



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

(11) PI 0908356-1 B1



(22) Data do Depósito: 05/02/2009

(45) Data de Concessão: 26/02/2019

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR XAROPES DE POLIÉSTER DE PESO MOLECULAR ALTO, E, XAROPE DE POLIÉSTER

(51) Int.Cl.: A61L 15/62; C08F 283/10; C08G 63/02.

(30) Prioridade Unionista: 06/02/2008 US 12/027233.

(73) Titular(es): VALSPAR SOURCING, INC..

(72) Inventor(es): LARRY B. BRANDENBURGER; THOMAS J. MELNYK.

(86) Pedido PCT: PCT US2009033241 de 05/02/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/100235 de 13/08/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 04/08/2010

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR XAROPES DE POLIÉSTER DE PESO MOLECULAR ALTO, E, XAROPE DE POLIÉSTER Polímeros de poliéster de pesos moleculares médio e alto são preparados em forma de xarope a partir de um oligômero de éster. O oligômero é convertido ao polímero por policondensação em pressão elevada em um veículo não reativo capaz de formar um azeótropo com água. As reações de oligomerização ou policondensação de éster desejavelmente são monitoradas usando uma técnica não-viscosimétrica. O processo tem um tempo de ciclo rápido. O xarope contém o polímero e o veículo não reativo, e pode ser mais convenientemente usado para preparar produtos inicialmente não-sólidos tais como revestimentos de poliéster do que é o caso quando se utilizam resinas de poliéster sólidas pelotizadas.

“PROCESSO PARA PREPARAR XAROPES DE POLIÉSTER DE PESO MOLECULAR ALTO, E, XAROPE DE POLIÉSTER”

Campo

Esta invenção se refere à manufatura de poliéster.

5 Fundamentos

Poliésteres lineares tipicamente são preparados a partir de oligômeros feitos pela reação de um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais dióis juntos via esterificação direta, pela reação de um ou mais dimetil-ésteres e um ou mais dióis juntos via transesterificação, ou pela realização de
10 ambas esterificação e transesterificação em uma única mistura reacional. Água é liberada da mistura reacional no caso da esterificação direta, e metanol é liberado da mistura reacional no caso da transesterificação. Os oligômeros resultantes podem ser convertidos em polímeros de poliéster de peso molecular mais alto via policondensação. Poliésteres ramificados podem
15 ser preparados pela introdução de reagentes tri-funcionais ou funcionalmente superiores no lugar de alguns dos ácidos dicarboxílicos, dióis ou dimetil-ésteres.

Poliésteres de peso molecular baixo normalmente são preparados em uma reação de estágio único que realiza ambas a esterificação
20 e a policondensação. A reação tipicamente é conduzida em pressão atmosférica e em temperaturas próximas do ponto de ebulição normal do diol (e.g., em temperaturas de cerca de 170-210°C para reações usando etileno-glicol). Um grande excesso de diol normalmente é utilizado. Uma quantidade pequena (e.g., cerca de 3%) de xilenos pode ser adicionada próxima do final
25 da reação para ajudar na destilação da água da mistura reacional. O produto final é um poliéster de peso molecular baixo que após esfriamento para a temperatura ambiente pode ser um líquido ou em alguns casos um sólido amorfo.

Poliésteres de pesos moleculares médio e alto são preparados via um processo de dois estágios. O primeiro estágio tipicamente é uma reação de esterificação ou transesterificação direta para formar um oligômero líquido de peso molecular baixo e o segundo estágio tipicamente é uma reação de policondensação para converter o oligômero em um polímero com um peso molecular selecionado. Tempo considerável pode ser exigido para completar os dois estágios. A reação de esterificação de primeiro estágio pode por exemplo ser realizada usando condições similares às condições de reação de esterificação direta de poliéster de peso molecular baixo descritas acima. A reação de policondensação de segundo estágio, junta com vácuo (e.g., pressão de cerca de 0,1-1 mm) e temperatura alta (e.g., temperatura acima da temperatura ambiente tal como de cerca de 270-290°C para poliésteres derivados de etileno-glicol). O vácuo e o calor auxiliam na remoção do excesso de diol. A mistura reacional tipicamente tem viscosidade suficientemente alta de modo que ela seria excessivamente difícil de ser agitada durante a reação de policondensação. O produto final é um poliéster de peso molecular médio ou alto que após esfriamento é um sólido. O produto sólido tipicamente é pelletizado antes do transporte para um usuário final. O usuário final por sua vez funde as pelotas usando uma extrusora ou outro dispositivo adequado e transforma a massa fundida em um filme ou molda-a em objetos sólidos. Por exemplo, recipientes (e.g. garrafas no caso de resinas de poli(tereftalato de etileno)) representam um uso de volume muito alto para resinas de poliéster pelletizadas.

Sumário da invenção

Temos verificado um processo para preparar xaropes de poliéster de peso molecular médio ou alto, cujo processo compreende:

- a) prover ou formar um oligômero de éster;
- b) converter o oligômero em um polímero de poliéster por agitação em pressão elevada e temperatura elevada uma solução do oligômero

em um veículo não reativo de formação de um azeótropo com água; e

c) remover a água da mistura via refluxo azeotrópico para prover um xarope compreendendo um polímero de poliéster de peso molecular médio ou alto no veículo não reativo.

5 A invenção obtém em outro aspecto novos xaropes de poliéster compreendendo um veículo não reativo e um polímero de poliéster linear tendo um peso molecular numérico médio (M_n) de 6.000 a 20.000 u.m.a. e um índice de hidroxila de 5 a 20, o polímero tendo uma estrutura principal livre de ou substancialmente livre de grupos etileno-glicol ou propileno-glicol
10 e o xarope estando livre de ou substancialmente livre de alcoóis, glicóis ou ésteres que reagem com o polímero em temperaturas de policondensação.

A invenção obtém em outro aspecto um produto de poliéster acondicionado compreendendo um recipiente adequado para transporte de exportação ou interestadual dentro do qual está armazenado um xarope de
15 poliéster compreendendo uma solução de polímero de poliéster de peso molecular alto em um veículo não reativo de formação de azeótropo com água, a solução estando livre de ou substancialmente livre de alcoóis, glicóis ou ésteres que reagem com o polímero em temperaturas de policondensação e contendo pelo menos cerca de 5% ou mais de veículo não reativo.

20 A invenção obtém em outro aspecto um produto de poliéster acondicionado compreendendo um recipiente adequado para transporte de exportação ou interestadual dentro do qual está armazenado um xarope de poliéster consistindo essencialmente de uma solução de polímero de poliéster de peso molecular alto em um veículo não reativo para o polímero capaz de
25 formar um azeótropo com água.

O processo revelado oferece rápida completitude de reação e pode permitir flexibilidade maior na escolha dos reagentes. O produto de poliéster líquido pode ser mais convenientemente usado para manufaturar revestimentos de poliéster e outros produtos de poliéster líquido do que é o

caso quando se usam materiais iniciais de poliéster sólidos pelotizados.

Breve Descrição dos desenhos

Fig. 1 é uma vista esquemática de uma modalidade do processo revelado.

5 Fig. 2 é uma vista esquemática de outra modalidade do processo revelado.

Fig. 3 é uma vista em perspectiva recortada de um recipiente de transporte cheio com o xarope de poliéster revelado.

10 Símbolos de referência iguais nas várias figuras do desenho indicam elementos iguais. Os elementos no desenho não estão em escala.

Descrição detalhada

A não ser que o contexto indique o contrário os seguintes termos devem ter os seguintes significados e devem ser aplicáveis no singular e no plural:

15 Os termos "um", "uma", "o", "a", "pelo menos um(a)", e "um(a) ou mais" são usados intercambiavelmente. Assim, por exemplo, uma composição de revestimento que contém "um" aditivo significa que a composição de revestimento pode incluir "um ou mais" aditivos.

20 O termo "azeótropo" significa uma mistura de dois ou mais compostos puros que formam uma mistura de ponto de ebulição constante.

O termo "temperatura elevada" significa uma temperatura de pelo menos 120°C.

O termo "esterificação" referem-se à transesterificação ou esterificação direta.

25 Quando usado com respeito a um polímero, o termo "peso molecular baixo" significa um polímero cujo M_n é menor do que 4.000 u.m.a., "peso molecular médio" significa um polímero cujo M_n é 4.000 até 7.000 u.m.a. e "peso molecular alto" significa um polímero cujo M_n é maior do que 7.000 u.m.a.

O termo "veículo não reativo" significa um solvente ou outro veículo que pode dissolver, dispersar ou diferentemente solubilizar um poliéster de peso molecular médio ou alto para formar um xarope de poliéster revelado, que não é um reagente (e.g., não um glicol) do qual o poliéster é formado, e que não reagirá com o poliéster (e.g., não transesterificará com o poliéster) nas temperaturas de policondensação.

O termo "técnica não-viscosimétrica" significa um método para monitorar o progresso de uma reação de formação de polímero sem exigir uma medição de viscosidade.

O termo "temperaturas de policondensação" significa temperaturas de pelo menos 200°C.

O termo "poliéster" se refere aos poliésteres lineares e ramificados.

O termo "xarope de poliéster" significa um líquido que é prontamente derramável na temperatura ambiente e que contém um polímero de poliéster de peso molecular médio ou de peso molecular alto em um veículo não reativo.

Os termos "preferida" e "preferivelmente" referem-se às modalidades da invenção que concedem certos benefícios, sob certas circunstâncias. Contudo, outras modalidades também podem ser preferidas, sob circunstâncias iguais ou diferentes. Ademais, a recitação de uma ou mais modalidades preferidas não implica que outras modalidades não sejam úteis, e não é intencionada a exclusão de outras modalidades do escopo da invenção.

Quando usado com respeito a um componente que pode ser encontrado em uma mistura, o termo "substancialmente livre de" significa contendo menor do que cerca de 5% em peso de componente baseado no peso da mistura.

A recitação de uma faixa numérica usando pontos de extremidade inclui todos os números agrupados dentro daquela faixa (e.g., 1 a

5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

Fig. 1 mostra uma vista esquemática exemplar de uma modalidade do processo revelado no qual é realizado uma reação de dois estágios. Aparelho 10 inclui um reator de esterificação 12 para formar um oligômero de éster por esterificação ou transesterificação direta. Reator 12 está equipado com um agitador 14 montado no eixo 16 e acionado por um motor 18. Coluna de destilação fracionada 20 permite a remoção de água através da saída 22. Alimentação de gás inerte 24 é regulada por válvula 26 e alimentada ao reator 12 através do conduto 28. Um reagente ácido carboxílico armazenado no vaso 30 (tipicamente na forma sólida) pode ser fundido usando extrusora 32 e alimentado ao reator 12 através do conduto 34. Extrusora 32 pode ser omitida para reagentes (e.g., ácido isoftálico ou ácido tereftálico) que podem ser degradados em uma extrusora e que podem ser simplesmente adicionados na forma sólida no reator 12. Extrusora 32 também pode ser omitido para reagentes (e.g., anidrido ftálico) cujo comportamento de fusão é tal que podem ser fundidos no vaso 30 e alimentados diretamente ao reator 12 através de conduto 34. Um reagente glicol armazenado em vaso 36 (costumeiramente na forma líquida) é regulado pela válvula 38 e alimentado ao reator 12 através do conduto 40. Uma solução de catalisador armazenada em vaso 42 é regulada pela válvula 44 e alimentada ao reator 12 através do conduto 46. Na completitude da reação de esterificação, um oligômero ou produto de poliéster de peso molecular baixo 50 é removido do reator 12 pela abertura da válvula 52 e alimentado através do conduto 54 ao reator de policondensação 60.

Reator 60 é um vaso pressurizável equipado com um agitador 62 montado em um eixo 64 e acionado por motor 66. Coluna de destilação com refluxo 68 remove os subprodutos de reação e o veículo não reativo evaporado do reator 60 e passa-os através do conduto 70 para o condensador 72. Veículo não reativo 73 condensado é colhido no fundo do condensador 72

e subprodutos de reação são removidos via a porta 74. Conduto de drenagem 76, bomba 78 e conduto de retorno 80 permitem que veículo não reativo condensado 73 seja retornado para a coluna 68. Veículo não reativo armazenado em vaso 84 é regulado pela válvula 86 e alimentado ao reator 60 através do conduto 88. Uma solução de catalisador armazenada em vaso 90 é regulada pela válvula 92 e alimentada ao reator 60 através do conduto 94. A reação de policondensação é realizada sob pressão e seu progresso pode ser monitorado em uma variedade de maneiras, e.g., por remoção de amostras na porta de amostragem 96 quando a válvula 98 é aberta. Quando a reação de policondensação é julgada completa, xarope de produto de reação de policondensação 100 é removido do reator 60 pela abertura da válvula 102 e produto de reação 100 é alimentado através do conduto 104 para o tambor de transporte 106.

As reações de esterificação e de policondensação mostradas em Fig. 1 podem ser chamadas de primeiro e segundo estágios respectivamente envolvendo oligomerização e formação de polímero. Será reconhecido pelas pessoas tendo experiência ordinária na arte que a linha divisória entre oligomerização e polimerização pode ser um pouco difícil de traçar, e que alguma formação de polímero pode ocorrer no reator 50 e alguma oligomerização pode ocorrer no reator 60.

As reações mostradas em Fig. 1 podem ser realizadas em um único reator pressurizável. Fig. 2 mostra uma vista esquemática exemplar de uma modalidade de reator único do processo revelado. Aparelho 200 inclui um reator pressurizável 202 equipado com um agitador 204 montado no eixo 206 e acionado por um motor 208. Coluna de destilação fracionada 210 permite a remoção de água através da saída 212. Alimentação de gás inerte 214 é regulada pela válvula 216 e alimentada ao reator 202 através do conduto 218. Coluna de destilação com refluxo 220 remove subprodutos de reação e veículo não reativo evaporado do reator 202 e passa-os através do

conduto 222 para o condensador 224. Veículo não reativo condensado 225 é colhido no fundo do condensador 224 e subprodutos de reação são removidos via a porta 226. Conduto de drenagem 228, bomba 230 e conduto de retorno 232 permitem que veículo não reativo condensado 225 seja retornado para a coluna 220. Um reagente ácido carboxílico armazenado em vaso 240 é fundido usando extrusora 242 e alimentada ao reator 202 através do conduto 244. Como no caso da modalidade da Fig. 1, extrusora 242 pode ser omitido para reagentes carboxílicos que podem ser adicionados na forma sólida diretamente no reator 202 ou fundidos em vaso 240. Um reagente glicol armazenado em vaso 246 é regulado pela válvula 248 e alimentado ao reator 202 através do conduto 250. Uma solução de catalisador de esterificação armazenada em vaso 252 é regulada pela válvula 254 e alimentada ao reator 202 através do conduto 256. Na completitude da reação de esterificação, um oligômero ou produto de poliéster de peso molecular baixo é obtido e é depois reagido para formar um xarope de poliéster. Veículo não reativo armazenado em vaso 258 é regulado pela válvula 260 e alimentado ao reator 202 através do conduto 262. Uma solução de catalisador de policondensação armazenada em vaso 264 é regulada pela válvula 266 e alimentada ao reator 202 através do conduto 268. A reação de policondensação é realizada sob pressão e seu progresso pode ser monitorado pela remoção de amostras na porta de amostragem 270 quando a válvula 272 é aberta. O xarope de produto de reação de policondensação 274 é removido do reator 202 pela abertura da válvula 276 e o produto de reação 274 é alimentado através do conduto 278 para a caixa-paleta de transporte 280.

Fig. 3 mostra outro recipiente de transporte exemplar 300 para transportar o xarope de poliéster revelado. Vagão ferroviário 302 contém xarope de poliéster 304 como uma solução do poliéster em veículo não reativo. Xarope 304 pode ser convenientemente usado como tal para formar revestimentos de poliéster e outros produtos inicialmente não-sólidos, ou

prontamente combinado (usando por exemplo um misturador estático ou agitador) com outros ingredientes líquidos ou sólidos sem primeiro ter que ser fundido ou combinado com um veículo.

Uma variedade de ácidos dicarboxílicos e seus anidridos ou ésteres pode ser usada no processo revelado. Ácidos dicarboxílicos representativos para uso em reações de esterificação direta incluem mas não são limitado aos ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos insaturados, seus anidridos, e suas combinações, e o poliéster eventual pode ser um poliéster saturado ou insaturado. Os ácidos dicarboxílicos podem ser aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos. Ácidos dicarboxílicos exemplares incluem mas não são limitados a ácido maleico, ácido cloro-maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido málico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido d-metil-glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido pimélico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TPA), ácido di-hidro-ftálico, ácido tetra-hidro-ftálico, ácido hexa-hidro-ftálico, ácido tetracolor-ftálico, ácido clorêndico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido cis-5-norborneno-2,3 -dicarboxílico, ácido 2, 6-naftalenodicarboxílico, ácido dimetil-2,6-naftênico-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico e seus anidridos. Ácidos dicarboxílicos preferidos incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,4-ciclo-hexano-dicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido hexa-hidro-ftálico, ácido adípico e seus anidridos e ésteres. Ésteres (e.g., metil-ésteres) de qualquer um dos ácidos dicarboxílicos acima podem ser utilizados em reações de transesterificação. A mistura reacional pode se desejado conter quantidades menores de ácidos ou ésteres monocarboxílicos ou quantidades menores de ácidos ou ésteres tricarboxílicos ou superiores, incluindo mas não limitados a por exemplo, ácido etilhexanóico, ácido propiônico, ácido trimelítico, ácido benzóico, ácido 4-metilbenzóico, ácido 1,2,4-benzeno-tricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzeno-

tetracarboxílico, e seus anidridos ou ésteres.

Uma variedade de glicóis pode ser usada no processo revelado. Glicóis representativos para uso em reações de esterificação direta incluem mas não são limitados aos dióis alifáticos lineares, cíclicos e ramificados tendo 2 ou mais (e.g., 2 a cerca de 8) átomos de carbono; éter-glicóis alifáticos e aromáticos tendo 4 ou mais (e.g., 4 a cerca de 20, ou 4 a cerca de 10) átomos de carbono; e suas combinações. Glicóis exemplares incluem mas não são limitados a etileno-glicol (também chamado de EG, P.E. 195°C na pressão atmosférica), 1,2-propanodiol (propileno-glicol ou PG, P.E. 188°C), 1,3-propanodiol (P.E. 214°C), 2-metil-1,3-propanodiol (MPDiol, P.E. 212°C), 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil-glicol ou NPG, P.E. 208°C), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD Glicol, P.E. inicial 220°C), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEPG, P.E. 103-106°C), 3-hidróxi-2,2-dimetil-propil 3-hidróxi-2,2-dimetil propanato, 1,3-butileno-glicol (P.E. 204°C), 1,4-butanodiol (P.E. 230°C), 3-metil-1,5-pentanodiol (MPD, P.E. 249°C), 1,6-hexanodiol (P.E. 250°C), 1,2-ciclo-hexanodiol (P.E. 118 - 120°C a 1.333 Pa), 1,4-ciclo-hexanodiol (P.E. 150°C a 6.666 Pa), 1,4-bis(hidróxi-metil)-ciclo-hexano (ciclo-hexano-dimetanol ou CHDM, P.E. 283°C), 2,2-dimetil-heptanodiol, 2,2-dimetil-octanodiol, dietileno-glicol (DEG, P.E. 245°C), trietileno-glicol (TEG, P.E. 285°C), dipropileno-glicol (P.E. 229-232°C), tripropileno-glicol (P.E. 273°C), poli(etileno-glicol) (PEG), hidroquinona-bis(2-hidróxi-etil)-éter, dietileno-éter-glicol (P.E. 197°C), poli(etileno-éter)-glicol, 2,2-bis-(p-hidróxi-ciclo-hexil)-propano, 5-norborneno-2,2-dimetilol, e 2,3-norborneno-diol. A mistura reacional pode ser preparada sem ou substancialmente sem o uso de EG ou PG e ao contrário preparada usando glicol(óis) de ponto de ebulição mais alto que em sínteses de polímero de poliéster convencionais não podem ser normalmente utilizados sozinhos. Por exemplo, a mistura reacional pode ser preparada usando apenas glicóis tendo pontos de ebulição em pressão atmosférica de pelo menos cerca de 196°C, pelo menos cerca de

200°C, pelo menos cerca de 204°C ou pelo menos cerca de 208°C. Isto pode permitir a síntese de polímeros de poliéster novos tendo propriedades físicas especialmente desejáveis (e.g., cristalinidade, temperatura de transição vítrea, ponto de amolecimento ou vazão de fluxo de massa fundida alteradas) não disponíveis ou não prontamente disponíveis em polímeros de poliéster derivados de EG ou PG. Glicóis preferidos incluem 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butileno-glicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol. A mistura reacional pode se desejado conter quantidades menores de alcoóis monofuncionais ou quantidades menores de alcoóis trifuncionais ou de funcionalidade superior, incluindo mas não limitados a 2-etil-hexil-álcool, 2-ciclo-hexil-etanol, 2,2-dimetil-1-propanol, lauril-álcool, benzil-álcool, ciclo-hexanol, glicerol, trimetilol-propano, trimetilol-etano, di-trimetilol-propano, pentaeritritol, dipentaeritritol e tripentaeritritol.

Uma variedade de catalisadores pode ser utilizada para esterificação e será familiar para as pessoas tendo experiência ordinária na arte. Catalisadores exemplares incluem mas não são limitados a compostos orgânicos e inorgânicos de titânio, de estanho, de lantânio, de zinco, de cobre, de magnésio, de cálcio, de manganês, de ferro e de cobalto, incluindo óxidos, carbonatos, e compostos de fósforo, compostos alquilados, compostos arilados e derivados arilados, bem como combinações de dois ou mais dos mesmos. Catalisadores representativos incluem mas não são limitados a catalisadores de titânio (e.g., titanato de tetraisopropila e titanato de tetraisobutila); catalisadores mistos de titânio/zircônio; acetil-acetonato de lantânio; acetato de cobalto; compostos orgânicos de titânio e compostos orgânicos de zircônio tais como aqueles revelados em Patentes U.S. de Números 3.056.818, 3.326.965, 5.981.690 e 6.043.335; e catalisadores de estanho incluindo ácido n-butil-estanóico, ácido octil-estanóico e outros como descritos em Patentes U.S. de Números 6.281.325 e 6.887.953. O catalisador pode ser utilizado em uma quantidade suficiente para promover a reação de

esterificação ou de transesterificação desejada, por exemplo cerca de 5 a cerca de 10.000 ppm de catalisador baseada no peso de poliéster.

A razão molar de hidroxila:ácido para uma reação de esterificação direta (ou a razão de hidroxila:éster para uma reação de transesterificação) pode ser por exemplo de cerca de 0,5:1 até cerca de 2:1, e preferivelmente está entre cerca de 0,5:1 e cerca de 1,5:1, entre cerca de 0,8:1 e cerca de 1,2:1, entre cerca de 0,9:1 e cerca de 1,1:1, entre cerca de 0,95:1 e cerca de 1,05:1 ou entre cerca de 0,98:1 e cerca de 1,02:1. Preferivelmente um excesso de hidroxila é utilizado, e preferivelmente a razão molar de hidroxila:ácido ou de hidroxila:éster está entre cerca de 1:1 e cerca de 2:1, entre cerca de 1:1 e cerca de 1,5:1, entre cerca de 1:1 e cerca de 1,2:1, entre cerca de 1:1 e cerca de 1,1:1, entre cerca de 1:1 e cerca de 1,05:1 ou entre cerca de 1:1 e cerca de 1,02:1. A razão desejada pode estar bem abaixo das razões normalmente usadas para esterificação direta onde um excesso substancial de glicol é tipicamente utilizado. O processo revelado permite portanto uma redução na quantidade de glicol utilizada no início da reação de esterificação, e permite que a reação seja realizada usando glicóis com pontos de ebulição acima de 196°C o ponto de ebulição de etileno-glicol. Isto pode acelerar a velocidade da reação, alterar o número de reações secundárias ou tornar mais fácil alcançar um peso molecular numérico médio selecionado para o oligômero de éster ou para o poliéster final. Por exemplo, razão de hidroxila:ácido de aproximadamente 1,025:1 pode dar um produto de poliéster final de aproximadamente 10.000 u.m.a., e uma razão de hidroxila:ácido de aproximadamente 1,01:1 pode dar um produto de poliéster final de aproximadamente 20.000 u.m.a. O peso molecular numérico médio de produto final aumentará fortemente à medida que a razão molar de hidroxila:ácido ou de hidroxila:éster aproxima-se de 1:1, e assim monitoração cuidadosa da razão durante o curso da reação de esterificação ajudará a evitar a ultrapassagem de um peso molecular numérico médio selecionado.

Esterificação pode ser realizada usando um processo de reação contínuo ou em batelada. Aquecimento pode ser utilizado antes da alimentação, durante a alimentação, durante a misturação, ou suas combinações. A temperatura pode ser mantida em um valor constante ou pode ser variada durante o curso da esterificação. Os reagentes desejavelmente são mantidos em uma temperatura suficiente para promover a reação rápida e a liberação de água, metanol ou outros subprodutos enquanto se evita a decomposição do oligômero. Para poliésteres derivados de etileno-glicol, as temperaturas de reação de cerca de 210-235°C são recomendadas. A reação de esterificação convenientemente pode ser realizada em pressão atmosférica ou elevada, por exemplo em pressões manométricas de cerca de 34 kPa (5 psi) até cerca de 100 kPa (15 psi), até cerca de 200 kPa (29 psi) ou até cerca de 300 kPa (44 psi). O uso de pressão elevada pode proporcionar uma velocidade de reação aumentada, e o uso de pressão elevada junta com temperaturas mais baixas do que aquelas utilizadas na ausência de pressão pode limitar o número de reações secundárias. A reação de esterificação preferivelmente forma um oligômero hidroxil-funcional e opcionalmente ácido-funcional tendo um índice de hidroxila mais alto do que o índice de acidez. Diferente da prática típica para preparar produtos de poliéster sólido, a reação de esterificação revelada pode ser realizada usando um veículo cuja presença no produto final não seja condenável. Adição de um veículo durante a oligomerização também tornaria difícil o uso de técnicas de medição de viscosidade intrínseca tipicamente utilizadas para monitorar o progresso da reação. Contudo, pela utilização de uma técnica de medição não-viscosimétrica (discutida com mais detalhe abaixo) para monitorar uma das ou ambas as reações de oligomerização e de policondensação, a monitoração pode ser realizada não obstante a presença de veículos que alteram a viscosidade da mistura reacional.

Uma variedade de veículos pode ser usada, incluindo os

veículos não reativos discutidos com mais detalhe abaixo. Destilação fracionada pode ser usada para remover água, metanol e outros subprodutos do reator de esterificação e para retornar glicol (e se utilizado, veículo não reativo) para o reator. Em um ambiente de produção, a reação de esterificação pode ser por exemplo conduzida em menos do que cerca de 8, menos do que cerca de 7 ou menos do que cerca de 6 horas incluindo o tempo exigido para aquecer os reagentes mas não incluindo o tempo para esfriar o produto. O produto oligomérico resultante pode ser imediatamente convertido em poliéster de peso molecular alto enquanto ainda estiver quente, ou pode ser esfriado ou armazenado em qualquer maneira conveniente como desejado e mais tarde convertido.

A reação de policondensação pode ser realizada em um reator diferente do reator usado para a esterificação (e.g., como em Fig. 1), ou no mesmo reator utilizado para conduzir a esterificação (e.g., como em Fig. 2). O oligômero é combinado com um catalisador adequado e um veículo não reativo apropriado em pressão elevada e em temperatura elevada. Água e glicol são removidos via refluxo azeotrópico com o veículo não reativo. O produto final preferivelmente é um xarope em vez de um sólido. Pela evitação de um produto final sólido, um arranjo mais amplo de reagentes diol pode ser utilizado, incluindo dióis de ebulição mais elevada cujo resíduo não reagido pode de outro modo ser difícil de remover usando vácuo e calor. Por exemplo, o processo revelado permite o uso de dióis cujos pontos de ebulição se aproximam ou ultrapassam as temperaturas nas quais o produto de poliéster pode se decompor. O produto final tipicamente contém quantidades apreciáveis (e.g., 5% em peso ou mais) de veículo não reativo. Adição de um veículo seria indesejável na abordagem convencional para manufaturar resinas de poliéster de peso molecular médio ou alto, porque o veículo adicionado teria que ser removido para prover o produto final sólido normalmente desejado. Adição de um veículo redutor de viscosidade durante

a policondensação também tornaria difícil o uso de técnicas de medição de viscosidade intrínseca para monitorar a reação de formação de polímero. Contudo, pela utilização de uma técnica de medição não-viscosimétrica, monitoração pode ser realizada não obstante a presença de veículos que alteram a viscosidade da mistura reacional. O peso molecular numérico médio selecionado para um poliéster de peso molecular médio pode ser por exemplo 4.000 a 7.000 u.m.a., 5.000 a 7.000 u.m.a., 5.000 a 6.000 u.m.a. ou 6.000 a 7.000 u.m.a. O peso molecular numérico médio selecionado para um poliéster de peso molecular alto pode ser por exemplo maior do que 7.000 u.m.a. (e.g., pelo menos 7.001 u.m.a.), 7.001 a 30.000 u.m.a., 7.001 a 25.000 u.m.a., 7.001 a 20.000 u.m.a., 8.000 a 30.000 u.m.a., 8.000 a 25.000 u.m.a., 8.000 a 20.000 u.m.a., 10.000 a 25.000 u.m.a., 10.000 a 20.000 u.m.a., 10.000 a 18.000 u.m.a. ou 10.000 a 16.000 u.m.a.

Como observado acima pode ser desejado utilizar razões molares de hidroxila:ácido ou de hidroxila:éster aproximadamente de 1:1. Sob tais circunstâncias o peso molecular numérico médio do polímero pode aumentar rapidamente. Quando se formam poliésteres de peso molecular alto ou quando se usam técnicas de medição viscosimétrica para monitorar o progresso da reação, pode ser tudo isto muito fácil para ultrapassar o ponto final de reação desejado. Métodos de monitoração alternativos tais como o uso de cromatografia de permeação em gel para determinar o peso molecular numérico médio, ou titulações para determinar o índice de hidroxila podem igualmente ser muito demorados quando a reação de formação de polímero está em andamento. Progresso ou completitude de uma das ou ambas as reações de oligomerização ou de policondensação preferivelmente utiliza uma técnica de monitoração não-viscosimétrica. Uma variedade de tais técnicas pode ser utilizada, com os critérios principais sendo disponibilidade rápida dos resultados de medição e acurácia tão boa quanto ou preferivelmente melhor do que a acurácia obtenível usando-se as medições de viscosidade

intrínseca. O uso de análise de IV (infravermelho) - próximo para monitorar o desaparecimento de grupos hidroxila e ácido é uma técnica especialmente preferida. Ressonância magnética nuclear como descrita em Patente U.S. de Número. 6.887.953 B2 também pode ser utilizada. Os resultados de medição
5 podem ser usados para determinar se material inicial adicional (e.g. diácido ou glicol adicional) deve ser adicionado durante as reações de oligomerização ou policondensação de éster com o propósito de corrigir a mistura reacional e ajudar a alcançar um peso molecular numérico médio selecionado. Técnicas não-viscosimétricas também podem ser combinadas com técnicas
10 viscosimétricas (tal como a medição de viscosidade intrínseca ou a monitoração do torque do agitador) para monitorar as reações de oligomerização e de policondensação de éster.

O polímero de poliéster pode ser formulado para prover as propriedades selecionadas diferentes de peso molecular, ou para prover
15 propriedades em um dado peso molecular numérico médio que não estão disponíveis em polímeros de poliéster comercialmente fornecidos. Uma subclasse preferida de polímeros de poliéster contém polímeros de poliéster lineares tendo um peso molecular numérico médio (M_n) de 6.000 a 20.000 u.m.a. e um índice de hidroxila de 5 a 20, a estrutura principal do polímero
20 estando livre de ou substancialmente livre de grupos óxido de etileno ou óxido de propileno. Polímeros de poliéster lineares dentro de tal subclasse e tendo um peso molecular numérico médio maior do que 6.000 u.m.a., ou menor do que 15.000 u.m.a., ou menor do que 12.000 u.m.a., também são preferidos. Outra subclasse preferida de polímeros de poliéster tem uma T_g
25 maior do que 20 e menor do que 40°C e um peso molecular numérico médio de 7.001 a 20.000 u.m.a. Polímeros de poliéster dentro de tal subclasse tendo uma T_g maior do que 25 e menor do que 35°C também são preferidos. Por exemplo, a T_g pode ser escolhida de modo a proporcionar um polímero de poliéster que é não-pegajoso na temperatura ambiente mas que é

suficientemente flexível de modo que um revestimento preparado usando as resinas de poliéster rache ou rache quando dobrado. Ainda outra subclasse preferida de polímeros de poliéster é derivada de pelo menos algum éster, anidrido ou ácido dicarboxílico aromático.

5 Uma variedade de catalisadores pode ser utilizada na reação de policondensação e será familiar para as pessoas ordinariamente experientes na arte. Catalisadores exemplares incluem mas não são limitadas àqueles mencionados acima em conexão com a reação de esterificação, usados em quantidades suficientes para promover a reação de policondensação, por
10 exemplo cerca de 5 a cerca de 10.000 ppm de catalisador baseadas no peso de poliéster.

 Uma variedade de veículos não reativos pode ser utilizada. Veículos não reativos representativos incluem mas não são limitados a hidrocarbonetos, fluorocarbonetos, cetonas e suas misturas. O veículo não
15 reativo escolhido pode ser selecionado baseado em uma variedade de parâmetros incluindo suas características de ponto de ebulição azeotrópico quando misturado com água, quaisquer considerações de armazenagem ou etapas de processamento posteriores contempladas, considerações de compostos orgânicos voláteis (VOC), ou os usos finais intencionados para os
20 produtos que podem ser preparados a partir do xarope de poliéster revelado. O veículo não reativo pode por exemplo ter um ponto de ebulição maior do que a temperatura mais elevada esperada na qual o xarope de poliéster pode ser armazenado (e.g., pelo menos cerca de 60°C) até temperaturas tão altas quanto ou ainda ultrapassando temperaturas nas quais o produto de poliéster
25 pode se decompor (e.g., até ou acima de 250°C, 260°C, 275°C ou 300°C). Por exemplo, o veículo não reativo pode ter um ponto de ebulição de cerca de 60 a cerca de 300°C, cerca de 140 a cerca de 300°C, cerca de 150 a cerca de 300°C ou cerca de 175 a cerca de 300°C. Preferivelmente o veículo não reativo tem um ponto de ebulição maior do que ou igual àquele de xilenos

(140°C) e mais preferivelmente maior do que ou igual àquele de querosene (150°C). Veículos não reativos exemplares incluem alcanos tais como heptano (P.E. 98°C), octano (P.E. 126°C), destilados minerais (P.E. 140-300°C.) e suas misturas; hidrocarbonetos aromáticos incluindo tolueno (P.E. 110°C), xileno (P.E. 140°C), ligroína (P.E. 60-90°C), materiais comercialmente disponíveis tais como os fluidos da série "AROMATIC" (e.g., AROMATIC 150 e AROMATIC 200) da ExxonMobil Corp. e os fluidos da série SHELLSOL™ (e.g., SHELLSOL A100 e SHELLSOL A150) da Shell Chemical Co, e suas misturas; solventes de petróleo incluindo nafta de petróleo, nafta VM&P, solvente Stoddard, querosene (P.E. 150°C) e suas misturas, solventes derivados de planta incluindo terebintina (P.E. 150-180°C); cetonas incluindo metil-etil-cetona (P.E. 80°C), metil-isobutil-cetona (P.E. 117°C), metil-isoamil-cetona (P.E. 144°C), metil-amil-cetona (P.E. 150°C), ciclo-hexanona (P.E. 156°C), isobutil-cetona (P.E. 168°C), metil-hexil-cetona (P.E. 173°C), metil-heptil-cetona (P.E. 192°C) e suas misturas; e misturas de diferentes tais classes veículos não reativos. Hidrocarbonetos aromáticos são os veículos não reativos preferidos. Veículo não reativo suficiente deve ser utilizado para prover uma mistura reacional agitável e para prover um produto final na forma de um xarope de poliéster. O veículo não reativo pode ser usado em uma proporção relativamente alta (e.g., em quantidades correspondendo a cerca de 5% ou mais, cerca de 10% ou mais, cerca de 15% ou mais, cerca de 20% ou mais, cerca de 30% ou mais, cerca de 40% ou mais ou cerca de 50% ou mais do peso do xarope de poliéster final). O veículo não reativo pode por exemplo ser tanto quanto cerca de 95%, cerca de 90%, cerca de 85%, cerca de 80%, cerca de 70%, cerca de 60% ou cerca de 50% do peso de xarope de poliéster final. Quantidades grandes de veículo não reativo geralmente ajudam a aumentar a velocidade da reação de policondensação, encurtam o tempo de ciclo de reação de policondensação ou reduzem o torque de agitação exigido.

A reação de policondensação pode ser realizada em qualquer temperatura elevada conveniente desde que o polímero se forme em uma velocidade adequada e não se degrade indesejavelmente. A temperatura de reação pode ser cerca de 200 a cerca de 260°C, cerca de 215 a cerca de 250°C ou cerca de 225 a cerca de 235°C (conforme determinada pela medição da temperatura dos próprios reagentes em vez da temperatura do espaço confinante acima dos reagentes). A reação pode ser conduzida em pressões acima da pressão atmosférica, por exemplo em pressões manométricas de cerca de 34 kPa (5 psi) até cerca de 100 kPa (15 psi), até cerca de 200 kPa (29 psi), até cerca de 300 kPa (44 psi), até cerca de 400 kPa (58 psi) ou até cerca de 500 kPa (73 psi). A reação de policondensação processa-se mais rapidamente em temperaturas mais altas. Temperaturas de cerca de 210 a cerca de 250°C e mais preferivelmente de cerca de 210 a cerca de 235°C, e pressões de cerca de 200 a cerca de 350 kPa são preferidas para poliésteres derivados de etileno-glicol. Em um ambiente de produção, a reação de policondensação pode por exemplo ser realizada em menos do que cerca de 8, menos do que cerca de 7 ou menos do que cerca de 6 horas não contando o tempo para aquecer os reagentes ou esfriar o produto. Estes tempos são consideravelmente mais curtos do que os tempos que têm sido exigidos para a policondensação no estado sólido convencional.

Visto que o produto final preferivelmente será um xarope de poliéster em vez de um poliéster sólido (e.g., pelletizado), há poucas penalidades e de fato várias vantagens associadas ao processo revelado. Por exemplo, como observado acima o xarope de poliéster revelado pode muito mais convenientemente usado para manufaturar revestimentos de poliéster do que o caso quando se parte de um sólido pelletizado. Pela condução da reação de policondensação sob pressão em vez de sob vácuo, a velocidade da reação de policondensação pode aumentar ou o tempo de ciclo pode encurtar. A mistura de reação de policondensação pode ser agitada, encurtando assim

adicionalmente os tempos de ciclo. A reação de policondensação pode ser realizada em temperaturas reduzidas comparada com uma reação de policondensação convencional, limitando assim a ocorrência de reações secundárias. O uso de pressão maior do que vácuo durante a reação de policondensação também pode reduzir os custos de operação ou de capital totais, porque reatores a vácuo podem ser mais caros de construir e mais difíceis de operar do que os reatores pressurizados. Deve ser observado contudo que a preparação de poliésteres de peso molecular alto usando o processo revelado pode (em comparação com a preparação de poliéster de peso molecular médio) exigir o uso de um motor de agitação aumentado de vaso de reação de policondensação, um tempo de ciclo de reação de temperatura mais alto ou mais longo, um fluxo aumentado de nitrogênio ou de outro gás de purga através do reator, medição mais rápida do progresso da reação de policondensação, ou uma combinação destas medidas.

O xarope de poliéster resultante pode por exemplo conter cerca de 5 a cerca de 95% em peso de sólidos de poliéster e cerca de 95 a cerca de 5% em peso de veículo não reativo, com as quantidades desejadas de poliéster e veículo não reativo normalmente dependendo um pouco do peso molecular numérico médio do poliéster. Um xarope de poliéster de peso molecular médio pode por exemplo conter cerca de 40 a cerca de 95% em peso de sólidos de poliéster e cerca de 60 a cerca de 5% em peso de veículo não reativo, ou cerca de 50 a cerca de 80% em peso de sólidos de poliéster e cerca de 50 a cerca de 20% em peso de veículo não reativo. Um xarope de poliéster de peso molecular alto pode por exemplo conter cerca de 5 a cerca de 80% em peso de sólidos de poliéster e cerca de 95 a cerca de 20% em peso de veículo não reativo, cerca de 10 a cerca de 70% em peso de sólidos de poliéster e cerca de 90 a cerca de 30% em peso de veículo não reativo ou cerca de 20 a cerca de 60% em peso de sólidos de poliéster e cerca de 80 a cerca de 40% em peso de veículo não reativo. Se desejado, veículos adicionais (incluindo

veículos não reativos) podem ser adicionados no xarope de poliéster após a completude da reação de policondensação. Por exemplo, veículos reativos (e.g., ésteres) podem ser adicionados logo que o xarope tenha sido esfriado suficientemente de modo a impedir as reações com o poliéster. Contudo, em
5 uma modalidade preferida o xarope está substancialmente livre de alcoóis, glicóis ou ésteres que podem reagir com o poliéster em temperaturas de policondensação (e.g., na temperatura real ou em temperaturas nas quais a reação de policondensação ocorreu).

O xarope pode ser usado como tal para formar produtos ou ser
10 armazenado ou enviado ao usuário em outro momento ou em outro local. Uma variedade de recipientes de transporte pode ser usada, incluindo tambores tal como o tambor 106 mostrado em Fig. 1, caixa-paletes de transporte tal como caixa-paleta 280 mostrado em Fig. 2, vagões ferroviários tal como o vagão 300 mostrado em Fig. 3, reboques-tanque de caminhão,
15 caminhões, garrafas, latas, sachês e outros recipientes de transporte serão ou se tornarão familiares para pessoas tendo experiência ordinária na arte. O recipiente de transporte escolhido desejavelmente atenderá às exigências aplicáveis para transporte interestadual e aos códigos de incêndio aplicáveis para armazenagem.

20 Produtos que podem ser formados do xarope de poliéster incluem mas não são limitados a inicialmente produtos não sólidos tais como tintas e agentes de primeira demão (e.g., agentes de primeira demão resistentes à corrosão contendo poliésteres de peso molecular alto), revestimentos de serpentina, revestimentos de chapa, revestimentos para
25 acondicionamento, vedantes e adesivos. Aditivos incluindo veículos formadores de revestimento, agentes coalescentes, pigmentos, corantes, cargas, espessantes, auxiliares de dispersão, modificadores de fluxo, modificadores de viscosidade, agentes antiespumantes, absorvedores de UV, inibidores, aglutinantes, agentes reticulantes e iniciadores (incluindo

fotoiniciadores) podem ser combinados com o xarope de poliéster. As quantidades e os tipos de tais aditivos serão ou se tornarão familiares para as pessoas ordinariamente experientes na arte.

A invenção é adicionalmente descrita nos seguintes exemplos, nos quais todas as partes e percentagens são em peso salvo indicação em contrário.

Exemplo 1

Preparação de uma resina de poliéster de molecular alto

Um vaso de misturação equipado com um agitador, uma coluna de destilação, um condensador, um termômetro, e entrada de gás inerte foi carregado com 3,2 moles de 2-metil-1,3-propanodiol, 3,06 moles de ácido 1,3-benzeno-dicarboxílico e 0,8 grama de catalisador de óxido de dibutil-estanho FASTCAT™ 4201 (da Arkema Inc.). Os reagentes tinham uma razão de hidroxila:ácido de 1,046:1 e não incluíam EG ou PG. O reator foi jateado com gás inerte e aquecido a 235°C durante 4 horas enquanto água era removida. A temperatura da batelada foi mantida em 235°C até que um índice de acidez de 18-25 fosse alcançado, conforme determinado pela adição de fluido AROMATIC 150 (da ExxonMobil Corp.) para diluir e esfriar a amostra, seguida pela titulação com solução metanólica de KOH 0,1 N para ponto final de pH 12. O índice de hidroxila da batelada também foi determinado em dentro de 30 minutos, pela adição de fluido AROMATIC 150 para diluir e esfriar uma outra amostra, reagindo os grupos OH com excesso de anidrido para convertê-lo em grupos ácidos, seguido por titulação com KOH metanólico 0,1 N para um ponto final de pH 12. A temperatura de reação foi abaixada para 180°C e mais ácido 1,3-benzeno-dicarboxílico foi adicionado para ajustar a razão de hidroxila:ácido para 1,03:1. Policondensação foi iniciada usando destilação azeotrópica e fluido AROMATIC 150 suficiente (como veículo não reativo) para dar teores no reator de 17% de hidrocarboneto aromático e 83% de composto não volátil na

mistura de destilação. A temperatura de reação foi aumentada para 235°C e a pressão do vaso de reação foi permitida aumentar para 100 kPa (15 psi). A temperatura da batelada foi mantida em 215°C até que um índice de acidez menor do que 3,0 fosse alcançado. O índice de acidez final foi 2,9 e o índice de hidroxila final foi 8,0. Uma cor conforme medida na escala Gardner foi 1 e a resina estava livre de turvação. O peso molecular numérico médio do produto M_n foi = 9.087 conforme determinado por Cromatografia de Permeação em Gel.

Exemplo 2

10 Preparação de uma resina de poliéster de peso molecular médio

Um vaso de misturação equipado com um agitador, uma coluna de destilação, um condensador, um termômetro, e entrada de gás inerte é carregado com 3,2 moles de 2-metil-1,3-propanodiol, 3,06 moles ácido 1,3-benzeno-dicarboxílico e 0,8 grama de catalisador de óxido de dibutil-estanho FASTCAT 4201. Os reagentes têm uma razão de hidroxila:ácido de 1,046:1 e não incluem EG ou PG. O reator é jateado com gás inerte e aquecido a 235°C durante 4 horas enquanto água era removida. A temperatura da batelada é mantida em 235°C até que um índice de acidez de 18-25 seja alcançado. A temperatura de reação é abaixada 180°C e ácido 1,3-benzeno-dicarboxílico adicional é adicionado para ajustar a razão de hidroxila:ácido para 1,04:1,0 . Policondensação é iniciada usando destilação azeotrópica e fluido AROMATIC 150 suficiente para dar teores no reator de 17% de hidrocarboneto aromático e 83% de composto não-volátil na mistura de destilação. A temperatura de reação é aumentada para 235°C e a pressão do vaso de reação é permitida aumentar para 100 kPa (15 psi). A temperatura da batelada é mantida em 215°C até que um índice de acidez menor do que 3,0 e um peso molecular numérico médio selecionado de 5.500 u.m.a. sejam alcançados.

Tendo assim descrito as modalidades preferidas da presente

invenção, aquelas pessoas experientes na arte reconhecerão prontamente que os ensinamentos aqui encontrados podem ser aplicados em ainda outras modalidades dentro do escopo das reivindicações aqui anexadas. A revelação completa de todas as patentes, documentos de patente, e publicações são aqui

5 incorporadas como referências como se individualmente incorporadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar xaropes de poliéster de peso molecular alto, caracterizado pelo fato de compreender:

a) prover ou formar um oligômero de éster em uma primeira etapa de esterificação e livre de etileno-glicol ou propileno-glicol, em que a razão molar de hidroxila:ácido ou hidroxila:éster é de 0,98 a 1,1:1;

converter o oligômero em um polímero de poliéster por agitação em pressão consistindo de 34 kPa manométrico a 100 kPa manométrico e temperatura elevada de uma mistura reacional contendo o oligômero e 5% em peso ou mais de um veículo não reativo capaz de formar uma azeótropo com água e tendo um ponto de ebulição maior do que aquele de xilenos; e

c) permitir que a pressão aumente a 100 KPa; e

d) remover a água da mistura reacional via refluxo azeotrópico para dar um xarope compreendendo um polímero de poliéster no veículo não reativo tendo um peso molecular numérico médio de 7.001 a 30.000 u.m.a.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o uso de uma técnica não-viscosimétrica para monitorar a conversão do oligômero em polímero.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que análise de próximo a IV (infravermelho) é usada para monitorar o desaparecimento de grupos hidroxila e ácido.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender formar o oligômero de éster a partir de pelo menos um glicol tendo um ponto de ebulição maior do que 196°C.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender formar o oligômero de éster a partir de um glicol ou de glicóis tendo, cada um, um ponto de ebulição maior do que 200°C.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o xarope não contém alcoóis, glicóis ou ésteres que poderiam reagir em temperaturas de policondensação com o poliéster.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente formar o oligômero de éster no veículo não reativo.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o veículo não reativo compreende um alcano, hidrocarboneto aromático, solvente de petróleo, solvente derivado de planta, cetona ou mistura dos mesmos.

10 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o veículo não reativo tem um ponto de ebulição de até 300°C.

15 10. Xarope de poliéster produzido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de compreender um polímero de poliéster linear tendo um peso molecular numérico médio de 6.000 a 20.000 u.m.a. e um índice de hidroxila de 5 a 20 em pelo menos 5% em peso de um veículo não reativo tendo um ponto de ebulição maior que aquele dos xilenos, o polímero tendo uma estrutura principal livre de grupos óxido de etileno ou óxido de propileno e o xarope
20 estando livre de alcoóis, glicóis ou ésteres que reagem com o polímero em temperaturas de policondensação.

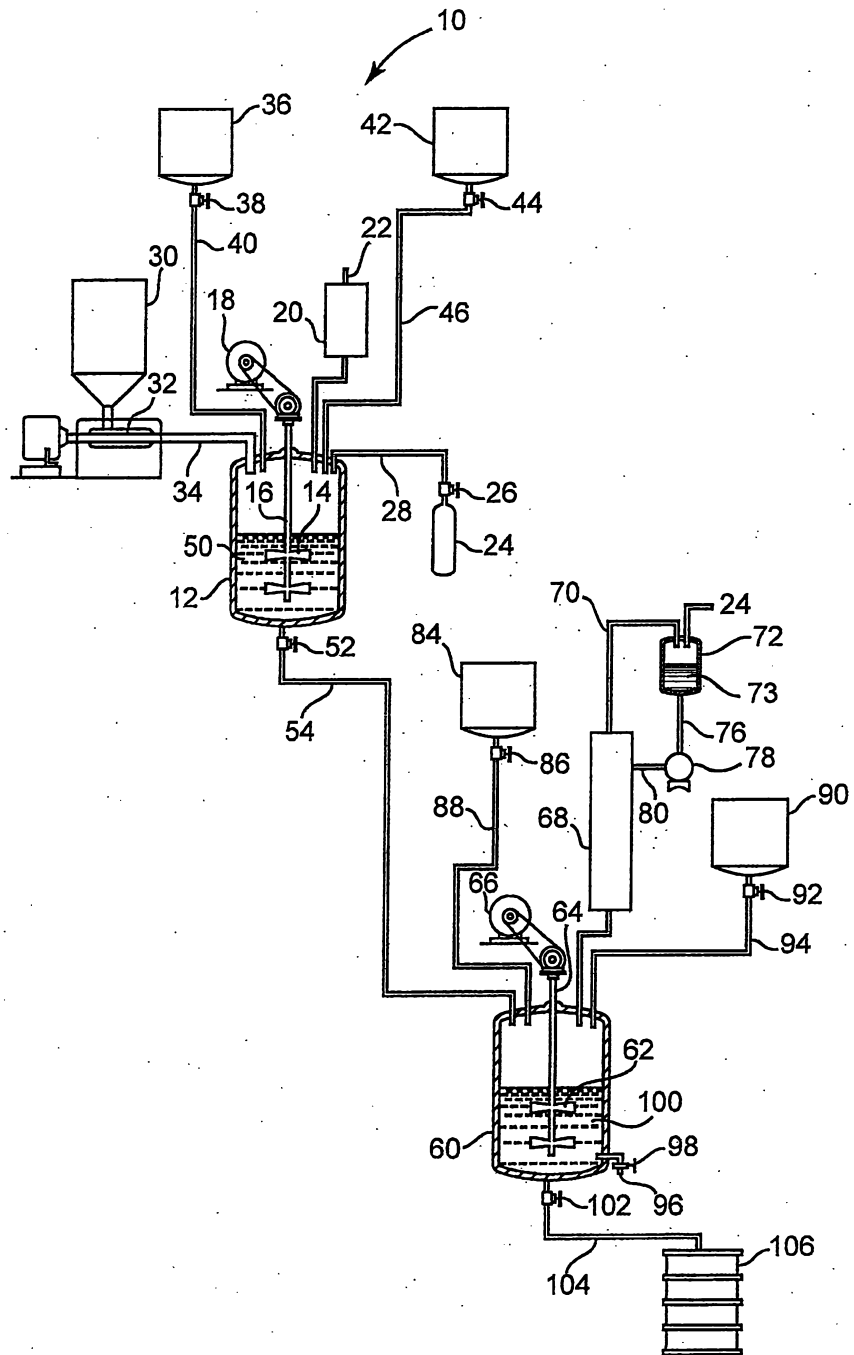
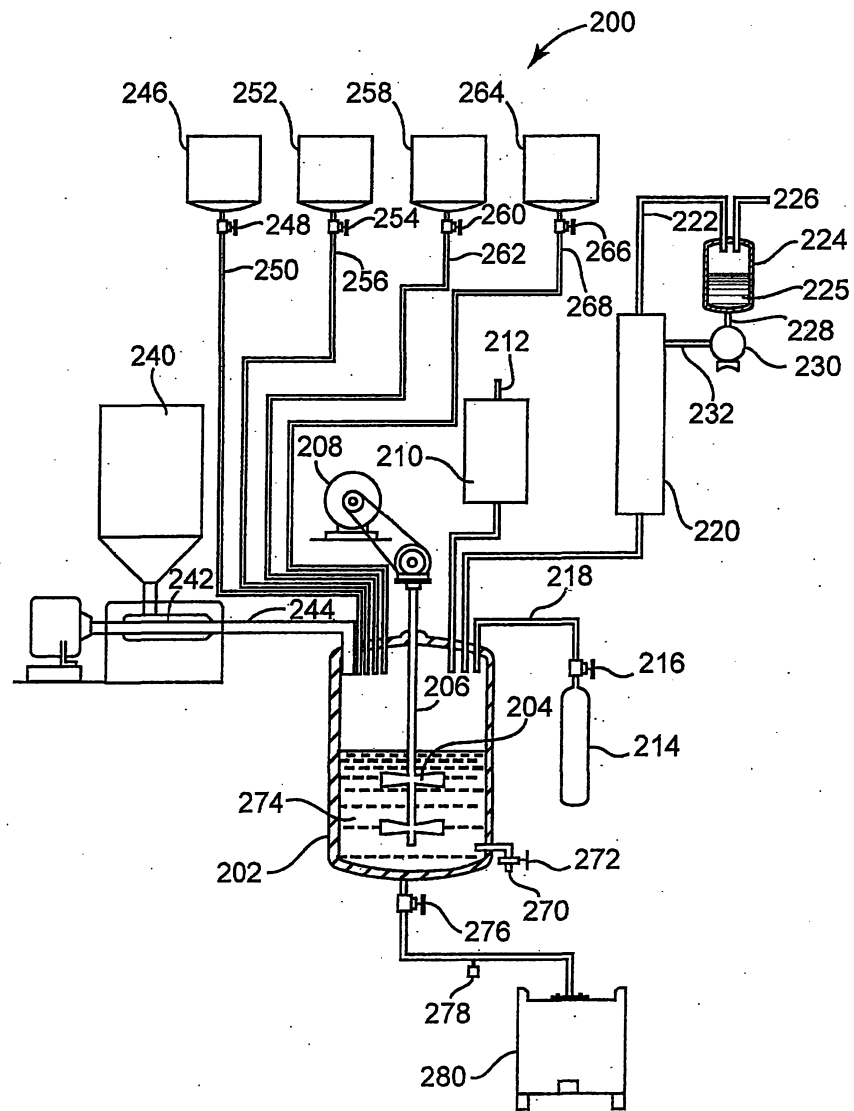


Fig. 1

**Fig. 2**

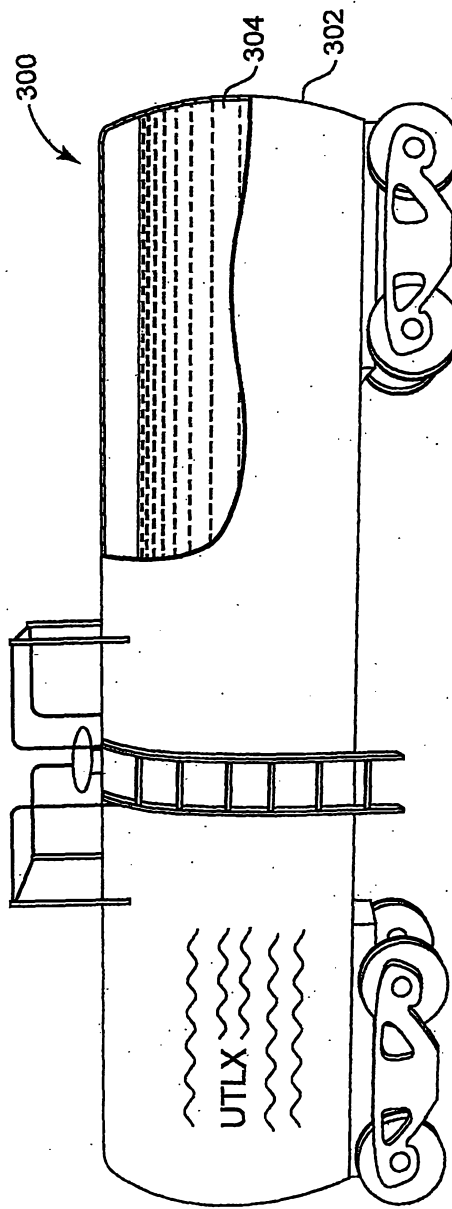


Fig. 3