 1,6:1, ou até 1,5:1, ou até 1,4:1, ou até 1,25:1, ou até 1,1:1. Mais exemplos de faixas adequadas incluem 0,75:1 a 2:1, ou 0,75:1 a 1,8:1, ou 0,9:1 a 1,5:1, ou 0,9:1 a 1,25:1. É desejável fornecer um grande número de átomos de Al para aumentar a atividade catalítica do sistema de catalisadores. O etileno glicol foi um carregador para uma ampla variedade de soluções e/ou dispersões visto que é no geral um processo reagente de não polimerização para fazer um polímero de poliéster ou é altamente compatível com a massa fundida. Ainda que muitas formas do alumínio são muito difíceis de permanecer solúveis em etileno glicol, agora é possível contudo, usar os hidroxiácidos orgânicos descritos na invenção, para fornecer uma solução que tem uma tendência reduzida para precipitar mesmo em níveis mais elevados do alumínio e/ou em baixas temperaturas e/ou em razões molares de M:Al que se aproximam de 1:1, usando somente pequenas quantidades molares de compostos hidroxiácidos que auxiliam a solubilização.

Os catalisadores muito mais solúveis tendo razões molares de M:Al que se aproximam de 1:1 são obteníveis usando os hidroxiácidos orgânicos descritos abaixo, considerando que as soluções estáveis que utiliza razões molares de M:Al que se aproximam de 1:1 em etileno glicol como solvente sozinho não é obténível. Nesta forma de realização, um catalisador mais solúvel é obténível em razões molares de M:Al dentro de uma faixa de 0,5:1 a 1,8:1, ou 0,75:1 a 1,5:1, ou 0,9:1 a 1,25:1, ou 0,9:1 a 1,1:1. Verificou-se que as soluções de etileno glicol tendem a ser mais estáveis ao passo que a razão molar de M:Al aumenta para 3:1 e além, mas em razões molares que se aproximam de 1:1, os precipitados se formam prontamente no resfriamento da solução a condições ambientes. Em contraste, a adição dos hidroxiácidos

orgânicos, tais como ácido láctico, aumenta a solubilidade e estabilidade destes catalisadores com razões molares de M:Al mais baixas mesmo em baixas quantidades molares do hidroxíácido.

Em uma outra forma de realização, a razão molar de M:compostos hidroxíácidos é de pelo menos 0,80:1, ou de pelo menos 0,90:1, ou pelo menos de 0,95:1, ou pelo menos de 1:1, ou pelo menos de 1,2:1, ou pelo menos de 1,5:1. Quantidades maiores podem ser tão grandes quanto desejado. No geral, a quantidade não excederá 10:1, ou não excede 5:1, ou não excede 3:1. Com razões molares mais altas de M:hidroxíácido, a quantidade de compostos hidroxíácidos é mínima. A quantidade de hidroxíácido, contudo, deve ser suficiente para melhorar a solubilidade do sistema de catalisadores em etileno glicol como também divulgado abaixo.

Os hidroxíácidos orgânicos utilizados na invenção mantêm as combinações de metal alcalino terroso ou de metal alcalino e metal de alumínio mais solúveis particularmente na faixa de temperatura de 20 a 90°C. Em uma forma de realização, qualquer uma das composições aqui descritas permanecem na solução em condições ambientes (25°C a 35°C e cerca de 1 atmosfera sem agitação) por um período de pelo menos uma (1) semana.

Os compostos hidroxíácidos orgânicos têm pelo menos um grupo hidroxila e pelo menos um grupo -COOH e têm pelo menos 3 átomos de carbono e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxíácido tem 8 ou menos átomos de carbono (contando os carbonos do ácido carboxílico). O composto hidroxíácido orgânico é um tipo de composto que aumenta a solubilidade do sistema de catalisadores em etileno glicol, especialmente em razões molares de M:Al de menos do que 3:1, ou menos do que 2:1, ou menos do que 1,5:1. Preferivelmente, os compostos hidroxíácidos têm um grupo hidroxila e um grupo de ácido carboxílico ligados na posição alfa ou beta com relação a cada outro nos compostos alifáticos e são separados por não mais do que 3 carbonos nos

compostos aromáticos ou alicíclicos. Em uma forma de realização, o composto hidroxiácido é um composto alifático tendo um grupo hidroxila e um grupo de ácido carboxílico covalentemente ligado ao mesmo átomo de carbono (posição alfa com relação a cada outro). Em uma outra forma de realização, o composto hidroxiácido alifático tem um grupo hidroxila ligado a um átomo de carbono adjacente a um átomo de carbono ligado a um grupo de ácido carboxílico (posição beta com relação a cada outro). Nos compostos alicíclicos ou aromáticos, o grupo hidroxila é ligado a um carbono que é diretamente ligado a um carbono ligado a um grupo de ácido carboxílico (separação por 2 átomos de carbono e considerados beta) ou indiretamente através de um terceiro átomo de carbono (separação por 3 átomos de carbono). Preferivelmente, os compostos hidroxiácidos orgânicos são ácidos hidroxicarboxílicos alfa- ou beta, onde o grupo hidroxila é ligado ao mesmo carbono ligado a um grupo -COOH (alfa) ou ligado a um carbono adjacente ao carbono ligado a um grupo -COOH (beta). Os compostos hidroxiácidos orgânicos têm pelo menos 3 átomos de carbono e até 48 átomos de carbono, ou até 24 átomos de carbono, ou até 14 átomos de carbono, ou até 10 átomos de carbono, ou até 8 átomos de carbono, ou até 6 átomos de carbono, ou até 4 átomos de carbono. Contudo, o composto hidroxiácido tem somente um ou dois grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono. É acreditado que o grupo hidroxila e o grupo de ácido carboxílico liga ao mesmo centro de alumínio no catalisador. As moléculas alifáticas de cadeia curta tendo 8 ou menos átomos de carbono preferivelmente têm um carbono alfa ou carbono beta (hidroxila e carboxila ligados ao mesmo átomo de carbono ou tendo um carbono entre estes) e um ou dois grupos de ácido carboxílico. Por exemplo, ácido cítrico, um composto hidroxiácido de cadeia curta tendo 6 átomos de carbono e três grupos de ácido carboxílico, não aumenta a solubilidade dos catalisadores em etileno glicol. Além disso, os compostos hidroxiácidos tendo somente dois átomos de

carbono (contando os carbonos do ácido carboxílico) não fornecem um benefício perceptível. Os compostos hidroxiácidos podem ser ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ou ácidos tricarboxílicos (quando o número de átomos de carbono excede 8), desejavelmente ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos. Os hidroxiácidos podem ter um ou mais grupos aromáticos, grupos alicíclicos, ou podem ser alifáticos.

Os exemplos específicos de compostos hidroxiácidos orgânicos úteis são ácido láctico, ácido tartárico, ácido mandélico e ácido salicílico. Outros exemplos acreditados fornecer aumento da solubilidade incluem 1-carbóxi-2-hidroxinaftaleno, 1-hidróxi-2-carboxinaftaleno, ácido 2-hidroxisobutírico, ácido 3-hidroxisobutírico, ácido 2-hidróxi-butírico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido málico, ácido 2-hidróxi-ciclo-hexanocarboxílico, ácido 2-hidroxiisovalérico, ácido 2-hidroxi-valérico, e ácido 3-fenilático.

Os grupos funcionais outros que não e além do grupo poliídroxila podem estar presentes no composto solvente. Contudo, é desejável que os grupos hidroxilas e os grupos de ácido carboxílico sejam as únicas funcionalidades reativas no composto solvente.

Os hidroxiácidos orgânicos são misturados como aditivos nas composições catalisadoras as quais contêm etileno glicol para aumentar a solubilidade do sistema de catalisadores em etileno glicol a um nível desejado com relação à solubilidade deste mesmo sistema de catalisadores em etileno glicol sem os compostos hidroxiácidos. A quantidade de solvente de hidroxiácidos orgânicos é suficiente para solubilizar o alumínio, metal alcalino terroso ou metais alcalinos em etileno glicol pela quantidade desejada de tempo, mas pelo menos por uma (1) semana, e desejavelmente por pelo menos uma (1) semana em condições ambientes. O solvente de hidroxiácidos orgânicos é um auxiliar de solubilização em etileno glicol o qual contém as composições catalisadoras.

Outros diluentes, solventes, ou carregadores líquidos podem

ser combinados com o agente de solubilização de hidroxiácido se desejado. A quantidade de solvente de hidroxiácidos orgânicos no geral varia de pelo menos 0,01% em peso, ou pelo menos 0,1% em peso, ou pelo menos 0,5% em peso, ou pelo menos 1% em peso, e até cerca de 5% em peso, ou até cerca de 4% em peso, ou até cerca de 3% em peso, ou até 2% em peso, com base no peso total da solução. A solução catalisadora da invenção contém uma quantidade mínima de etileno glicol com relação à quantidade do alumínio utilizado. A solução catalisadora da invenção contém uma razão molar de etileno glicol (EG) para alumínio de pelo menos 35:1, ou pelo menos de 40:1, ou pelo menos de 50:1, ou pelo menos de 75:1, ou pelo menos de 100:1, ou pelo menos de 125:1. A quantidade de etileno glicol pode ser aumentada como desejado até o ponto onde a composição catalisadora é não mais solúvel e necessita alguma quantidade dos compostos hidroxiácidos. Usando-se um grande excesso molar de etileno glicol, as quantidades mínimas de hidroxiácido podem ser usadas, por meio disto reduzindo custos, e reduzindo as alterações potenciais nas propriedades do polímero e reduzindo a quantidade que é removida da massa fundida polimérica durante a policondensação ou forma os sistemas de vácuos.

A razão molar de M:Al:hidroxiácido desejavelmente varia de 0,2:1:0,2 a 10:1:5. Em uma outra forma de realização, as quantidades molares variam de 0,2:1:0,5 a 5:1:3. Em uma outra forma de realização, as quantidades molares variam de 0,2:1:0,5 a 3:1:2.

A solução é preparada combinando-se etileno glicol, os sais de metal alcalino ou alcalino terroso, e os compostos de alumínio, preferivelmente um composto de alumínio tridentado, adicionando o solvente de hidroxiácidos orgânicos, e agitando a mistura em uma temperatura que varia de 20°C a 150°C, ou de 80°C a 140°C. Para determinar se uma dada composição é uma solução, uma medição da composição pode ser feita para determinar se é visível ao olho nu qualquer precipitação que ocorra deixando-

se a solução no repouso ainda por um período de pelo menos uma (1) semana, e preferivelmente nas formas de realização, em condições ambientes. Em uma outra forma de realização, a solubilidade de (i) e (ii) no solvente nas concentrações dadas em uma composição particular é suficientemente alta tal
5 que nenhuma precipitação é visível ao olho nu quando a solução é deixada em repouso ainda em um período de pelo menos duas (2) semanas, ou pelo menos três (3) semanas, ou pelo menos quatro (4) semanas em condições ambientes. Usualmente, existe um turvamento leve para as preparações catalisadoras. A quantidade de turvamento é muitas vezes relacionada com a quantidade de
10 água que está contida no etileno glicol ou no composto de alumínio.

Uma ou qualquer combinação dos benefícios e características são obteníveis pelas soluções da invenção:

A. Soluções estáveis que não precipitam em condições ambientes por um período de pelo menos uma (1) semana;

15 B. Soluções que contêm mais do que 3000 ppm de alumínio enquanto satisfazendo A acima;

C. Soluções que contêm uma razão molar de M:Al que se aproximam de 1:1, tais como as que variam de 0,75:1 a 1,25:1, enquanto satisfazendo A acima, para deste modo reduzir a tendência de descoloração
20 amarela no polímero de poliéster; e

D. Soluções que podem ser aquecidas a uma temperatura acima de 100°C, ou acima de 145°C, e permanecem nestas temperaturas por pelo menos 48 horas sem prejudicar a atividade catalítica do catalisador ou descolorar a solução.

25 Também é fornecido no momento uma composição de polímero de poliéster que compreende um sistema de catalisadores e um polímero de poliéster, o dito sistema de catalisadores obtido combinando-se

(i) M, em que M é representado por um metal alcalino terroso ou metal alcalino e

(ii) alumínio e

(iii) etileno glicol e

(iii) um composto hidroxiácido orgânico tendo pelo menos três átomos de carbono, e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono.

em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos de 35:1.

O alumínio é tipicamente combinado com (i) e (iii) na forma de um sal ou composto, como é M, como significado acima.

O polímero de poliéster produzido na fase fundida pode conter átomos de fósforo. O fósforo pode ser adicionado mais tarde no processo de polimerização de fase fundida para desativar ou estabilizar o sistema de catalisadores, por meio disto reduzindo o nível de turvação do polímero, nas pré-formas de frascos, e frascos feitos por meio disto, mesmo altas cargas de catalisador. O polímero de poliéster pode conter átomos de fósforo em uma quantidade que varia de 3 ppm a 500 ppm, com base no peso total da composição polimérica. A quantidade de fósforo é desejavelmente em uma razão molar de F:M (todos metais de alumínio e metais alcalinos terrosos e metais alcalinos) dentro de uma faixa de 0,2:1 a 3:1. As quantidades típicas de átomos de fósforo serão de pelo menos 3 ppm, ou pelo menos de 5 ppm, ou pelo menos de 10 ppm, ou pelo menos de 50 ppm, ou pelo menos de 100 ppm, e até 500 ppm, ou até 200 ppm, ou até 100 ppm, ou até 50 ppm, ou até 30 ppm, ou até 15 ppm. A os valores de turvação da solução destes polímeros podem ser tão baixos quanto 30 ntu ou menos, ou 20 ntu ou menos, ou 15 ntu ou menos, ou 10 ntu ou menos. A redução relativa da turvação pela adição de fósforo é tão grande quanto 40% ou mais, ou 50% ou mais, ou 60% ou mais, com relação ao mesmo polímero feito sem fósforo.

Outros catalisadores metálicos podem estar presentes se desejado. Por exemplo, os catalisadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti, e Ge podem ser usados em conjunção com catalisadores de alumínio e metais alcalinos

terrosos ou alcalinos. Preferivelmente, o polímero de poliéster é feito sem a adição de cobalto à reação na fase fundida visto que toners orgânicos são preferidos. Os catalisadores de titânio podem ser usados. Os catalisadores de titânio são aqueles compostos adicionados em quantidades que aumentam a It.V. da massa fundida de poliéster por pelo menos 0,3 dl/g se não desativado. A quantidade de catalisador de titânio, se usado, no geral varia de 2 ppm a 15 ppm, ou até 10 ppm, com base no peso total do polímero. Os catalisadores de antimônio também podem ser usados em combinação com o sistema de catalisadores da invenção. A quantidade de antimônio pode variar de 20 ppm a 250 ppm. Devido a problemas de geração de AA, a quantidade de antimônio é preferida ser não maior do que 125 ppm, com base no peso total do polímero, e preferivelmente é fornecido um polímero de poliéster que não contem qualquer antimônio adicionado a esta fabricação na fase fundida.

Em uma forma de realização, o polímero de poliéster contem alumínio, metal alcalino terroso ou metais alcalinos, e não contem qualquer catalisador de antimônio em quantidades catalíticas, ou não contem qualquer catalisador de cobalto em quantidades catalíticas, ou não contem qualquer catalisador de titânio em quantidades catalíticas, ou não contem qualquer catalisador de germânio em quantidades catalíticas, ou não contem qualquer combinação de catalisadores com base em Ti, Co, Sb, ou Ge em quantidades catalíticas, ou não contem qualquer dos catalisadores metálicos acima mencionados (outro que não Al e metal alcalino terroso ou metais alcalinos) adicionados ao polímero durante esta fabricação na fase fundida, ou não contem quaisquer metais catalisadores outros que não alumínio e um metal alcalino ou alcalino terroso. Um metal catalisador é dito ter atividade catalítica se este aumenta a taxa de reação ou aumenta a It.V. da massa fundida por pelo menos 0,1 dl/g a partir de um ponto de partida de 0,2 a 0,4 dl/g após 1 hora a 280°C e 0,8 mm Hg. Deve ser reconhecido, contudo, que um ou mais dos metais tais como cobalto ou manganês estará muito

provavelmente presente em níveis baixos na massa fundida porque estes vêm como impurezas com a composição de ácido tereftálico feita a partir de um processo de oxidação catalisado com metal de fase líquida. As impurezas metálicas presentes na matéria prima fornecida para o processo de fase fundida não são consideradas ser metais adicionados para o processo de fase fundida e estes não estão presentes em qualquer evento em quantidades cataliticamente eficazes.

O “polímero de poliéster” é qualquer polímero de poliéster termoplástico. Os polímeros de poliéster termoplásticos da invenção são distinguíveis dos polímeros de cristal líquido e os polímeros de termocura em que os polímeros termoplásticos não têm nenhuma estrutura regular apreciável enquanto na fase líquida (fundida), estes podem ser refundidos e re-formados em um artigo moldado, e os polímeros de cristal líquido e polímeros de termo cura são não estáveis para as aplicações tais como acondicionamento ou estiramento em um molde para produzir um recipiente.

O polímero de poliéster é desejavelmente um polímero aleatório tal que as unidades monoméricas na cadeia polimérica são aleatoriamente arranjadas ao invés de arranjadas em uma forma de bloco. O polímero de poliéster contém unidades de aril alquilenos repetidas, tais como as unidades de tereftalato de alquilenos ou naftalato de alquilenos se que se repetem na cadeia polimérica. Os exemplos mais específicos destas unidades repetidas incluem tereftalato de etileno, naftalato de etileno, e tereftalato de trimetileno.

Em uma outra forma de realização, os polímeros de poliéster compreendem:

(i) um componente de ácido carboxílico que compreende pelo menos 80% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(ii) um componente de hidroxila que compreende pelo menos 40% em mol, ou pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 80% em mol dos resíduos de etileno glicol ou propano diol, com base em 100 por cento em mol dos resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento em mol dos resíduos de componente de hidroxila no polímero de poliéster.

Tipicamente, os poliésteres tais como tereftalato de polietileno são feitos reagindo-se um diol tal como etileno glicol com um ácido dicarboxílico como o ácido livre ou seu éster dialquílico C₁-C₄ para produzir um monômeros e/ou oligômeros de éster, que são depois policondensados para produzir o poliéster. Mais do que um composto que contem um grupo de ácido(s) carboxílico(s) ou derivado(s) dos mesmos(s) pode ser reagido durante o processo. Todos os compostos que entram no processo que contêm um grupo de ácido(s) carboxílico(s) ou derivado(s) do mesmo que se torna parte do dito produto de poliéster compreendem o “componente de ácido carboxílico.” O% em mol de todos os compostos que contem um grupo de ácido(s) carboxílico(s) ou derivado(s) do mesmo(s) que está no produto adicionado até 100. Os “resíduos” do(s) composto(s) que contêm um grupo de ácido(s) carboxílico(s) ou derivado(s) do mesmo(s) que estão no dito produto de poliéster se refere à porção do(s) dito(s) composto(s) que permanece(m) no dito produto de poliéster após o(s) dito(s) composto(s) ser condensado(s) com um composto que contem um grupo hidroxila e outro policondensado para formar as cadeias poliméricas de poliéster de extensões variadas.

Mais do que um composto que contem o(s) grupo(s) hidroxila ou derivados do mesmo(s) pode se tornar parte do(s) produto(s) polimérico(s) de poliéster. Todos os compostos que entram no processo que contem o(s) grupo(s) hidroxila ou derivados dos mesmos que se tornam parte do(s) dito(s) produto(s) de poliéster compreendem o componente de hidroxila. O% em mol de todos os compostos que contem o(s) grupo(s) hidroxila ou derivados do mesmo(s) que se tornam parte do(s) dito(s) produto(s) de poliéster

adicionado(s) até 100. Os “resíduos” de composto(s) funcional(is) hidroxila ou derivados dos mesmos que se tornam parte dos ditos produtos de poliéster se referem à porção do(s) dito(s) composto(s) que permanecem nos ditos produtos de poliéster após o(s) dito(s) composto(s) serem condensados com um composto que contem um grupo de ácido carboxílico ou derivado do mesmo e novamente policondensado para formar as cadeias poliméricas de poliéster de extensão variada.

A % em mol dos resíduos de hidroxila e resíduos de ácido carboxílico no(s) produto(s) pode ser determinada através da RMN de prótons.

Em uma outra forma de realização preferida, o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente de ácido carboxílico que compreende pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, mais preferivelmente ácido tereftálico ou derivados de ácido tereftálico, e

(b) um componente de hidroxila que compreende pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96% em mol dos resíduos de etileno glicol ou propano diol, mais preferivelmente etileno glicol, com base em 100 por cento em mol dos resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento em mol dos resíduos de componente de hidroxila no polímero de poliéster.

A reação do componente de ácido carboxílico com o componente de hidroxila durante a preparação do polímero de poliéster não é restrita às porcentagens em mol determinadas visto que um pode utilizar um grande excesso do componente de hidroxila se desejado, por exemplo na ordem de até 200% em mol com relação a 100% em mol do componente de

ácido carboxílico usado. O polímero de poliéster feito através da reação conterá contudo as quantidades determinadas de resíduos de ácido dicarboxílico aromático e resíduos de etileno glicol.

Os derivados de ácido tereftálico e ácido dicarboxílico de naftaleno incluem dialquiltereftalatos C₁-C₄ e dialquilnaftalatos C₁-C₄, tais como dimetiltereftalato e dimetilnaftalato.

Os modificadores podem estar presente em quantidade de até 40% em mol, ou até 20% em mol, ou até 10% em mol, ou até 8% em mol, ou até 4% em mol, com base nos moles totais de seu respectivo componente no polímero. Os modificadores mono, tri e altamente funcionais estão preferivelmente presentes em quantidades de somente até cerca de 8% em mol, ou até 4% em mol.

Além do componente diácido do ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, o(s) componente(s) de ácido(s) carboxílico do presente poliéster podem incluir um ou mais compostos de ácido carboxílico com um modificador opcional. Tais compostos de ácido carboxílico com um modificador opcional inclui compostos do ácido monocarboxílico, compostos do ácido dicarboxílico, e compostos com um alto número de grupos de ácido carboxílico. Os exemplos incluem os ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente tendo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferivelmente tendo de 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos ciclodicarboxílicos alifáticos preferivelmente tendo de 8 a 12 átomos de carbono. Os exemplos mais específicos de ácidos dicarboxílicos modificador úteis como um componente ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutâmico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, e outros, com ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, e o ácido ciclo-hexano-1,4-

dicarboxílico sendo mais preferível. Deve ser entendido que o uso dos anidridos ácidos, ésteres, e cloretos ácidos correspondentes dos mesmos ácidos é incluído no termo “ácido carboxílico”. Também é possível para os agentes e compostos ramificados do composto de tricarboxila com um alto número de grupos de ácido carboxílico modificar o poliéster, junto com os terminadores da cadeia do ácido monocarboxílico.

Além de um componente de hidroxila que compreende etileno glicol, o componente de hidroxila do presente poliéster pode incluir poli hidroxilas, dióis, ou compostos modificadores adicionais com um alto número de grupos hidroxila. Os exemplos de compostos de hidroxila modificadores incluem os dióis cicloalifáticos preferivelmente tendo de 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos preferivelmente tendo de 3 a 20 átomos de carbono. Os exemplos mais específicos de tais dióis incluem dietileno glicol; trietileno glicol; 1,4- ciclo-hexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5- diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilexanodiol-(1,3); 2,2-dietil-propano-diol-(1, 3); hexano-diol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano; 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametilciclo-butano; 2,2-bis-(3-hidróxi-etoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidróxi-propoxifenil)-propano.

Como modificadores, o polímero de poliéster pode conter preferivelmente tais comonômeros como ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, e dietileno glicol.

A composição de poliéster pode incluir misturas de politereftalatos de alquileno e/ou polinaftalatos de alquileno junto com outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato (PC) e poliamidas. É preferido que a composição de poliéster deve compreender uma maioria de polímeros de poliéster, mais preferivelmente em uma quantidade de pelo menos 80% em peso, ou a pelo menos 95% em peso, e mais preferivelmente

100% em peso, com base no peso total de todos os polímeros termoplásticos (excluindo os enchedores, compostos ou partículas inorgânicas, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros que podem formar uma fase descontínua). Também é preferido que os polímeros de poliéster não
 5 conttenham quaisquer enchedores, fibras, ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formam um fase descontínua.

Em uma forma de realização, a composição contém menos do que 60% em peso, ou menos do que 40% em peso, ou menos do que 20% em peso, ou menos do que 10% em peso, ou menos do que 5% em peso, ou
 10 nenhum polímero de poliéster de reciclagem pós consumo ("PCR") presente na composição. Em uma outra forma de realização, a composição contém PCR em uma quantidade de mais do que zero e até 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso.

Os exemplos específicos dos compostos de fósforo acima
 15 mencionados como desativadores e/ou estabilizadores de catalisador adequados incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfônicos, derivados do ácido fosfônico, e cada um dos seus sais ácidos e ésteres ácidos e derivados, incluindo ésteres de fosfato ácido tais como ésteres de fosfato mono-, di- e não ácidos (por
 20 exemplo tri-ésteres de fosfato) tais como fosfato de trimetila, fosfato de trietila, fosfato de tributila, fosfato tributoxietila, fosfato de tris(2-etil-hexila), tri-ésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de trioctila, fosfato de trifenila, fosfato de tritolila, fosfato de (tris)etileno glicol, fosfonoacetato de trietila, fosfonato de dimetil metila, metilenodifosfonato de tetraisopropila, mono-, di-
 25 , e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etilexanol, ou misturas de cada um. Outros exemplos incluem difosfito de distearilpentaeritritol, compostos mono- e di-hidrogênio fosfatado, compostos de fosfito, certos compostos de fósforo inorgânicos que são preferivelmente solúveis na massa fundida polimérica, fosfato de poli(etileno)hidrogênio,

fosfatos de silila; compostos de fósforo usados em combinações com ácidos carboxílicos substituídos com hidróxi- ou amino, tais como salicilato de metila, ácido maléico, glicina, ou tartrato de dibutila; cada um útil para inativar os resíduos de catalisadores metálicos. A turvação nas soluções de partículas ou em partes moldadas é uma indicação da falta de solubilidade. Os aditivos solúveis são mais apropriados para desativar/estabilizar o sistema de catalisadores.

Outros compostos de fósforo que podem ser adicionados incluem os sais de amina de ácido que contêm fósforo. As aminas podem ser cíclicas ou acíclicas, podem ser monoméricas, oligoméricas, ou poliméricas, e devem ser selecionadas assim como minimizar a turvação e/ou solubilidade quando os últimos são um problema. Os constituintes orgânicos da amina podem a princípio ser qualquer grupo orgânico. A amônia e os e compostos relacionados como hidróxido de amônio são adequados.

Para minimizar a perda de It.V. se grandes quantidades de fósforo são adicionadas, ou para novamente minimizar a perda de It.V. potencial mesmo se quantidades moderadas ou ótimas de fósforo são adicionadas, é desejável adicionar ao composto de fósforo claro, que é sem diluição adicional, tal como no caso de 85% ou mais de ácido fosfórico. Se um carregador é usado, é preferido que o carregador seja não-reativo, isto é, não quebra a cadeia polimérica nem aumenta as taxas que geram AA. Água, álcoois, glicóis e PET de baixo peso molecular são conhecidos por quebrar a cadeia polimérica. Uma vez que a quantidade mínima do composto de fósforo e a perda de It.V. associada são conhecidas, o processo de fase fundida pode ser realizado tal que a It.V. feita antes da desativação/estabilização, é maior pela quantidade da perda de It.V. esperada de modo que a It.V alvo possa ser obtida.

A reação na fase fundida ocorre em uma batelada, semi-batelada, ou em modo contínuo. Preferivelmente, o processo da invenção é

contínuo.

A solução catalisadora pode ser adicionada após pelo menos 50%, ou pelo menos 90% do término da esterificação, ou entre a zona de esterificação e a zona de policondensação, ou em um ponto quando a policondensação se inicia, ou durante a pré-polimerização. Em uma forma de realização, a solução catalisadora é adicionada entre a zona de esterificação e princípio da ou durante a policondensação ou no princípio da ou durante a pré-polimerização.

Em uma outra forma de realização, a solução catalisadora é adicionada em qualquer ponto no ou após o término da esterificação (conversão de pelo menos 90%) até quando a It.V. da massa fundida de poliéster alcança 0,3 dl/g, ou não mais tarde do que quando a It.V. da massa fundida alcança 02 dl/g, e mais preferivelmente à mistura oligomérica que sai da zona de esterificação ou antes de começar ou no princípio da policondensação.

Se a razão molar da solução catalisadora não é a razão molar de M:Al desejado na fase fundida para polimerizar a massa fundida de poliéster, a presente invenção permite a flexibilidade de alimentar à fase fundida um fluxo da solução catalisadora estável da invenção enquanto também alimentando para o processo de fase fundida um fluxo separado de metal alcalino terroso ou M alcalino. Do mesmo modo, é obtido o benefício de utilizar uma solução catalisadora estável tendo uma razão molar de M:Al que varia de 0,5:1 a 1,5:1 e que minimiza a formação de um corpo de cor amarela na massa fundida polimérica, enquanto retendo a flexibilidade da aumentar a razão molar de M:Al em uma linha de fabricação tal alto quanto o desejado para aumentar a taxa de policondensação e reduzir o tempo de residência onde a formação do corpo colorido no polímero não é de importância, por meio disto obtendo uma variedade de polímeros tendo características diferentes na mesma linha de polimerização de fase fundida.

Do mesmo modo, a solução catalisadora da invenção pode ser alimentada em qualquer ponto no processo de fase fundida como descrito acima, enquanto simultaneamente alimentando um fluxo separado de metal alcalino terroso ou M alcalino antes ou depois ou no mesmo ponto de alimentação ao passo que o ponto de alimentação da solução catalisadora, preferivelmente antes ou no mesmo ponto, ajuste à razão molar de M:Al desejada como necessário. Por exemplo, um fluxo do metal alcalino terroso ou M alcalino pode ser alimentado à zona de esterificação e antes de 90% de conversão ou antes de 70% de conversão, ou antes de 50% de conversão, ou antes de 40% de conversão, ou antes de 20% de conversão, enquanto a solução catalisadora pode ser alimentada em um ponto entre 90% de conversão na zona de esterificação e policondensação quando a It.V. da massa fundida é menos do que 0,3 dl/g. Ambas as alimentações podem ocorrer de modo simultâneo em um processo contínuo para fazer o polímero de poliéster. O fluxo de alimentação de metal alcalino terroso ou metais alcalinos podem ser os mesmos ou diferentes metais alcalinos terrosos ou metais alcalinos utilizados na solução catalisadora. Por exemplo, M pode ser Li na solução catalisadora que contem Al, e M pode ser Na ou K na porção do fluxo de alimentação. Isto permite ainda mais flexibilidade no uso de dois ou mais metais alcalinos terrosos ou metais alcalinos M diferentes na mesma linha ou processo de polimerização de fase fundida se desejado

Em uma forma de realização onde o composto de fósforo é adicionado a um processo de polimerização de fase fundida, o estabilizador do catalisador é adicionado à massa fundida de poliéster mais tarde durante o curso da policondensação e antes da solidificação. O desativador é adicionado à massa fundida de poliéster mais tarde no curso da reação de policondensação quando uma ou mais das seguintes condições são satisfeitas ou depois e antes disso a solidificação da massa fundida de poliéster:

a) a massa fundida de poliéster alcança uma It.V. de pelo

menos 0,50 dl/g ou

b) o vácuo aplicado à massa fundida de poliéster, se qualquer, é liberado, ou

c) se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização de fase fundida, adicionar o composto de fósforo dentro de um reator final para fazer o polímero de poliéster ou entre o reator final e antes de um corte para cortar a massa fundida de poliéster, ou

d) se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização de fase fundida, seguido de pelo menos 85% do tempo para policondensar a massa fundida de poliéster; ou

e) a It.V. da massa fundida de poliéster é dentro +/- 0,15 dig da It.V. obtida na solidificação; ou

f) em um ponto de dentro de 20 minutos ou menos de solidificar a massa fundida de poliéster.

Em uma forma de realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster após a massa fundida de poliéster obter uma It.V. de pelo menos 0,50 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 0,76 dl/g, ou pelo menos 0,78 dl/g, e mais preferivelmente, indiferente de quando o desativador é adicionado, o polímero resultante que sai da fabricação da fase fundida tem uma It.V. de pelo menos 0,68 dl/g.

Em uma outra forma de realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster durante ou após a liberação do vácuo da massa fundida de poliéster que passa pelas reações de policondensação, ou após trazer a pressão em uma zona ou reator de policondensação a um nível de 300 mm Hg ou maior, ou 450 mm Hg ou maior, ou 600 mm Hg ou maior, ou a pressão atmosférica ou maior, e preferivelmente antes da massa fundida de poliéster ser solidificada.

Em uma outra forma de realização, o desativador é adicionado a um local próximo ou no fim de um reator final ou entre o reator final e antes de um cortador. Por exemplo, o desativador é adicionado ao último reator de policondensação em um local próximo à saída do último reator de policondensação, ou a uma tubulação que conecta de modo direto ou indireto o último reator de policondensação e uma bomba de engrenagem ou extrusora fornecendo a força motriz para conduzir a massa fundida através de um placa molde para cortar em que a dita tubulação está diretamente atrás ou próximo à saída ou ao fundo do último reator de policondensação, ou a uma entrada de tubulação ao último reator de policondensação.

Ainda em uma outra forma de realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster a seguir de pelo menos 85%, ou pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, ou pelo menos 98%, ou cerca de 100% do tempo policondensação. O tempo de policondensação é medido como o tempo decorrido entre o princípio da zona de policondensação para a saída da massa fundida de poliéster a partir do último reator de policondensação.

Em uma outra forma de realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster quando a It.V. da massa fundida de poliéster está dentro de 0,10 dl/g, ou dentro 0,05 dl/g, ou dentro de 0,030 dl/g, ou dentro 0,02 da It.V. obtida na solidificação.

Ainda em uma outra forma de realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster em um ponto dentro de 20 minutos, ou dentro de 10 minutos ou menos, ou 5 minutos ou menos, ou 3 minutos ou menos de solidificar a massa fundida de poliéster. A solidificação da massa fundida de poliéster tipicamente ocorre quando a massa fundida é forçada através de uma placa molde em um banho de água e cortado em pelotas, ou em um processo *melt-to-mold* quando a massa fundida é moldada por injeção em um artigo moldado.

Ainda em mais uma forma de realização preferida, cada uma

das formas de realização aqui identificadas ocorre em um processo de fabricação contínuo onde a saída do processo de fase fundida é pelo menos de 1 tonelada/dia, ou pelo menos 50 toneladas/dia, ou pelo menos 100 toneladas/dia, ou pelo menos 200 toneladas/dia, ou pelo menos 300 toneladas/dia, ou pelo menos 400 toneladas/dia, ou pelo menos 500 toneladas/dia de polímero de poliéster em um operação de estado fixo.

O tempo de reação da massa fundida em uma It.V. de 0,40 dl/g diretamente e até uma It.V. na faixa de pelo menos 0,68 dl/g a 0,94 dl/g é de 150 minutos ou menos, ou 120 minutos ou menos, ou 90 minutos ou menos, ou 50 minutos ou menos. A It.V. alvo está preferivelmente entre 0,84 e 0,94 dl/g antes da desativação/estabilização, o vácuo aplicado é preferivelmente entre 0,5 e 1,0 torr, e a temperatura é preferivelmente entre 275°C a 285°C.

Estabilizar ou desativar o catalisador depois ou próximo do fim de um processo de fase fundida pode resultar em partículas de poliéster que, na ausência de descontaminantes de acetaldeído (AA), geram menos AA durante o processamento da massa fundida subsequente. Com a adição tardia de um composto de fósforo, os sistemas de catalisadores de Al/metál alcalino ou alcalino terroso podem produzir os polímeros de poliéster com taxas de geração de AA menores do que os polímeros de poliéster feitos sem a presença de um desativador de catalisador ou poliésteres feitos com catalisadores de antimônio convencionais que são similarmente desativados tardiamente com um composto de fósforo.

Com a adição tardia de um composto de fósforo à massa fundida de poliéster catalisado com um sistema de alumínio/metál alcalino ou alcalino terroso, agora é possível obter um polímero de poliéster tendo níveis de AA livres e uma taxa de geração de AA baixa o suficiente para usar em aplicações de frasco com água sem a necessidade de adicionar descontaminantes de AA ou outros aditivos que diminuem a AA. Além disso,

este tipo de polímero tendo tanto baixos níveis de AA livre quanto baixas taxas de geração de AA sem a presença de um aditivo que diminui a AA pode ser obtido em uma It.V. alta (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, ou pelo menos 0,84 It.V.) na fase fundida sem a necessidade de polimerizar o polímero no estado sólido. Algumas combinações catalisadoras, alguns níveis de fósforo em PET da adição tardia, e algumas especificações do frasco com água podem necessitar um breve tratamento que separa a AA para diminuir a AA livre abaixo de 2 ppm antes de começar o processo de moldagem por injeção.

As composições poliméricas de poliéster feitas com a composição, quando parcialmente cristalizadas a um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, têm um L* de pelo menos 70, ou pelo menos 73, ou pelo menos 76, ou pelo menos 79, e uma It.V. de pelo menos 0,70 dl/g, ou pelo menos 0,72 dl/g, ou pelo menos 0,76 dl/g obtida a partir da fase fundida.

As partículas da invenção são direta ou indiretamente acondicionadas como um volume em recipientes de envio, que são depois enviadas aos consumidores ou distribuidores. É preferível submeter as partículas cristalizadas a qualquer forma de realização de do processo aqui descrito sem polimerizar no estado sólido as partículas em qualquer ponto antes do acondicionamento das partículas nos recipientes de envio ao consumidor.

Os recipientes de envio ao consumidor são recipientes usados para enviar pela terra, mar ou ar. Os exemplos incluem vagões ferroviários, contêiners de carreta e reboque, caixas de Gaylord, cascos de navio, ou qualquer outro recipiente que é usado para transportar as partículas de poliéster terminadas a um consumidor. Os consumidores são tipicamente entidades convertedoras que convertem as partículas em pré-formas ou outros

artigos moldados.

Os recipientes de envio ao consumidor contêm um volume de partículas poliméricas de poliéster. Um volume ocupa um volume de pelo menos 3 metros cúbicos. Nas formas de realização preferidas, o volume no recipiente de envio ao consumidor ocupa um volume de pelo menos 5 metros cúbicos, ou pelo menos 10 metros cúbicos.

Em uma forma de realização, são fornecidas as partículas poliméricas de poliéster terminadas tendo uma It.V. média de pelo menos 0,68 dl/g, ou 0,70 dl/g, ou 0,72 dl/g, ou 0,74 dl/g, ou 0,76 dl/g, obtida em uma polimerização de fase fundida e um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos ou de 5 ppm ou menos; em que as ditas partículas contêm alumínio em uma quantidade de pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 15 ppm, ou pelo menos 20 ppm com base no peso total dos polímeros, e contêm ainda os resíduos de um solvente de hidroxiácidos orgânicos reagido na cadeia de poliéster, reagido como um grupo final na cadeia de poliéster, ou reagido em um polímero de poliéster através da transesterificação. O solvente pode ser reagido na cadeia de poliéster durante a polimerização de fase fundida tal que o polímero de poliéster contém uma unidade ou unidades aleatoriamente repetidas dos resíduo de solvente de hidroxiácidos orgânicos. Preferivelmente, as partículas de poliéster no recipiente de envio ao cliente também têm um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, preferivelmente pelo menos 30%; e as partículas também contêm um nível que não zero de um metal alcalino terroso ou metal alcalino, junto com um nível que não zero de fósforo. As partículas são desejavelmente contidas em um recipiente de envio ao consumidor. Mais preferivelmente, as partículas não foram polimerizadas no estado sólido. Por partículas "terminadas" é intencionado significar as partículas que foram submetidas pelo fabricante da partícula a todas as condições de

processamento necessárias para produzir um partícula pronta para a alimentação em silos secadores associada com uma máquina de moldagem ou diretamente a uma máquina de moldagem usada para converte as partículas em artigos, sem quaisquer etapas de processamento adicionais realizadas pelo fabricante da partícula.

Os artigos que são formados a partir das composições poliméricas de poliéster fabricados com a composição da invenção são lâminas, garrafas, pré-formas, pré-formas de garrafas de bebidas, e garrafas moldadas a sopro feitas dos mesmos.

Esta invenção pode ser mais ilustrada pelos exemplos adicionais das formas de realização desta, embora será entendido que estes exemplos são meramente incluídos para propósitos de ilustração e não são intencionados a limitar o escopo da invenção.

Exemplos

As composições da invenção podem apresentar nebulosidade constituindo ainda soluções em que nenhuma precipitação ocorre. Os precipitados são considerados formados quando alguém pode observar pelo olho a presença dos particulados de catalisador metálico assentados no fundo do recipiente.

Exemplo 1: Preparação de Composições de Lítio-Alumínio Com hidroxiácidos

Estas misturas de catalisadores foram preparadas a partir de monohidrato de hidróxido de lítio, isopropóxido de alumínio, etileno glicol, e o hidroxiácido especificado nas quantidades indicadas a aproximadamente 125°C por 3 horas sob um fluxo positivo de nitrogênio. Essencialmente todas as misturas catalisadoras estavam claras quando inicialmente preparadas. Os catalisadores foram depois estocadas a 45°C e sua solubilidade foi observada por um período de duas semanas. Os resultados são indicados na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	Alumínio conc. (ppm)	Razão Molar de Li:Al	Razão Molar de hidróxi-ácido:Al	Hidroxiácido	Solubilidade observada
1	3000	5:1	5:1	Lático	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
2	3000	5:1	1:1	Lático	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
3	3000	3:1	3:1	Lático	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
Exemplo Comparativo 1	3000	3:1	Nenhum	Nenhum	Leve turvação após um dia. precipitou após 4 dias
4	3000	1:1	1:1	Lático	Turvação após um dia, precipitou após 5 dias
5	3000	1:1	3:1	Lático	Turvação após um dia, estável por 2 semanas
Exemplo Comparativo 2	3000	1:1	Nenhum	Nenhum	Precipitou dentro de 24 horas
6	3000	3:1	1:1	Lático	Límpido após um dia, leve turvação após 2 semanas
7	3000	5:1	5:1	Lático	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
8	3000	3:1	3:1	Lático	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
9	6000	3:1	1:1	Lático	Turvação após um dia, estável por 2 semanas
10	3000	1:1	0,5:1	Tartárico	Límpido após um dia, leve turvação após 2 semanas
11	3000	5:1	1:1	Mandélico	Leve turvação após um dia. estável por 2 semanas
12	3000	1:1	1:1	Mandélico	Turvação após um dia, estável por 2 semanas
13	3000	3:1	3:1	Salicílico	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
14	3000	3:1	3:1	Glicólico	Leve turvação após um dia, estável por 2 semanas
15	3000	3:1	5:1	Cítrico	Leve turvação após um dia e precipitado significativo após uma semana, mais após 2 semanas
16	3000	1:1	5:1	Glicólico	Precipitado significativo após 3 dias

Exemplo 2: Preparação de Poliésteres usando os catalisadores acima

Os polímeros PET foram feitos usando as composições catalisadoras acima para uma Ih.V alvo que varia de 0,75 a 0,85 dl/g. O processo inicia-se com a esterificação do ácido tereftálico sob uma pressão positiva a aproximadamente 265°C. o oligômero foi isolado e submetido às

condições pré-polímero e policondensação. A mistura de catalisadores foi adicionada no início do estágio pré-polimérico. Todos os polímeros foram feitos a partir do mesmo grupo de oligômeros. As condições de pré-polímero foram de 278°C por 75 minutos a 30 torr e as condições de policondensação foram de 278°C e 4 torr. A policondensação foi deixada operar até viscosidade desejada da massa fundida ser obtida.

Tabela 2

Exemplo de Poliéster	Exemplo de catalisador	Ih.V (dl/g)	Tempo de policondensação	L*	Al (ppm)
17	1	0,834	107	79,22	13,6
18	2	0,790	90	75,50	15,7
19	3	0,798	108	78,63	14,6
20	Exemplo comparativo 1	0,760	110	80,04	13,3
21	4	0,762	112	77,30	14,2
22	5	0,828	99	79,04	14,0
23	6	0,717	102	77,03	13,2
24	7	0,777	80	79,19	12,7
25	8	0,779	104	80,81	10,2
26	10	0,805	87	78,08	14,1
27	12	0,719	122	75,04	14,7
28	13	0,810	102	76,95	12,9
29	14	0,812	103	81,03	13,7
30	15	0,757	256	79,42	13,4
31	16	0,791	228	78,83	13,6

REIVINDICAÇÕES

1. Composição química, caracterizada pelo fato de que é obtida combinando-se:

i. M, em que M é representado por um metal alcalino terroso ou metal alcalino e

ii. alumínio e

iii. etileno glicol e

iv. compostos hidroxiácidos orgânicos tendo pelo menos três átomos de carbono e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o

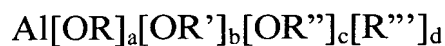
composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono, em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos 35:1, em que a razão molar de M:Al é varia de 2,5:1 a 10:1, em que a razão molar de M:compostos hidroxiácidos é pelo menos 0,80:1, e a solução contém 3.000 ppm de alumínio ou mais.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição é capaz de permanecer como uma solução por um período de pelo menos uma (1) semana em condições ambientes.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a composição é capaz de permanecer como uma solução por um período de pelo menos duas (2) semanas em condições ambientes.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos de 50:1.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o alumínio é obtido de um composto de alumínio representado pela fórmula:



em que R, R'' são independentemente um grupo alquila, grupo arila, grupo acila ou hidrogênio, R''' é um grupo aniônico, e a, b, c, d são

independentemente 0 ou números inteiros positivos, e $a+b+c+d$ é não maior do que 3.

5 6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o composto de alumínio compreende sais de ácido carboxílico de alumínio.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o composto de alumínio compreende sais de ácido carboxílico de alumínio ou alcoólatos de alumínio.

10 8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o sal de ácido carboxílico de alumínio compreende um composto de diacetato mono-hidróxi ou o composto de diacetato di-hidróxi ou uma mistura dos mesmos.

15 9. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o alumínio é obtido a partir de acetato de alumínio ou isopróxido de alumínio ou ambos.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição é uma solução contendo pelo menos 5.000 ppm de alumínio com base no peso da composição.

20 11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a solução contem pelo menos 1 % em peso de alumínio com base no peso da composição.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M compreende lítio, sódio, potássio, ou combinações dos mesmos.

25 13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que M compreende Li.

14. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que M compreende Na.

15. Composição de acordo com a reivindicação 12,

caracterizada pelo fato de que a quantidade de metal alcalino terroso ou metal alcalino na composição é de pelo menos 100 ppm com base no peso da composição.

5 16. Composição de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a quantidade de metal alcalino ou metal alcalino terroso varia de 700 ppm a 10% em peso com base no peso da composição.

10 17. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a solução compreende os solventes de hidroxiácidos orgânicos em uma quantidade de 0,01 % em peso a 5 % em peso com base no peso da solução.

18. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a solução compreende os solventes de hidroxiácidos orgânicos em uma quantidade que varia de 0,01 a 2 % em peso.

15 19. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto hidroxiácido orgânico tem de 3 a 14 átomos de carbono.

20 20. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os hidroxiácidos orgânicos compreendem ácido láctico, ácido tartárico, mandélico ácido, ácido salicílico, ou misturas dos mesmos.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO QUÍMICA”

Uma solução catalisadora estável adequada para catalisar a policondensação de reagentes para produzir polímeros de poliéster que compreende: (i) M, em que M é representado por um metal alcalino terroso ou metal alcalino e (ii) alumínio e (iii) etileno glicol e (iii) e compostos hidroxiácidos orgânicos tendo pelo menos três átomos de carbono e menos do que três grupos de ácido carboxílico quando o composto hidroxiácido tem 8 ou menos átomos de carbono, em que a razão molar de etileno glicol:alumínio é pelo menos de 35:1. Os compostos hidroxiácidos aumentam a solubilidade de M e Al em etileno glicol, até mesmo em razões molares de M:Al se aproximando de 1:1. Também é fornecido um método para a fabricação da composição, sua alimentação a e uso na fabricação de um polímero de poliéster, e, polímeros de poliéster obtidos combinando-se certos ingredientes ou contendo os resíduos destes ingredientes na composição.