



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

(21) **PI0615827-7 A2**

(22) Data de Depósito: 06/09/2006
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/02 2006.01
C08K 5/00 2006.01

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

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2006 US 11/495431, 16/09/2005 US 60/718286, 16/09/2005 US 60/718286, 28/07/2006 US 11/495431

(73) Titular(es): EASTMAN CHEMICAL COMPANY

(72) Inventor(es): Bruce Roger Debruin, Kenrick Lyle Venett, Mary Therese Jernigan, Rodney Scott Armentrout

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006034616 de 06/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/035256 de 29/03/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, PRÉ-FORMA DE GARRAFA, PROCESSO CONTÍNUO PARA A FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS DE POLIÉSTER, E, ARTIGO. Composição de polímero de poliéster contendo polímeros de poliéster tais como polímeros tendo unidades de repetição de tereftalato de etileno, átomos de alumínio em uma quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, os polímeros de poliéster tendo um lt.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtidos na polimerização da fase em fusão e um nível de resíduo de acetaldeído de 10 ppm ou menos. Também são providas composições de polímero de poliéster contendo polímeros de poliéster e: (i) átomos de alumínio (ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, e (iii) um desativador de catalisador tal como um composto de fósforo. O composto de fósforo é adicionado à massa fundida de poliéster ou mais tarde na policondensação ou quando da re-fusão do polímero de poliéster sólido. O polímero de poliéster exibe um bom brilho L*, limpidez, e níveis baixos de acetaldeído gerado quando da fusão.

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

1. Campo da Invenção

5 A invenção se refere a polímeros de poliéster contendo unidades de repetição de ésteres formados a partir de dióis e ácidos arila dicarboxílicos, e em particular a polímeros de poliéster contendo átomos de alumínio aos quais um desativador de catalisador tal como um composto de fósforo é adicionado por último para prover artigos tendo níveis baixos de
0 acetaldeído.

2. Antecedentes da Invenção

Existem dois tipos de acetaldeído (AA) de interesse. O primeiro é resíduo ou AA livre contido nos grânulos ou partículas enviadas para modeladores de pré-formas. O segundo
15 tipo de AA é uma pré-forma de AA ou o AA gerado quando os grânulos de PET são processados em fusão para fabricar pré-formas de garrafas. Precusores de acetaldeído nos grânulos podem ser convertidos para AA durante a fusão e apresentar níveis inaceitáveis de AA nas pré-formas. O processamento de massa fundida também
20 forma mais precusores de AA, que podem liberar AA. O acetaldeído tem um sabor perceptível e pode ser detectado pelas papilas gustativas do paladar humano em níveis baixos. Níveis inaceitavelmente altos de AA nas pré-formas são aqueles que impactam adversamente no sabor da bebida contida nas referidas garrafas ou aqueles que
25 excedem especificações dos proprietários das marcas para a aplicação desejada.

Bebidas relativamente sem sabor tal como água são impactadas negativamente pelo sabor forte do AA. Muitas aplicações de garrafa de água exigem níveis mais baixos no desempenho de acetaldeído do

que aplicações de garrafa para refrigerantes carbonatados (“CSD”). Conversores que levam partículas de poliéster e fabricam pré-formas de garrafas gostariam de ter uma resina que pudesse ser usada para fazer pré-formas para ambas as aplicações, água e CSD. Isto iria simplificar o processo de manipulação de materiais no conversor permitindo um silo de alimentação ou um tipo de silo de alimentação para aplicações com água e CSD, uma área para armazenamento do produto ou um tipo de área para armazenamento do produto para aplicações com água e CSD, etc. A maioria das resinas vendidas nos mercados de garrafa de água tem um valor de viscosidade intrínseca inferior ao das resinas vendidas nos mercados de CSD. Uma resina para uso duplo teria que ter um valor de viscosidade intrínseca alto o suficiente para aplicações em CSD e um nível baixo o suficiente na pré-forma de AA para aplicações em garrafa de água. O nível no desempenho de AA é impactado pela taxa de geração de AA das partículas de poliéster durante a fusão.

A fim de usar uma resina, alguns conversores estão adicionando removedores de AA a resinas de CSD para obter um desempenho aceitável no acetaldeído para o mercado de garrafa de água. Removedores de AA adicionam um custo significativo ao recipiente e freqüentemente impactam negativamente a cor do recipiente tornando-o tanto mais amarelo quanto mais escuro quando comparado a um recipiente análogo sem a adição de removedor de AA. Certos veículos para removedores de AA danificam a aparência da pré-forma, e subsequente a aparência da garrafa, devido a mais manchas ou maiores manchas pretas com relação a uma pré-forma análoga ou garrafa sem adição de removedor de acetaldeído e seu veículo.

Existem custos econômicos associados à fabricação completa de poliésteres na fase em fusão. Existem também vantagens subsequentes no processamento de massa fundida por evitar a policondensação na fase sólida. Moldagem por injeção para fabricar pré-formas é um exemplo de processamento de massa fundida. Por exemplo, partículas de poliéster no

estado sólido desenvolvem gradientes de viscosidade intrínseca de envoltório para núcleos grandes, que resulta em perdas maiores de viscosidade intrínseca durante o processamento de massa fundida. Além do que, poliésteres no estado sólido têm pontos de fusão mais altos devido ao recozimento que ocorre durante o estado sólido. Por outro lado, existem também algumas qualidades interessantes associadas com a fabricação de poliésteres totalmente na fase em fusão. Fabricar um polímero de poliéster com viscosidade intrínseca alta exclusivamente na fase em fusão aumenta o tempo de exposição a temperaturas elevadas necessário para manter a fusão do poliéster, com relação ao processo convencional com ambas, as etapas de fase em fusão e fase sólida. Aumentar o tempo das temperaturas de fusão aumenta a formação de precursores de AA no poliéster fundido, que é resfriado e formado dentro das partículas de poliéster. Durante o processamento de massa fundida subsequente das partículas de poliéster para formar artigos, os precursores de AA, que estão presentes em níveis mais altos, são convertidos para AA; conseqüentemente, partículas de poliéster com IV alto fabricadas totalmente na fase em fusão têm taxas de geração de AA superiores quando da fusão, com relação a partículas de poliéster com IV alto fabricadas por um processo convencional. Segue-se, também que partículas de poliéster com IV alto fabricadas totalmente na fase em fusão têm níveis superiores de AA na pré-forma aos das partículas de poliéster com IV alto fabricadas por um processo convencional usando técnicas de polimerização no estado sólido.

Durante o processamento de massa fundida subsequente das partículas de poliéster para formar artigos tais com pré-formas, o catalisador para policondensação pode catalisar as reações dos precursores de AA para formar AA. O catalisador para policondensação pode também catalisar as reações para formar precursores de AA.

Existe a necessidade de um polímero de poliéster com um IV alto acumulado totalmente na fase em fusão e que por meio disso evita a etapa

dispendiosa da polimerização no estado sólido com suas desvantagens do processamento de massa fundida, gerando ainda quantidades baixas de AA quando da re-fusão sem ter adicionado removedores de AA já que removedores ou aumentam o custo, mancham ou escurecem/amarelam o polímero ou todos acima. A necessidade é especialmente aguda no mercado de garrafa de água que exige níveis muito baixos de AA nas pré-formas e garrafas. Seria ainda mais desejável se a mesma composição de polímero pudesse alcançar as exigências de IV do mercado de garrafa CSD.

3. Sumário da Invenção

Em um aspecto da invenção, é provida agora uma composição de polímero de poliéster compreendendo: polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de arilato de alquilenos e átomos de alumínio em uma quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero tendo um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão e um nível de resíduo de acetaldeído de 10 ppm ou menos.

Em outro aspecto da invenção, é provida uma composição de poliéster compreendendo polímeros de poliéster e:

(i) átomos de alumínio

(ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, e

(iii) um desativador de catalisador efetivo para pelo menos parcialmente desativar a atividade catalítica da combinação dos referidos (i) átomos de alumínio e (ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino.

É também provido um processo para fabricação de polímeros de poliéster, compreendendo a adição de átomos de fósforo a uma massa fundida de poliéster, a referida massa fundida de poliéster contendo a) átomos de alumínio e b) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino

ou resíduos de composto alcalino, em que os átomos de fósforo são adicionados a massa fundida de poliéster quando uma ou mais das seguintes condições são satisfeitas ou depois ou antes da solidificação da massa fundida de poliéster:

- 5 a) a massa fundida de poliéster alcança um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,50 dL/g ou
- b) o vácuo aplicado à massa fundida de poliéster, se presente, seja pelo menos parcialmente liberado, ou
- c) se a massa fundida de poliéster está presente no processo de
- 10 polimerização da fase em fusão, adicionar o composto de fósforo dentro de um reator final para fabricar o polímero de poliéster ou entre o reator final e antes do cortador para cortar a massa fundida de poliéster, ou
- d) se a massa fundida de poliéster está presente no processo de polimerização da fase em fusão, seguinte a pelo menos 85% do tempo para
- 15 policondensar a massa fundida de poliéster; ou
- e) o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida de poliéster está dentro de 0,10 dL/g do valor de viscosidade intrínseca obtido quando da a solidificação; ou
- f) a um ponto dentro de 20 minutos ou menos da solidificação
- 20 da massa fundida de poliéster.

3. Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção pode ser entendida mais rapidamente através da referência a descrição detalhada seguinte da invenção.

- 25 Deve também ser notado que, como usado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares “um”, “uma”, e “o, a” incluem referentes em plural a menos que o contexto declare claramente o contrário. Por exemplo, a referência ao processamento ou fabricação de um “polímero”, uma “pré-forma”, “artigo”, “recipiente”, ou “garrafa” é planejada para incluir o processamento ou fabricação de uma pluralidade de polímeros,

pré-formas, artigos, recipientes ou garrafas.

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

5 “Compreendendo” ou “contendo” ou “tendo” significa que pelo menos o composto mencionado, elemento, partícula, ou etapa do método etc. deve estar presente na composição ou artigo ou método, mas não exclui a presença de outros compostos, catalisadores, materiais, partículas, etapas do método, etc., mesmo se os outros tais compostos, materiais, partículas, etapas
10 do método etc. tem a mesma função do mencionado, a menos que expressamente excluído nas reivindicações.

Deve ser entendido também que a menção a uma ou mais etapas do método não impede a presença de etapas adicionais do método antes ou depois de repetir as etapas combinadas ou etapas que intervenham no
15 método entre aquelas etapas expressamente identificadas. Além disso, o ato de marcar com letras as etapas do processo é um meio conveniente para identificar atividades ou etapas distintas, e a menos que de outra forma especificado, etapas repetidas do processo podem ser organizadas em qualquer sequência.

20 Expressar uma faixa inclui todos os números inteiros e frações dos mesmos dentro da faixa. Expressar uma temperatura ou uma faixa de temperatura no processo, ou de uma mistura da reação, ou da massa fundida, ou aplicada à massa fundida, ou de um polímero ou aplicada a um polímero significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se ou a temperatura
25 aplicada, a temperatura real da fusão ou polímero, ou ambas estão na temperatura especificada ou dentro da faixa especificada.

A palavra “composição” significa que cada ingrediente listado está presente na composição, e não indica que qualquer ingrediente na composição não é ligado ou não reagido. A composição pode ser sólida ou

líquida. Os ingredientes especificados na composição podem ser ligados, não ligados, reagidos, não reagidos, e a menos que de outra forma especificado, estar em qualquer estado de oxidação.

5 “Átomos” quando usado em conjunção com um metal significa o átomo do metal estando em qualquer estado de oxidação, qualquer estado morfológico, qualquer estado estrutural, e qualquer estado químico, quer se adicionado a ou se presente no polímero ou composição em questão.

10 No processo da invenção, o IV final do polímero de poliéster é acumulado totalmente no processo de polimerização da fase em fusão. O processo da invenção torna acessível uma técnica não possível com processos convencionais. Nos processos convencionais, o peso molecular dos polímeros de poliéster é aumentado para um IV moderado, solidificado, e depois seguido pela polimerização da fase sólida para continuar o aumento do peso molecular para o IV final superior desejado. O processo convencional não
15 permite uma desativação de catalisador apreciável na fase em fusão já que a polimerização da fase sólida subsequente exige catálise. Uma vez que o processo da invenção é capaz de acumular o peso molecular para o IV final desejado totalmente na fase em fusão, o catalisador pode ser pelo menos parcialmente desativado para por meio disso evitar pelo menos um pouco da
20 atividade catalítica durante a fusão subsequente das partículas que é um contribuidor comum para a geração adicional de AA.

Além disso, desde que o catalisador pode ser pelo menos parcialmente desativado na fase em fusão, o processo da invenção também torna acessível a possibilidade de usar catalisadores mais rápidos ou mais
25 altamente ativos na fase em fusão do que os catalisadores convencionais tais como catalisadores com antimônio. O uso de catalisadores altamente ativos na fase em fusão tem sido desencorajado já que eles geralmente também são mais ativos para catalisar as reações laterais que formam acetaldeído (AA). Embora, catalisadores para policondensação da fase em fusão mais altamente

ativos encurtem o tempo de residência na fase em fusão, que é um fator que, quando todas as outras coisas são iguais, tende a produzir um polímero tendo níveis inferiores de AA livre nos grânulos; entretanto, durante a fusão das partículas para formar um artigo, os benefícios obtidos com tempos de reação
5 mais rápidos na policondensação da fase em fusão são largamente se não completamente perdidos devido à catálise aumentada das reações laterais que formam AA ou precursores de AA. Em um processo convencional que emprega polimerização na fase sólida, catalisadores altamente ativos poderiam ser usados somente na presença de removedores de AA ou não
10 seriam usados na prática de modo algum devido a sua atividade alta para reações laterais para formar AA ou precursores de AA quando as partículas de polímero são subsequentelemente fundidas quando fabricando um artigo.

Como observado acima, o processo da invenção permite agora ao versado empregar um sistema de catalisador altamente ativo que resulta em
15 um tempo de residência mais curto, e ainda provê partículas de poliéster que geram níveis baixos de AA quando da fusão subsequente desativando pelo menos parcialmente o catalisador.

Em uma realização, o sistema de catalisador altamente ativo resulta em poliésteres com taxas de policondensação na fase em fusão mais
20 rápidas ou equivalentes, com relação aos poliésteres catalisados com Sb, e depois da última adição de um desativador irá produzir poliésteres com uma quantidade inferior de AA gerado, com relação a poliésteres catalisados com Sb.

Em uma realização, é provida agora uma composição de
25 polímero de poliéster compreendendo: polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de arilato de alquilenos e átomos de alumínio em uma quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero tendo um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão e um nível de resíduo de

acetaldeído de 10 ppm ou menos.

Em outra realização, é provida uma composição de poliéster compreendendo polímeros de poliéster e:

(i) átomos de alumínio

5 (ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, e

(iii) um desativador de catalisador em uma quantidade efetiva para pelo menos desativar parcialmente a atividade catalítica da combinação dos referidos (i) átomos de alumínio e (ii)) átomos de metal alcalino terroso
10 ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino.

O “polímero de poliéster” é qualquer polímero de poliéster termoplástico. Polímeros de poliéster termoplástico da invenção são distinguíveis de polímeros de cristal líquido e polímeros termocurados visto que polímeros termoplásticos não têm uma estrutura ordenada apreciável
15 enquanto na fase líquida (fusão), eles podem ser re-fundidos e re-modelados dentro de um artigo moldado, e polímeros de cristal líquido e polímeros termocurados são inadequados para as aplicações planejadas tais como acondicionamento ou estiramento em um molde para fabricar um recipiente.

O polímero de poliéster é desejavelmente um polímero
20 aleatório de modo que as unidades de monômero na cadeia do polímero são arranjadas aleatoriamente em vez de arranjadas em uma forma em bloco.

O polímero de poliéster contém unidades de repetição de arilato de alquilenos, tais como unidades de repetição de tereftalato de alquilenos ou naftalato de alquilenos na cadeia do polímero. Exemplos mais
25 específicos destas unidades de repetição incluem tereftalato de etileno, naftalato de etileno, e tereftalato de trimetileno. Mais preferido são polímeros de poliéster que compreendem:

(i) um componente com ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80 mols% de 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 com hidroxila compreendendo pelo menos 80 mols% de resíduos de etileno glicol ou 1,3-propanodiol,

5 com base em 100 por cento em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento em mol de resíduos do componente com hidroxila no polímero de poliéster.

Tipicamente, poliésteres tal como tereftalato de polietileno são fabricados reagindo um diol tal como etileno glicol com um ácido dicarboxílico como o ácido livre ou seu éster C_1-C_4 dialquila para produzir um monômero de éster e/ou oligômeros, que são então policondensados para produzir o poliéster. Mais do que um composto contendo grupo(s) de ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo pode ser reagido durante o processo. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo(s) de ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo que se tornam partes do referido produto de poliéster compreendem o “componente com ácido carboxílico”. A % molar de todos os compostos contendo grupo (s) de ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo que estão no produto adicionar até 100. Os “resíduos” de compostos contendo grupo(s) de ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo que estão no referido produto de poliéster se referem a porção do referido composto (s) que permanece no referido produto de poliéster depois que o referido composto (s) é condensado com um composto (s) contendo grupo (s) hidroxila e adicionalmente policondensados para formar cadeias de polímero de poliéster de comprimento variado.

25 Mais do que um composto contendo grupo (s) hidroxila ou derivados do mesmo pode se tornar parte do produto (s) de polímero de poliéster. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo (s) hidroxila ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto (s) de poliéster compreende o componente hidroxila. A % molar de todos os

compostos contendo grupo (s) hidroxila ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto (s) de poliéster adicionar até 100. Os “resíduos” de composto (s) hidroxila funcional ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto de poliéster se referem à porção do referido composto (s) que permanece no referido produto de poliéster depois que o referido composto (s) é condensado com um composto contendo grupo (s) com ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo e policondensado adicionalmente para formar cadeias de polímero de poliéster com um comprimento variado.

10 A % em mol dos resíduos de hidroxila e resíduos de ácido carboxílico no produto (s) pode ser determinada por NMR de prótons.

Em outra realização preferida, o polímero de poliéster compreende:

15 (a) um componente com ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90 mols%, ou pelo menos 92 mols%, ou pelo menos 96 mol% de 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

20 (b) um componente com hidroxila compreendendo pelo menos 90 mols%, ou pelo menos 92 mols%, ou pelo menos 96mols% de resíduos de etileno glicol, ou 1,3-propanodiol, mais preferivelmente etileno glicol,

com base em 100 por cento em mol de resíduos do componente com ácido carboxílico e 100 por cento em mol de resíduos do componente com hidroxila no polímero de poliéster.

25 A reação do componente com ácido carboxílico com o componente com hidroxila durante a preparação do polímero de poliéster não é restrita as percentagens molares especificadas desde que o versado possa utilizar um excesso grande do componente com hidroxila se desejado, por

exemplo, em uma ordem de até 200 mols % relativa as 100 mols % do componente com ácido carboxílico usado. O polímero de poliéster fabricado pela reação irá, entretanto, conter as quantidades especificadas de resíduos de ácido carboxílico aromático e resíduos de etileno glicol.

5 Derivados de ácido tereftálico e ácido naftaleno dicarboxílico incluem C_1 – C_4 dialquiltereftalatos e C_1 – C_4 dialquilnaftalatos, tais como dimetiltereftalato e dimetilnaftalato.

Modificadores podem estar presentes em uma quantidade de até 40 mols%, ou até 20 mols%, ou até 10 mols%, ou até 8 mols%, ou até 5
10 mols%, com base nas 100 mols% de seus respectivos componentes, ácido carboxílico ou hidroxila, no polímero. Modificadores funcionais mono, tri e superior estão preferivelmente presentes e/ou são adicionados em quantidades de somente até 8 mols%, ou até 4 mols%, ou até cerca de 2 mols% com base nas 100 por cento em mol de seus respectivos componentes, ácido carboxílico
15 ou hidroxila, no polímero.

Em adição a um componente di-ácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, o componente (s) com ácido carboxílico do presente poliéster pode incluir um ou mais
20 compostos de ácido carboxílico com modificadores adicionais. Tais compostos com ácido carboxílico com modificadores adicionais incluem compostos de ácido mono carboxílicos, compostos de ácido dicarboxílico, e compostos com um número superior de grupos de ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente tendo de
25 8 a 14 átomos de carbono, ácidos alifáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de modificadores de ácido carboxílico apropriados como parte de um componente (s) ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-

2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e similares, com ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, e ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico sendo os mais preferidos. Deveria ser entendido que o uso dos ácidos anídridos, ésteres, e ácidos clorídricos correspondentes destes ácidos está incluído no termo "ácido carboxílico". É também possível para agentes de ramificação do composto tricarboxílico e compostos com um número superior de grupos de ácido carboxílico modificar o poliéster, junto com terminadores de cadeia de ácido monocarboxílico.

Em adição ao componente hidroxila compreendendo etileno glicol, o componente hidroxila do presente poliéster pode incluir modificadores adicionais mono-óis, dióis, ou compostos com um número superior de grupos hidroxila. Exemplos de modificadores de compostos hidroxila incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente tendo de 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos preferivelmente tendo de 3 a 20 átomos de carbono. 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-etil-hexanodiol-(1,3); 2,2-dietil propano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benzeno; 2,2-bis-(4hidroxiciclo-hexil)-propano; 2,4-diidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Como modificadores, o polímero de poliéster pode preferivelmente conter tais comonômeros como ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, e dietileno glicol.

A composição de poliéster pode incluir misturas de tereftalatos de polialquileno e/ou naftalatos de polialquileno junto com outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato (PC) e poliamidas. É preferido que a

composição de poliéster compreenda uma maioria de polímeros de poliéster, mais preferivelmente em uma quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 95% em peso, e mais preferivelmente 100% em peso, com base no peso de todos os polímeros termoplásticos (excluindo cargas, compostos inorgânicos ou partículas, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros que possam formar uma fase descontínua). É preferido também que os polímeros de poliéster não contenham qualquer carga, fibras, ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formam uma fase descontínua.

10 Em uma 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 de que 10% em peso, ou menos do que 5% em peso, ou nenhum polímero de poliéster reciclado pós-consumo ("PCR") presente na composição, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster. Em
15 outra realização, a composição contém PCR em uma quantidade maior do que zero e até 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso com base no peso total de todos os polímeros de poliéster.

 A composição de poliéster da invenção também contém um resíduo de alumínio. Um resíduo de alumínio é uma porção restante na massa
20 fundida de polímero durante a adição de átomos de alumínio para o processo da fase em fusão para fabricar o polímero de poliéster, e o estado de oxidação, estado morfológico, estado estrutural, ou estado químico do composto de alumínio como adicionado ou do resíduo presente na composição não é limitado. O resíduo de alumínio pode estar em uma forma idêntica ao
25 composto de alumínio como adicionado para reação da fase em fusão, mas tipicamente será alterado desde que o alumínio participa na aceleração da taxa de policondensação. O termo "átomos de alumínio" ou "alumínio" significa a presença de alumínio no polímero de poliéster detectado através de qualquer técnica analítica apropriada sem levar em conta o estado de oxidação do

alumínio. Métodos de detecção apropriados para a presença de alumínio incluem espectroscopia com emissão óptica de plasma copulado indutivamente (ICP-OES). A concentração de alumínio é relatada como as partes por milhão de átomos de metal com base no peso do polímero. O termo “metal” não implica um estado de oxidação em particular.

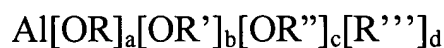
O alumínio pode ser adicionado ao processo da fase em fusão (o método de adição não sendo limitado e incluindo a adição de um composto de alumínio para o tanque de misturação de catalisador do processo da fase em fusão e alimentação para um vaso da fase em fusão ou vasos com tubos de conexão) como um composto (que inclui um sal ou um complexo), ou como um metal provendo que ele seja basicamente ativo como um catalisador na fase da policondensação ou sozinho ou em combinação com o metal alcalino ou átomos de metal alcalino terroso ou compostos. Óxidos de alumínio não estão incluídos dentro do significado de um composto de alumínio ou metal porque eles são insolúveis e tem pouco, se alguma, atividade catalítica na massa fundida de polímero. É desejável selecionar um composto de alumínio que possa ser dissolvido em um diluente ou veículo que seja volátil e/ou reativo com os ingredientes formando poliéster. Veículos líquidos reativos apropriados podem ter qualquer peso molecular, tal como aqueles na faixa de 62 a cerca de 10,000 gramas por mol. Compostos de alumínio podem também ser adicionados como pastas fluidas ou suspensões em um líquido que seja volátil e/ou reativo com os ingredientes formando poliéster. Alumínio pode também ser adicionado ao processo da fase em fusão através da mistura de massa fundida do composto de alumínio com o polímero de poliéster em uma extrusora apropriada ou outro dispositivo para formar um concentrado, e subsequente, preferivelmente, fundir o concentrado como uma alimentação fundida para o processo da fase em fusão. Um modo preferido de adição de compostos de alumínio é a adição para um tanque de misturação de catalisador, que é parte do equipamento do processo da fase em fusão do

poliéster. Preferivelmente, o tanque de misturação de catalisador também contém um composto de metal alcalino ou um composto alcalino terroso ou um composto alcalino assim como um solvente apropriado. Etileno glicol é o solvente preferido. Os componentes do catalisador de partida, um composto de alumínio e um composto de metal alcalino ou um composto de metal alcalino terroso ou um composto alcalino são aquecidos a uma temperatura e por uma quantidade de tempo para afetar a dissolução inicial. Temperaturas apropriadas incluem 110 a 140° C, ou 115 a 135° C, por de uma a quatro horas. Uma purga com nitrogênio pode minimizar a formação de cor na solução ou mistura se corpos coloridos são um problema. A taxa da purga de nitrogênio deveria ser suficiente para remover voláteis que reajam para formar corpos coloridos, tal como de 0,5 a 3 scfm (0,014 a 0,085 Nm³/m), ou 1 a 2 scfm (0,028 a 0,057 Nm³/m). Para manter ou melhorar a solubilidade, é útil manter a solução ou mistura de 115 a 135° C com uma purga de nitrogênio. Os conteúdos do tanque de misturação de catalisador podem ser transferidos para um tanque de alimentação de catalisador, que pode ser utilizado para introduzir a solução ou mistura dentro do processo de fabricação da fase em fusão do poliéster.

Os compostos de alumínio da invenção são ativos cataliticamente. Para determinar, se desejado, se o composto de alumínio é ativo cataliticamente através da medição quer ou não a taxa de reação seja aumentada ou a viscosidade intrínseca seja aumentada em pelo menos 0,1 dL/g se medida de um ponto de partida de 0,2 a 0,4 dL/g e depois de 1 hora a 280° C e 0.8 mm Hg com agitação adequada ou depois de 1 hora em qualquer ajuste desejado de condições operacionais, e usando as concentrações desejadas para operações reais. Preferivelmente, o composto de alumínio escolhido terá atividade catalítica suficiente de modo que a taxa de reação é aumentada ou o valor de viscosidade intrínseca é aumentado em pelo menos 0,2 dL/g, se medido de um ponto de partida de 0,2 a 0,4 dL/g depois de 1 hora

a 280° C e 0,8 mm Hg com agitação adequada ou depois de 1 hora em qualquer ajuste desejado de condições operacionais, usando a concentração desejada para operações reais. É preferido que a atividade catalítica dos compostos de alumínio sejam verificadas na presença de quaisquer outros componentes catalisadores a serem usados em operações reais, mas na ausência de outros compostos cataliticamente ativos que não serão usados.

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



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

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

Preferidos entre os compostos de alumínio são os sais de ácido carboxílico básico de alumínio e álcoolatos de alumínio. Sais de ácido

carboxílico básico de alumínio incluem compostos mono básicos e di-básicos. O acetato de alumínio básico usado pode ser ou o composto diacetato mono-hidróxi ou o composto monoacetato diidróxi ou uma mistura dos mesmos. Em particular acetato de alumínio básico e isopróxido de alumínio são compostos de alumínio preferidos. Acetatos de alumínio básicos estabilizantes com ácido bórico podem em alguns casos aumentar a sua solubilidade. Isopropóxido de alumínio é o mais desejado.

Uma quantidade de átomos de alumínio é adicionada para afetar a policondensação. Quantidades preferidas são efetivas para policondensar a uma taxa razoável. Uma taxa razoável é uma em que uma linha de poliéster pode ser operada e ainda retornar o custo de capital. A taxa razoável mais preferida, é aquela que é alcançada com 250 ppm de Sb ou mais rápida. A quantidade de alumínio presente no polímero de poliéster geralmente está na faixa de pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 8 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. Todas com base no peso do polímero. Aumentar a relação molar de metal alcalino ou metal alcalino terroso para alumínio (M:Al) aumenta a taxa; conseqüentemente, cargas baixas de Al podem apresentar uma taxa razoável com M:Al, enquanto apresentam taxas lentas com relações molares baixas de M:Al.

Com cargas altas de catalisador, a solubilidade dos catalisadores no poliéster pode ser de interesse. A última adição de um composto de fósforo reduz o nível de turvação. Em aplicações aonde a limpidez é importante, cargas altas de catalisadores são evitadas. A faixa preferida de alumínio é de 5 ppm a 60 ppm. Outras quantidades apropriadas incluem de 7, ou de 10 ppm e até 60 ppm, ou até 40 ppm, ou até 30 ppm de Al.

Um resíduo de metal alcalino ou um resíduo de metal alcalino

terroso são os átomos de metal alcalino ou átomos de metal alcalino terroso presentes no polímero de poliéster em qualquer forma ou estado de oxidação, ou se um composto alcalino é usado, então o resíduo restante do composto alcalino presente dentro da massa fundida de polímero ou do polímero acabado ou artigo. Os seus estados de oxidação ou seus estados físicos finais, morfológico, estrutural, ou químico não são limitados. A palavra “metal alcalino” ou “metal alcalino terroso” ou “metal” incluem o átomo no seu estado elementar ou em um estado de oxidação correspondente as suas valências admissíveis em seu grupo Periódico. O estado químico do álcali durante a adição é também não limitado. O álcali pode ser adicionado como um composto de metal, composto organometálico, ou como um composto sem um metal. Do mesmo modo, o estado químico do composto de metal alcalino terroso, ou composto de metal alcalino durante a adição não é limitado.

Os metais alcalinos e metais alcalinos terrosos incluem os metais em Grupo IA e Grupo IIA ou a tabela periódica, incluindo mas não limitado a Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, e preferivelmente Li, Na ou K. Se taxas rápidas e limpidez são a primeira preocupação, Li é mais preferido. Se a cor é a primeira preocupação, Na é mais preferido. Os metais podem ser adicionados a fase em fusão como compostos de metal (que incluem um complexo ou um sal) tendo contra-íons, entre os quais os preferidos são hidróxidos, carbonatos, e ácidos carboxílicos.

Outros compostos alcalinos apropriados são aqueles mencionados em USP 6.156.867, a descrição da qual é incorporada aqui completamente como referência. Eles incluem os compostos de amina terciária e compostos de amônio quaternário. Os compostos de amina selecionados em particular são desejavelmente aqueles que não conferem uma cor mais amarelada para o polímero.

A relação molar de metal alcalino ou molar de metal alcalino

terroso ou molar de álcali para molar de alumínio (M:AI MR) geralmente está na faixa de pelo menos 0,1, ou pelo menos 0,25, ou pelo menos 0,5, ou pelo menos 0,75, ou pelo menos 1, ou pelo menos 2, e até cerca de 75, até cerca de 50, até cerca de 25, até cerca de 20, até cerca de 15, até cerca de 10, ou até cerca de 8, ou até cerca de 6, ou até cerca de 5. Para determinar a quantidade em particular e a relação molar empregada, considerações devem ser tomadas para a taxa de reação desejada, cor, limpidez e taxa de geração de AA exibida no polímero final.

Quando o nível do alumínio é entre 10 e 60 ppm no poliéster com base no peso do polímero de poliéster, o M:AI MR desejavelmente está na faixa de 0.5:1 a 6:1, ou de 1:1 a 5:1. Quando o nível de alumínio está na faixa de 3 ppm a menos do que 10 ppm, o M:AI MR pode estar numa faixa maior do que 6:1 até 75:1, especialmente se M é Li. Quando o nível de alumínio é alto entre maior do que de 60 ppm a 100 ppm, o M:AI MR pode ser tão baixo quanto de 0.1:1 a menos do que 0.5:1, especialmente quando M é Li.

Cargas altas de catalisador podem impactar a solubilidade dos catalisadores no polímero de poliéster fundido, o que por sua vez pode aumentar o nível de turvação do polímero. Entretanto, uma característica vantajosa de uma realização da invenção está no fato de que a última adição de um desativador reduz o nível de turvação mesmo com cargas altas de catalisador. Por essa razão, é provida agora uma composição de poliéster contendo átomos de fósforo e um teor de metal de pelo menos 35 ppm, pelo menos 45 ppm, pelo menos 60 ppm, ou pelo menos 70 ppm, ou pelo menos 80 ppm, ou pelo menos 90 ppm, com base no peso cumulativo de alumínio, metais alcalinos terroso e metais alcalinos, com base no peso do polímero de poliéster. A quantidade de fósforo é desejavelmente em uma relação molar de fósforo para a relação molar total de todos os metais ativos cataliticamente (P:M MR) dentro de uma faixa de 0.25:1 a 3:1, onde o total molar de todos os

metais ativos cataliticamente empregados é a soma molar de alumínio, as relações molares de metais alcalinos, se presentes, e as relações molares de metais alcalinos terrosos, se presentes, e as relações molares de quaisquer outros metais ativos cataliticamente. A quantidade de fósforo é mais
5 desejavelmente em um P:M MR dentro de uma faixa de 0.5:1 a 1.5:1. Quantidades típicas de átomos de fósforo serão de pelo menos 30 ppm, ou pelo menos 50 ppm, ou pelo menos 100 ppm. Os valores de turvação da solução destes polímeros com cargas altas de catalisador pode ser tão baixo quanto 30 ntu ou menos, ou 20 ntu ou menos, ou 15 ntu ou menos, ou 10 ntu
10 ou menos. A redução relativa de turvação através da última adição de um composto 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.

O peso do alumínio e metal alcalino terroso ou metal alcalino pode ser medido quando da adição a fase em fusão ou através de técnicas
15 analíticas para detectar a quantidade no polímero acabado ou artigo. Métodos de detecção apropriados para presença de alumínio e metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos incluem espectroscopia com emissão óptica de plasma copulado indutivamente (ICP-OES). Enquanto espectroscopia de fluorescência com raios-X é um método de detecção apropriado para alguns
20 metais alcalinos terrosos e alguns metais alcalinos, ela não é apropriada para detectar alumínio em níveis baixos, como aqueles encontrados no poliéster. A concentração de um metal alcalino terroso ou um metal alcalino é relatada como as partes por milhão de átomos de metal com base no peso do polímero. O alumínio e metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos podem ser
25 adicionados como uma solução, dispersão fina, uma pasta, uma pasta fluida, ou puro. Eles são preferivelmente adicionados como um líquido, uma massa fundida, ou um sólido fluído livre que pode ser medido. Mais preferivelmente eles são adicionados como um líquido, e em particular como uma solução líquida ou dispersão.

O produto da reação do composto de alumínio e do composto de metal alcalino ou composto de metal alcalino terroso ou composto alcalino do tanque de alimentação de catalisador é desejavelmente adicionado ao começo da policondensação (por exemplo durante a conclusão de pelo menos 5 90% da esterificação ou dentro dos primeiros 30 minutos das reações de policondensação).

Para evitar as reações laterais em potencial indesejadas entre o catalisador de alumínio e a água gerada na zona de esterificação que pode inibir ou desativar o catalisador de alumínio e por meio disso diminuir a taxa 10 da policondensação, é desejável em ainda outra realização adicionar os compostos de alumínio depois da conclusão substancial da reação de esterificação ou no começo ou durante a policondensação. Em outra realização, pelo menos 75%, ou pelo menos 85%, ou pelo menos 95% da reação de esterificação (em termos de conversão) é conduzida sem a adição de 15 compostos de alumínio. É desejável adicionar o composto de alumínio e o composto de metal alcalino ou composto de metal alcalino terroso no ou perto do mesmo ponto de adição. É mais desejável pré-misturar e aquecer o composto de alumínio e o composto de metal alcalino ou composto de metal alcalino terroso, como em um tanque de misturação de catalisador, antes de 20 adicioná-los a linha de fabricação da fase em fusão para polímeros de poliéster.

Outros metais catalisadores podem estar presentes se desejado. Por exemplo, catalisadores Mn, Zn, Sb, Co, Ti, e Ge podem ser usados em conjunção com catalisadores de alumínio e metais alcalinos terrosos ou 25 alcalinos. Preferivelmente o polímero de poliéster é feito sem a adição de cobalto a reação da fase em fusão já que tonalisadores orgânicos são preferidos. Catalisadores de titânio podem ser usados, particularmente se a fabricação na fase em fusão envolve reações de troca de éster. Os catalisadores de titânio são aqueles compostos adicionados em quantidades

que aumentam o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida de poliéster em pelo menos 0,3 dL/g, se não desativado, sob condições operacionais usadas para fazer o polímero de poliéster.

Tipicamente, o catalisador de titânio adicionado durante a troca de éster será desativado antes de policondensar a mistura resultante de oligômero já que, deixado sem tratamento antes da policondensação, o catalisador de titânio irá descolorir severamente o polímero devido a sua atividade alta, que inclui reações laterais. Entretanto, se desejado, quantidades pequenas de catalisadores de titânio ativo podem estar presentes com o sistema de catalisador da invenção. A quantidade de catalisador de titânio, se usado, está na faixa de 2 ppm a 15 ppm, com base no peso do polímero. Catalisadores de antimônio podem também ser usados em combinação com o sistema de catalisador da invenção. A quantidade de antimônio pode estar na faixa de 20 ppm a 250 ppm. Devido à preocupação com a geração de AA, é preferido que a quantidade de antimônio não seja maior do que 125 ppm, com base no peso do polímero. Pode ser necessário aumentar a quantidade de desativador ou composto de fósforo se os metais catalíticos outros que não alumínio, metais alcalinos terrosos, ou metais alcalinos estão presentes.

Preferivelmente, o polímero de poliéster é feito sem adição de titânio, cobalto, ou antimônio para a reação da fase em fusão. Mais preferivelmente, o polímero de poliéster é feito sem adição de qualquer metal ativo cataliticamente ou compostos de metal para a reação da fase em fusão outro que não o sistema alumínio/metal alcalino ou alcalino terroso ou alcalino (por exemplo, para medir se os compostos propostos são cataliticamente ativos se eles aumentam a taxa de reação ou aumentam o valor de viscosidade intrínseca em pelo menos 0,1 dL/g a partir de um ponto de partida de 0,2 a 0,4 dG/l depois de 1 hora a 280° C e 0.8 mm Hg com agitação). Deve ser reconhecido entretanto, que um ou mais dos metais tais como cobalto ou manganês estarão mais adequadamente presentes com níveis

baixos na fusão porque eles vem como impurezas com a composição de ácido tereftálico feita a partir do metal catalisado, do processo de oxidação da fase líquida. Impurezas de metais presentes no material bruto fornecido ao processo da fase em fusão não são consideradas como sendo metais adicionados ao processo da fase em fusão.

O polímero de poliéster também contém um desativador de catalisador. Um desativador de catalisador significa um composto efetivo para pelo menos desativar parcialmente ou inibir a atividade do sistema de catalisador. Um composto é efetivo para desativar pelo menos parcialmente o sistema de catalisador quando através da sua adição a um dado nível, e sozinho para testar a efetividade de um composto a um dado nível, quando um ou ambos, a) a taxa do estado sólido sob condições operacionais reais é reduzida com relação ao mesmo polímero sem o desativador (“caso sem aditivo”) e/ou b) quando adicionado mais cedo, a taxa da policondensação da fase em fusão sob condições operacionais reais para um alvo de valor de viscosidade intrínseca constante é reduzido, isto é, ela leva mais tempo para alcançar o alvo de valor de viscosidade intrínseca, ou o valor de viscosidade intrínseca do polímero é reduzido em um tempo constante com relação ao caso sem aditivo. Preferivelmente, o desativador de catalisador também reduz a taxa de geração de AA quando das partículas em fusão com relação ao caso sem aditivo para diminuir a contribuição de geração de AA nos níveis de AA em um artigo moldado, tal como uma pré-forma, com relação ao caso sem aditivo, e mais preferivelmente quando das partículas em fusão tendo um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão.

O desativador de catalisador é adicionado mais tarde durante o processo de fabricação da massa fundida de polímero a fim de limitar a atividade do sistema de catalisador durante etapas subseqüentes do processamento de massa fundida, em que o sistema de catalisador de outra

maneira catalisaria a conversão de precursores de acetaldeído presentes nas partículas de polímero para acetaldeído e/ou catalisaria a formação de mais precursores de AA e sua conversão subsequente para AA. Deixado sem tratamento, o polímero teria uma taxa de geração de acetaldeído alta durante a extrusão ou moldagem por injeção, contribuindo por meio disso, para um aumento nos níveis de AA nos artigos fabricados a partir da fusão. O estabilizador ou desativador pode também ajudar a estabilizar termicamente a massa fundida de polímero perto do final da policondensação da fase em fusão e durante a re-fusão que ocorre, por exemplo, durante o processamento de massa fundida de artigos, sem o qual mais reações ocorreriam para clivar as cadeias de polímero na fusão altamente viscosa, uma via para formar mais precursores de AA e essencialmente mais AA. Em adição a diminuição da taxa de formação de precursores de AA e AA, o estabilizador ou desativador pode melhorar a estabilidade hidrolítica do polímero. Qualquer reação lateral pelo menos parcialmente catalisada pelo sistema de catalisador para policondensação pode ser menos um problema quando o sistema de catalisador para policondensação é pelo menos parcialmente desativado. O desativador de catalisador não é adicionado junto com a adição de compostos de alumínio ou compostos de metal alcalino ou compostos de metal alcalino terroso ou compostos alcalinos, nem é adicionado no começo da policondensação porque ele iria inibir a atividade catalítica dos catalisadores de metais e conseqüentemente, a taxa da policondensação. Deve ser notado entretanto, que nem todos os tipos ou formas de compostos de fósforo são desativadores, e caso não sejam, eles podem, se desejado, ser adicionados junto com o catalisador ou no começo da policondensação.

Compostos desativadores apropriados são preferivelmente compostos contendo fósforo. Os compostos de fósforo contêm um ou mais átomos de fósforo. Os preferidos são triésteres de fosfato, compostos de fósforo acídico ou seus derivados de éster, e sais de amina de compostos

contendo fósforo ácido. Compostos de fósforo ácido têm pelo menos um grupo oxiácido, que é, pelo menos um átomo de fósforo ligado duplamente a oxigênio e com uma ligação única para pelo menos um grupo hidroxila ou OH. O número de grupos ácidos aumenta quando o número de grupos

5 hidroxila, ligados ao átomo de fósforo que é duplamente ligado ao oxigênio, aumenta.

Exemplos específicos de compostos de fósforo incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido de fósforo, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfônicos, ácidos alquilfosfônicos, derivados de ácido fosfônico, e

10 cada de seus sais ácidos e ésteres ácidos e derivados, incluindo ésteres de fosfato ácido tal como mono- e di-ésteres de fosfato e ésteres de fosfato não ácido (por exemplo, tri-ésteres de fosfato) tais como fosfato de trimetila, fosfato de trietila, fosfato de tributila, fosfato de tributoxietila, fosfato de tris(2-etil-hexil), triésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctila, fosfato

15 de trifenila, fosfato de triolila, fosfato de (tris) etileno glicol, fosfonoacetato de trietila, fosfonato de dimetil etila, metilenodifosfonato de tetraisopropila, mono-, di-, e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etil-hexanol, ou misturas de cada. Outros exemplos incluem difosfito de diestearilpentaeritritol, compostos de mono- e di-hidrogeno fosfato,

20 compostos de fosfito, certos compostos de fósforo inorgânico que são preferivelmente solúveis na massa fundida de polímero, fosfato de poli(etileno)hidrogênio, e fosfatos de silila. A turvação nas soluções de partículas ou nas partes moldadas é uma indicação da falta de solubilidade ou solubilidade limitada de um aditivo na massa fundida de polímero. Aditivos

25 solúveis são mais apropriados para desativar/estabilizar o sistema de catalisador.

Outros compostos e fósforo que podem ser adicionados incluem sais de amina de compostos de fósforo ácido. As aminas podem ser cíclicas ou acíclicas, podem ser monoméricas, oligoméricas ou poliméricas, e

deveriam ser selecionadas a fim de minimizar a turvação e/ou maximizar a solubilidade quando estas são problemáticas. Os constituintes orgânicos da amina podem em princípio ser qualquer grupo orgânico. Amônia e compostos relacionados como hidróxido de amônio são apropriados.

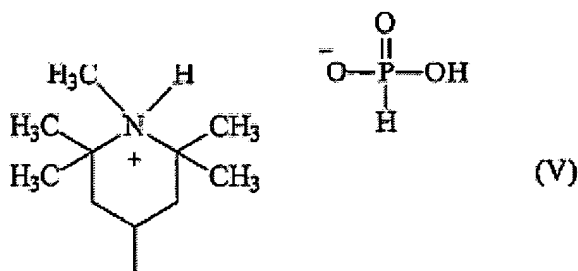
5 Grupos orgânicos apropriados na amina incluem alquila linear ou ramificada, cicloalquila, arila, aralquila, alcarila, heteroarila, etc. Cada destes tipos de grupos orgânicos podem ser substituídos ou não substituídos, isto é, com grupos hidroxila, carboxila, alcóxi, halo, e similares. Os grupos orgânicos podem também conter ligações de carbonato, ceto, éter, e tioéter, 10 assim como amina, éster, sulfóxido, sulfona, epóxi, e similares. Esta lista é ilustrativa e não limitativa.

 Aminas preferidas são aminas cíclicas tendo um anel com 5 a 7 membros, preferivelmente um anel com 6 membros. Estes anéis podem constituir uma única espécie “monomérica”, ou podem ser parte de um 15 oligômero ou polímero maior.

 Aminas cíclicas preferidas são aminas impedidas que tem grupos orgânicos substituídos nas posições do anel adjacente ao anel de nitrogênio. O anel de nitrogênio ele mesmo pode também ser substituído, isto é, por grupos alquila, arila, aralquila, alcarila e outros. As aminas impedidas 20 podem também compreender uma porção de uma porção oligomérica ou porção polimérica.

 Outro tipo de aminas preferidas são aminoácidos. Aminoácidos com pontos de decomposição a ou acima das temperaturas de polimerização são especialmente preferidos. O enantiômero-L, o 25 enantiômero-D ou qualquer mistura dos mesmos, incluindo misturas racêmicas pode ser usado. O grupo amina e o grupo de ácido carboxílico não têm que ser fixados ao mesmo carbono. Os aminoácidos podem ser alfa, beta ou gama. Aminoácidos substituídos podem ser usados. Aminoácidos com alguma solubilidade em água são especialmente preferidos já que isto permite

a síntese do sal a ser feita na água, isto é, sem VOC's (compostos orgânicos voláteis). Aminas apropriadas contêm pelo menos um nitrogênio capaz de formar sal com um ácido contendo fósforo. Nas aminas impedidas contendo porções de piperidinila N-alkilada, por exemplo, a formação de sal pode envolver o nitrogênio de piperidinila, gerando espécies tais como (mas não limitadas a):



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

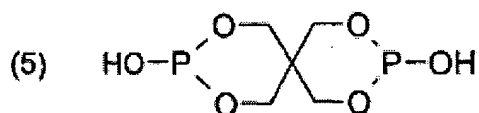
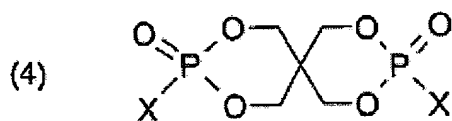
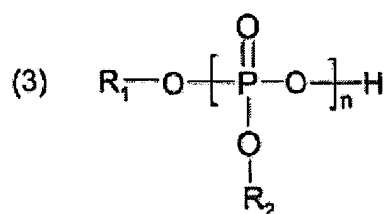
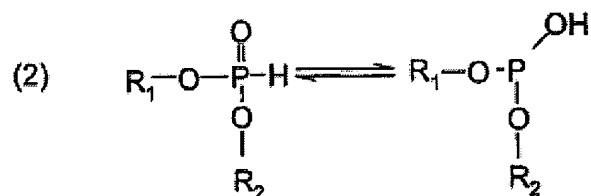
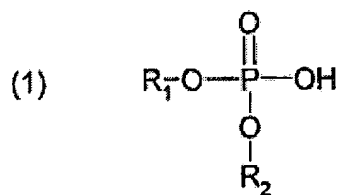
O grupo de ácido carboxílico do aminoácido abre a possibilidade de que a porção de amina do sal possa ser reagida dentro da cadeia de poliéster. A reação dentro da cadeia do poliéster deveria resultar em menos volatilidade e menos extractabilidade. A reação dentro da cadeia de poliéster pode também ser efetuada se a porção de amina do sal contém um grupo hidroxila e/ou carboxila. Caso exista somente 1 grupo carboxila ou hidroxila, o sal poderia funcionar como um terminador final. Se existe um total de 2 ou mais grupos reativos (carboxílico ou hidroxila), o sal pode nem sempre estar no final da cadeia. Reação dentro da cadeia de poliéster é também possível para a porção contendo fósforo do sal. Por exemplo, ácido fosfórico pode reagir com compostos hidroxila para formar ésteres de fosfato.

O final da cadeia de poliésteres é freqüentemente um grupo terminal

hidroxietila. Ácido fosfórico pode também reagir no meio da cadeia de poliéster.

O precursor para a porção de fósforo do sal de fósforo pode ser qualquer oxiácido de fósforo incluindo mas não limitado a ácido de hipofósforo, ácido de fósforo, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácidos de polifósforo, ácido pirofosfórico, ácidos fosfínicos, ácidos fosfônicos, monoésteres de fosfato, diésteres de fosfato, monoésteres de fosfonato, monoésteres de pirofosfato, diésteres de pirofosfato, triésteres de pirofosfato, ou sais ou compostos que ainda contêm pelo menos um hidrogênio ácido, etc. O hidrogênio em qualquer grupo OH diretamente ligado ao grupo $P=O$ é ácido. Compostos com mais do que um hidrogênio ácido podem ter um ou mais hidrogênios ácidos substituídos com grupos orgânicos tais como alquila, arila, aralquila, etc., por oligômeros de poliéter, oligômeros de poliéster, etc. Pelo menos um hidrogênio ácido formador de sal deve permanecer entretanto. Oxiácidos de fósforo com um ou mais hidrogênio diretamente ligado ao grupo $P = O$ pode ter um ou mais destes hidrogênios substituídos com grupos orgânicos tais como alquila, arila, aralquila, alcarila, etc. Exemplos destes compostos incluem mas não estão limitados a ácidos alquifosfônicos, ácidos alquifosfínicos e ácidos dialquifosfínicos. Assim como as aminas, os grupos orgânicos podem ser substituídos.

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



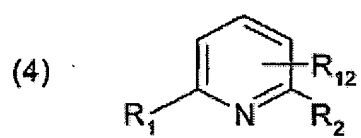
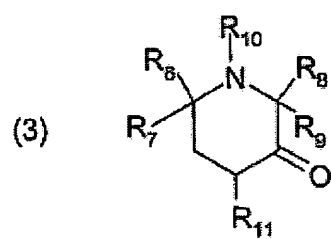
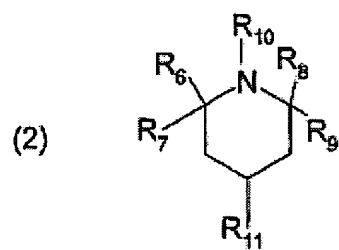
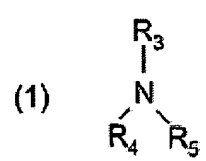
em que

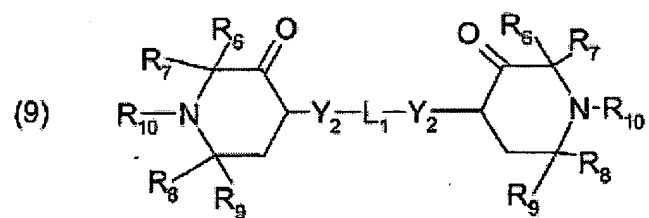
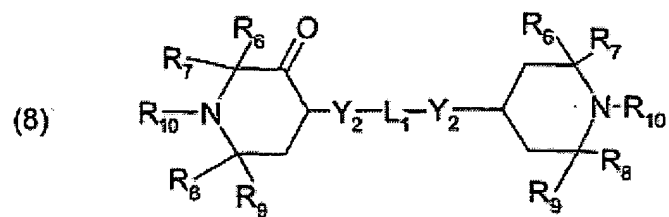
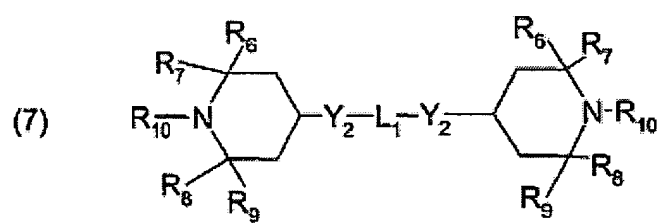
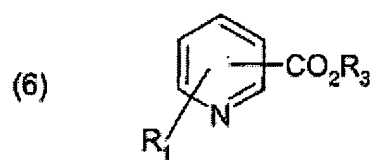
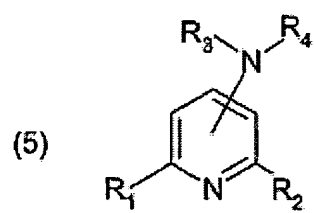
R_1 e R_2 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -alquila, $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -alquila substituída, $\text{C}_3\text{-C}_8$ -cicloalquila, $\text{C}_3\text{-C}_8$ -cicloalquila substituída, heteroarila, e arila;

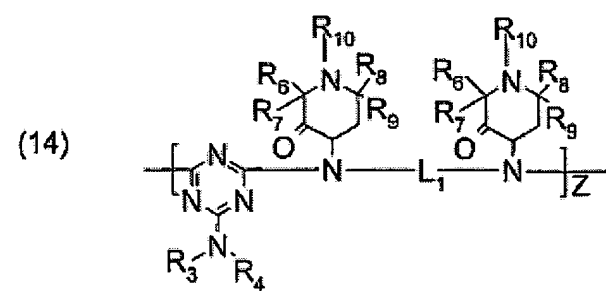
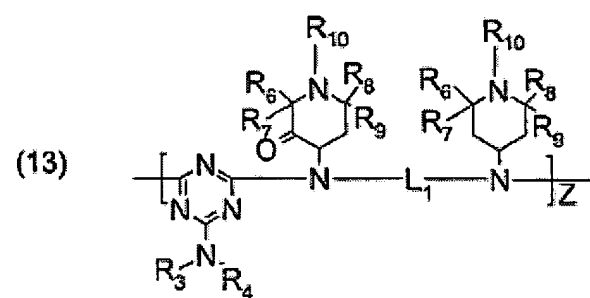
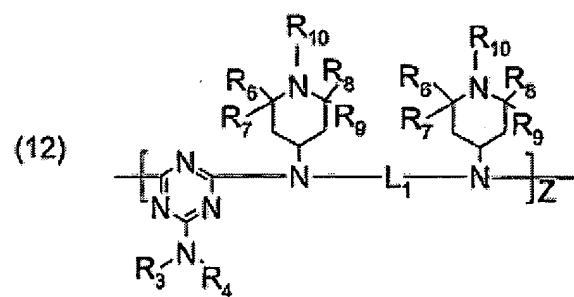
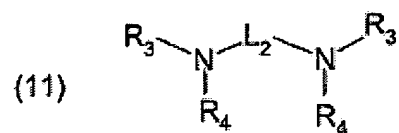
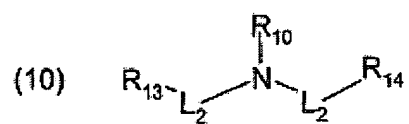
5 n é de 2 a 500; e

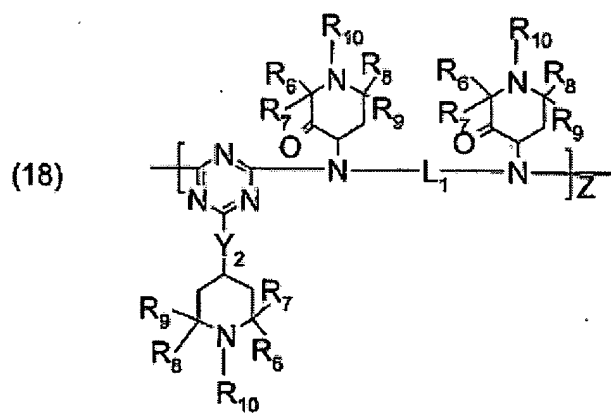
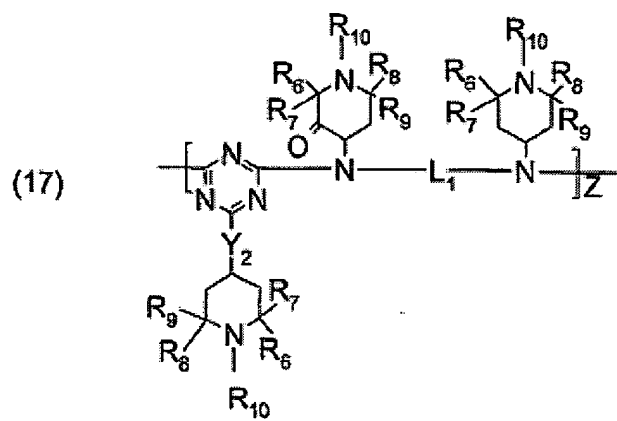
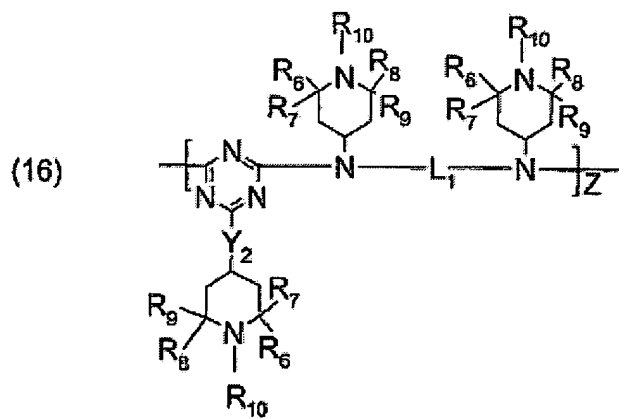
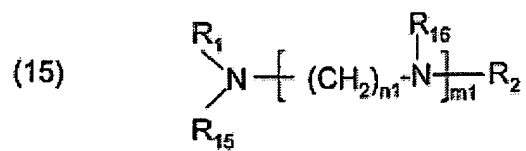
x é selecionado dentre hidrogênio e hidróxi;

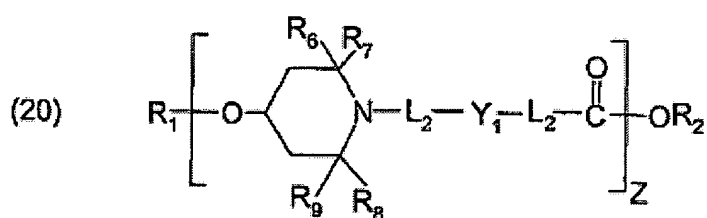
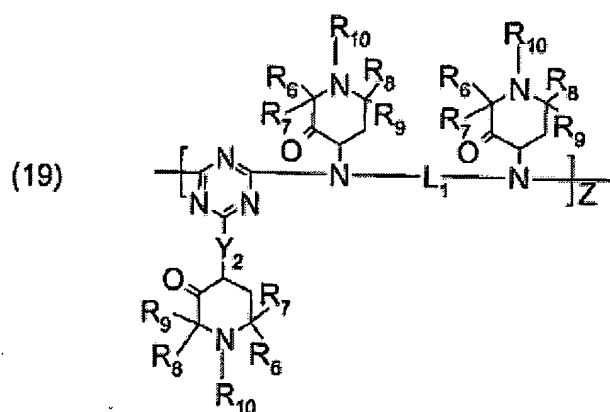
e em que os compostos orgânicos básicos contendo nitrogênio são preferivelmente selecionados dentre compostos tendo as formulas:











em que

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

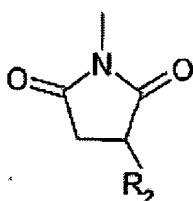
5 Cada dos seguintes tipos de grupos orgânicos pode ser substituído ou não substituído, isto é, com grupos hidróxi, carbóxi, alcóxi, halo, e/ou similares, e qualquer combinação dos mesmos. Os grupos orgânicos podem também conter ligações de carbonato, ceto, éter, e tioéter, assim como amida, éster, sulfóxido,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

R_3 , R_4 , e R_5 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, C_1 - C_{22} -alquila, C_1 - C_{22} -alquila substituída, C_3 - C_8 -cicloalquila, e C_3 - C_8 -cicloalquila substituída em que preferivelmente, pelo menos um de R_3 , R_4 , e R_5 é um substituinte que não hidrogênio; entretanto, no caso aonde R_3 , R_4 , e
15 R_5 são todos hidrogênio, hidróxido de amônio é a forma preferida; R_3 e R_4 , ou R_4 e R_5 coletivamente podem representar um grupo divalente formando um anel com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão fixados, por exemplo, morfolina, piperidina e similares;

R_6 , R_7 , R_8 e R_9 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, C_1 - C_{22} -alquila, C_1 - C_{22} -alquila substituída, C_3 - C_8 -cicloalquila, C_3 - C_8 -cicloalquila substituída, heteroarila, e arila;

R_{10} é selecionado dentre hidrogênio, $-OR_6$, C_1 - C_{22} -alquila, C_1 - C_{22} -alquila substituída, C_3 - C_8 -cicloalquila, C_3 - C_8 -cicloalquila substituída;

R_{11} é selecionado dentre hidrogênio, C_1 - C_{22} -alquila, C_1 - C_{22} -alquila substituída, C_3 - C_8 -cicloalquila, C_3 - C_8 -cicloalquila substituída, heteroarila, arila, $-Y_1-R_3$ ou um grupo succinimida tendo a formula:



em que

R_{12} é selecionado dentre hidrogênio, C_1 - C_{22} -alquila, C_1 - C_{22} -alquila substituída, C_3 - C_8 -cicloalquila, C_3 - C_8 -cicloalquila substituída, heteroarila, arila e pode estar localizado nas posições 3, 4 ou 5 do anel aromático;

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

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

L_1 é um grupo de ligação divalente selecionado dentre C_2 - C_{22} -alquileno: $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$; C_3 - C_8 -cicloalquileno; arileno; ou $-CO-L_2-OC-$;

L_2 é selecionado dentre C_2 - C_{22} -alquileno, arileno, $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ e C_3 - C_8 -cicloalquileno;

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

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

R_{13} e R_{14} são independentemente selecionados dentre $-O-R_2$, e

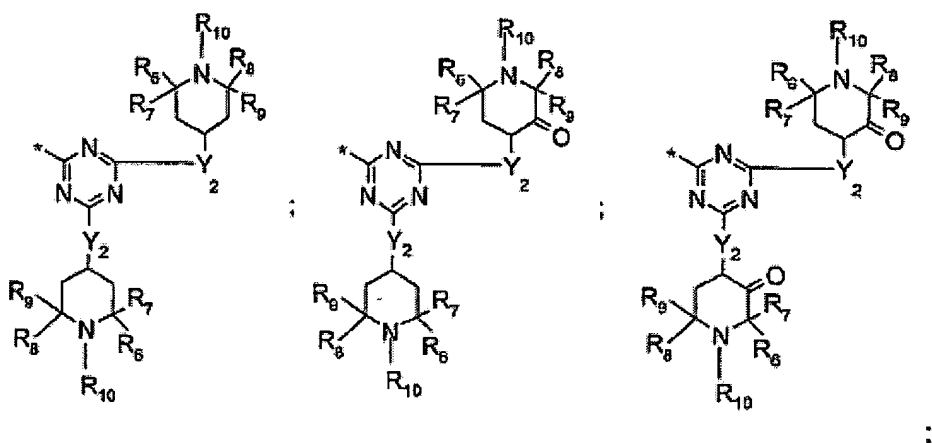
$-N(R_2)_2$;

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

m1, é selecionado de 0 a cerca de 10;

5 n1 é um número inteiro positivo selecionado de 2 a cerca de 12;

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



Estruturas do radical A em que * designa a posição de fixação.

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

O termo " C_1 - C_{22} -alquila" denota um radical de hidrocarboneto saturado que contém de um a vinte e dois carbonos e que pode ser de uma cadeia reta ou ramificada. Tais grupos C_1 - C_{22} -alquila podem ser metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, octila, isopropila, isobutila, tertbutila, neopentila, 2-etilheptila, 2-etil-hexila, e similares. O termo " C_1 - C_{22} -alquila substituída" se refere a radicais C_1 - C_{22} -alquila como descritos acima que
20

podem ser substituídos com um ou mais substituintes selecionados dentre hidróxi, carbóxi, halogênio, ciano, arila, heteroarila, C₃-C₈-cicloalquila, C₃-C₈-cicloalquila substituída, C₁-C₆-alcóxi, C₂-C₆-alcanoilóxi e similares.

O termo “C₁-C₂₂-cicloalquila” é usado para denotar um radical de hidrocarboneto cicloalifático contendo de três a oito átomos de carbono. O termo “C₃-C₈-cicloalquila substituída” é usado para descrever um radical C₃-C₈-cicloalquila como detalhado acima contendo pelo menos um grupo selecionado dentre C₁-C₆-alquila, C₁-C₆-alcóxi e similares.

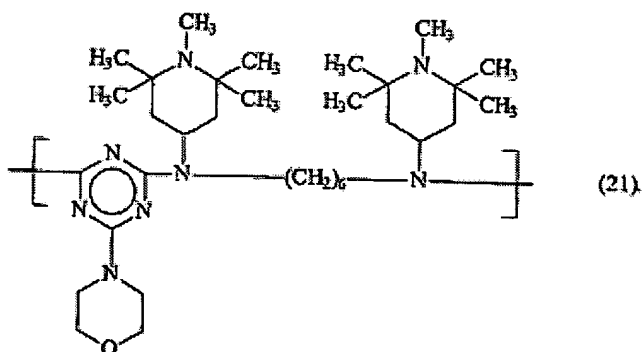
O termo “arila” é usado para denotar um radical aromático contendo 6, 10 ou 14 átomos de carbono na estrutura do anel aromático conjugado e estes radicais são opcionalmente substituídos com um ou mais grupos selecionados dentre C₁-C₆-alquila, C₁-C₆-alcóxi, fenila, e fenila substituída com C₁-C₆-alquila, C₁-C₆-alcóxi, C₃-C₈-cicloalquila; halogênio; hidróxi, carbóxi, ciano, trifluorometila e similares. Grupos arila típicos incluem fenila, naftila, fenilnaftila, antrila (antracenila) e similares. O termo “heteroarila” é usado para descrever radicais cíclicos conjugados contendo pelo menos um heteroátomo selecionado dentre enxofre, oxigênio, nitrogênio ou uma combinação destes em combinação com de dois a cerca de dez átomos de carbono e estes radicais heteroarila substituídos com os grupos mencionados acima como substituintes possíveis no radical arila. Radicais heteroarila típicos incluem: 2-e 3-furila, 2- e 3-tienila, 2- e 3-pirrolila, 2-, 3- e 4- piridila, benzotiopen-2-il; benzotiazol-2-il, benzoxazol-2-il, benzimidazol-2-il, 1, 3, 4-oxadiazol-2-il, 1, 3, 4-tiadiazol-2-il, 1,2,4-tiadiazol-5-il, isotiazol-5-il, imidazol-2-il, quinolila e similares.

Os termos “C₁-C₆-alcóxi” e “C₂-C₆-alcanoilóxi” são usados para representar os grupos -O-C₁-C₆ alquila e -OCO C₁-C₆-alquila, respectivamente, em que “C₁-C₆-alquila” denota um hidrocarboneto saturado que contém de 1 a 6 átomos de carbono, que podem ser de uma cadeia reta ou ramificada, e que podem ser ainda substituídos com um ou mais grupos

selecionados dentre halogênio, metóxi, etóxi, fenila, hidróxi, carbóxi, acetiloxi e propioniloxi. O termo “halogênio” é usado para representar flúor, cloro, bromo, e iodo; entretanto, cloro e bromo são preferidos.

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

Aminas impedidas preferidas contêm porções de piperidinila substituídas por alquila e/ou porções de triazina, mais preferivelmente aminas impedidas aonde pelo menos um grupo amina é substituído por ambos: uma porção de triazina e uma porção de piperidina substituída por alquila. Nas aminas impedidas mais preferidas, porções contendo grupo amina são ligadas por um grupo alquilenos, preferivelmente um grupo (-CH₂)_n aonde n é de 2 a 12, preferivelmente de 4 a 10, e mais preferivelmente de 6 ou 8. A amina impedida mais preferida é Cyasorb® UV-3529, contendo unidades de repetição da fórmula:



O sal do componente da amina pode ser preparado levando

junto o composto contendo fósforo ácido e o composto orgânico contendo nitrogênio básico ou hidróxido de amônio de uma maneira apropriada. Uma maneira apropriada é qualquer procedimento que envolva contatar o ácido contendo fósforo ácido com o composto orgânico básico ou hidróxido de amônio. Por exemplo, o composto contendo fósforo ácido e o composto orgânico contendo nitrogênio básico ou hidróxido de amônio pode ser dissolvido em solventes apropriados e as soluções misturadas seguidas pela precipitação do produto da reação; misturando o ácido contendo fósforo e o composto orgânico básico ou hidróxido de amônio sem solvente; e assim por diante.

A relação do número de grupos ácidos no composto de fósforo ácido para o número de átomos de nitrogênio básico no composto orgânico básico ou hidróxido de amônio pode estar na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 2, preferivelmente de cerca de 0,25 a cerca de 1,1. Composições que contêm um grande excesso de compostos de fósforo ácido não reagidos podem resultar na corrosão do equipamento do processo durante a fabricação de poliéster, fabricação do concentrado, (se presente) ou fabricação da pré-forma.

Já que o sistema de catalisador usado na invenção pode ser tão facilmente pelo menos parcialmente desativado, compostos de fósforo previamente verificados como sendo menos efetivos com sistemas catalisados com antimônio, tal como os ésteres completos dos compostos de fósforo ácido, como triésteres de fosfato, podem agora ser usados na massa fundida de polímero e processo da invenção. Além disso, compostos de fósforo verificados como sendo a causa no aumento da turvação com sistemas catalisados com antimônio, tal como ácido de fósforo, podem ser usados como um desativador com o sistema de catalisador da presente invenção sem atuar de modo a aumentar a turvação devido à redução de um metal, que, no caso de sistemas catalisados com antimônio, conferem uma cor cinza ou preta

para o poliéster.

A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usada neste processo é efetiva para reduzir a quantidade de AA gerado quando da re-fusão do polímero produzido na fase em fusão desativando parcialmente ou completamente a atividade catalítica da combinação dos referidos átomos de alumínio (i) e átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino (ii). A quantidade de AA gerado quando da re-fusão que pode ser tolerada depende da aplicação de uso final e freqüentemente do proprietário da marca da bebida em particular envolvida. Pré-formas usadas para fabricar garrafas de água freqüentemente tem especificações para AA inferiores as das pré-formas usadas para fazer garrafas de refrigerantes carbonatados (CDS). Por exemplo, o nível máximo aceitável de AA nas pré-formas de CSD pode ser de cerca de 8 ppm, enquanto o nível máximo aceitável de AA em algumas pré-formas de água pode ser de cerca de 3 ppm. Pré-formas planejadas para uso em ambos, mercados de CSD e água, pré-formas para duplo-uso, freqüentemente tem especificações similares as pré-formas usadas unicamente no mercado de água. A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usado depende do alvo no poliéster, que depende da aplicação de uso final e/ou do proprietário da marca da bebida envolvida. Por exemplo, o nível de fósforo marcado no PET será superior para aplicações com água ou de duplo-uso do que para aplicações com CSD. Já que a última adição de catalisador pode causar perda no valor de viscosidade intrínseca, a quantidade mínima possível de desativador deveria ser adicionada para alcançar o nível de AA marcado na parte para uma dada aplicação. Caso o desativador seja corrosivo, a quantidade mínima possível de desativador deveria ser adicionada para alcançar o nível de AA marcado na parte para uma dada aplicação.

Considerações são tomadas para a quantidade cumulativa de

alumínio, metais alcalinos ou alcalinos terrosos, e quaisquer outros metais catalisadores presentes na massa fundida. A relação molar de fósforo para a relação molar total de alumínio e metal alcalino terroso e/ou metal alcalino (P:M MR aonde M é considerado por ser a soma das mols de alumínio, das mols de metais alcalinos terrosos, se presentes e das mols de metais alcalinos, se presentes, e aonde MR refere-se a relação de mol) é geralmente de pelo menos 0,1:1, ou pelo menos 0,3:1, ou pelo menos 0,5:1, ou pelo menos 0,7:1, ou pelo menos 1:1, e até cerca de 5:1, ou mais preferivelmente até cerca de 3:1, ou até 2:1, ou até 1,8:1, ou até 1,5:1. Quantidades excessivamente grandes de compostos de fósforo deveriam ser evitadas para minimizar a perda no valor de viscosidade intrínseca do polímero quando da adição de um composto de fósforo a massa fundida de poliéster. A faixa preferida para P:M MR é de 0,5 a 1,5.

Compostos de metal outros que não alumínio, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos também reagem com os compostos de fósforo. Caso, além dos compostos de alumínio, metais alcalinos e/ou metais alcalinos terrosos, outros compostos de metal que reajam com os compostos de fósforo estejam presentes, a quantidade de fósforo adicionada por último é desejavelmente em excesso da exigida para alcançar o P:M MR marcado para assegurar que os compostos de fósforo reajam ou combinem com todos os metais reativos presentes. Em outra realização da invenção, a composição de polímero de poliéster contém átomos de alumínio dentro de uma faixa de 5 ppm a 100 ppm, ou 7 a 60 ppm, ou 10 ppm a 30 ppm, com base no peso do polímero de poliéster, e a relação molar de todos os átomos de metal alcalino terroso e metal alcalino para a relação molar de átomos de alumínio é dentro de uma faixa de 0,5:1 a 6:1, ou 1:1 a 5:1, ou 2:1 a 4:1, e a relação de P:M está na faixa de 0,1:1 a 3:1, ou 0,3:1 a 2:1, ou 0,5:1 a 1,5:1.

Preferivelmente, a composição de polímero de poliéster contém alumínio e pelo menos um de lítio ou sódio ou potássio ou uma

combinação dos mesmos. Em uma realização da invenção, a composição contém alumínio e lítio, ou alumínio e átomos de sódio.

Já que um dos benefícios da invenção é a facilidade com que o sistema de catalisador pode ser desativado, cuidados deveriam ser tomados para não adicionar o composto de fósforo ou outro desativador muito cedo, já que isto poderia retardar a taxa de policondensação. A adição da quantidade final de fósforo desejada deveria ser completada somente quando da conclusão substancial da policondensação e depois, e preferivelmente, a quantidade final de composto de fósforo desejada não deveria ser adicionada no processo de fabricação da fase em fusão até a conclusão substancial da policondensação ou depois.

Nas realizações em que os compostos de fósforo são adicionados na polimerização da fase em fusão, por quantidade final de fósforo queremos dizer a quantidade final de fósforo desejada no polímero de poliéster saindo do processo de fabricação da fase em fusão ou como aparece no grânulo. Se desejado, uma quantidade parcial de composto de fósforo pode ser adicionada mais cedo no processo de fabricação da fase em fusão, tal como no início da policondensação, provendo que uma porção de fósforo representando a quantidade final seja adicionada mais tarde no curso da policondensação ou depois, mas antes da solidificação como explicado mais acima. Para maximizar a policondensação e/ou taxas de produção, a maior parte, ou preferivelmente o material em bruto, ou mais preferivelmente todo o composto de fósforo seja adicionado mais tarde ao processo de fabricação da fase em fusão.

Para minimizar a perda de valor de viscosidade intrínseca caso grandes quantidades de fósforo sejam adicionadas, ou para minimizar ainda a perda em potencial de valor de viscosidade intrínseca mesmo se quantidades moderadas ou ideais de fósforo são adicionadas, é desejável adicionar o composto de fósforo puro, isto é, sem diluição adicional, tal como no caso de

85% ou mais de ácido fosfórico. Se um veículo é usado, é preferido que o veículo seja não reativo, isto é, não quebre a cadeia de polímero nem aumente as taxas de geração de AA. Água, álcoois, glicóis e PET com peso molecular inferior são conhecidos por quebrar a cadeia de polímero. Uma vez que a

5 quantidade mínima de composto de fósforo e a perda de valor de viscosidade intrínseca associada sejam conhecidas, o processo da fase em fusão pode realizado de forma que o valor de viscosidade intrínseca feito antes da desativação/estabilização, seja superior a quantidade de perda de valor de viscosidade intrínseca esperada de forma que o alvo de valor de viscosidade

10 intrínseca possa ser alcançado.

A reação da fase em fusão prossegue em uma batelada, semi-batelada, ou modo contínuo. Preferivelmente, o processo da invenção é contínuo.

No processo da invenção, polímeros de poliéster são

15 fabricados na reação da fase em fusão compreendendo formar uma massa fundida de polímero de poliéster na presença de um composto de alumínio e um metal alcalino ou um composto de metal alcalino terroso ou composto alcalino. Pelo menos uma porção da reação da policondensação prossegue na presença da combinação de um composto de alumínio, composto de metal

20 alcalino, composto de metal alcalino terroso ou composto alcalino. As várias formas em que o composto de alumínio, composto de metal alcalino, o composto de metal alcalino terroso ou composto alcalino pode ser adicionado, a sua ordem de adição, e seus pontos de adição são adicionalmente descritos abaixo.

25 Reagentes do precursor de poliéster são alimentados para um vaso de reação de esterificação aonde o primeiro estágio do processo da fase em fusão é conduzido. O processo de esterificação prossegue através de esterificação direta ou através de reações de troca de éster, também conhecida como, transesterificação. No segundo estágio do processo da fase em fusão, a

mistura de oligômero formada durante a esterificação é policondensada para formar uma massa fundida de poliéster. O peso molecular da massa fundida continua a ser aumentado no processo da fase em fusão até o IV desejado. O sistema de catalisador da invenção é útil em qualquer processo da fase em fusão para fabricar tereftalato de etileno com base em polímeros.

Para ilustrar adicionalmente, a mistura de um ou mais ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos dicarboxílicos aromáticos, ou éster formando derivados do mesmo, e um ou mais dióis, tal como etileno glicol, são continuamente alimentados para um reator de esterificação operado a uma temperatura de entre cerca de 200° C e 300° C, e a uma pressão super-atmosférica de entre cerca de 1 psig (6,9 kPa man.) até cerca de 70 psig (482,6 kPa man.). O tempo de residência dos reagentes tipicamente está na faixa de entre cerca de uma a cinco horas. Normalmente, o ácido (s) dicarboxílico é esterificado diretamente com diol (s) com pressão elevada e a uma temperatura de cerca de 240° C a cerca de 285° C. A reação de esterificação é contínua até que a conversão de um grupo éster ou ácido de pelo menos 70% seja alcançada, porém mais tipicamente até que uma conversão do grupo éster ou ácido de pelo menos 85% seja alcançada para fabricar a mistura oligomérica desejada (ou de outra maneira também conhecida como o “monômero”).

A mistura oligomérica resultante formada na zona de esterificação (que inclui esterificação direta e processos de troca de éster) inclui monômero bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligômeros com peso molecular baixo, DEG, e traços de quantidades de água como o sub-produto da condensação não removido totalmente na zona de esterificação, junto com outros traços de impurezas dos materiais brutos e/ou possivelmente formados por reações laterais catalisadas, e outros compostos opcionalmente adicionados tais como tonalizantes e estabilizadores. As quantidades relativas de BHET e espécies oligoméricas irão variar dependendo se o processo é um

processo de esterificação direta em que no caso a quantidade de espécies oligoméricas são significantes e mesmo presentes como as espécies principais, ou um processo de troca de éster em que no caso a quantidade relativa de BHET predomina sobre as espécies oligoméricas. A água é removida enquanto a reação de esterificação prossegue a fim de conduzir o equilíbrio na direção dos produtos desejados. O metanol é removido à medida que a reação de troca de éster de um éster dimetílico de um ácido dicarboxílico prossegue a fim de conduzir o equilíbrio na direção dos produtos desejados. A zona de esterificação tipicamente produz o monômero e espécies de oligômeros, se presentes, continuamente em uma série de um ou mais reatores. Alternadamente, o monômero e espécies de oligômeros na mistura oligomérica poderiam ser produzidos em um ou mais reatores de batelada. É entendido entretanto, que em um processo para fabricar PEN, a mistura da reação irá conter as espécies monoméricas bis(2-hidroxietil)-2,6-naftalato e seus oligômeros correspondentes. Neste estágio, o valor da viscosidade intrínseca não é comumente medido ou é menor do que 0,1 dL/g. O grau médio de polimerização da mistura oligomérica em fusão é tipicamente menor do que 15, e freqüentemente menor do que 7,0.

A reação para fabricar a mistura oligomérica é por outro lado preferivelmente não catalisada no processo de esterificação direta e catalisada adicionalmente em processos de troca de éster. Catalisadores de troca de éster típicos que podem ser usados em uma reação de troca de éster incluem alcóxidos de titânio e dilaurato de dibutil estanho, compostos de zinco, compostos de manganês, cada usado individualmente ou em combinação uns com os outros. Compostos de metal alcalino, tais como aqueles com lítio ou sódio, ou compostos alcalinos terrosos, tais como aqueles com magnésio ou cálcio, podem também ser usados como catalisadores para troca de éster. Quaisquer outros materiais catalisadores bem conhecidos dos versados na arte são apropriados. Em uma realização mais preferida, entretanto, a reação de

troca de éster prossegue na ausência de compostos de titânio. Catalisadores com base em titânio presentes durante a reação de policondensação impactam negativamente o b^* tornando a massa fundida mais amarelada. Enquanto é possível desativar o catalisador com base em titânio com um estabilizador

5 depois de completar a reação de troca de éster e antes de começar a policondensação, em uma realização mais preferida é desejável eliminar o potencial da influência negativa do catalisador com base em titânio na cor b^* da massa fundida conduzindo a esterificação direta ou reações de troca de éster na ausência de quaisquer compostos contendo titânio adicionados.

10 Catalisadores alternativos apropriados para troca de éster incluem compostos de zinco, compostos de manganês, ou misturas dos mesmos.

Uma vez que a mistura oligomérica é feita para o percentual de conversão desejado dos grupos ácidos ou éster, ela é transportada da zona de esterificação ou reatores para a zona de policondensação. O começo da reação

15 de policondensação é geralmente marcado tanto por uma temperatura operacional real superior quanto pela temperatura operacional na zona de esterificação, ou uma redução marcada na pressão (freqüentemente sub-atmosférica) comparada à zona de esterificação, ou ambos. Reações típicas de policondensação ocorrem em temperaturas na faixa de cerca de 260° C e 300°

20 C, e com pressão sub-atmosférica de entre cerca de 350 mmHg a 0,2 mmHg. O tempo de residência dos reagentes tipicamente está na faixa entre cerca de 2 a cerca de 6 horas. Na reação de policondensação, uma quantidade significativa de glicol é evolvida pela condensação das espécies de éster oligomérico e durante o curso do acúmulo do peso molecular.

25 Em alguns processos, as reações de policondensação são iniciadas e continuadas na fase em fusão em uma zona de pré-polimerização e acabadas na fase em fusão em uma zona de acabamento, depois da qual a massa fundida é solidificada para formar um produto da fase em fusão do polímero de poliéster, geralmente na forma de lascas, grânulos, ou qualquer

outro modelo. Cada zona pode compreender uma série de um ou mais vasos de reação distintos operando em condições diferentes, ou as zonas podem ser combinadas dentro de um vaso de reação usando um ou mais sub-estágios operando em condições diferentes em um único reator. Isto é, o estágio do pré-polímero pode envolver o uso de um ou mais reatores operados continuamente, um ou mais reatores de batelada, ou mesmo uma ou mais etapas da reação ou sub-estágios realizados em um único vaso do reator. O tempo de residência da massa fundida na zona de acabamento relativo ao tempo de residência da massa fundida na zona de pré-polimerização não é limitado. Por exemplo, em alguns projetos de reatores, a zona de polimerização representa a primeira metade da policondensação em termos de tempo de reação, enquanto a zona de acabamento representa a segunda metade da policondensação. Outros projetos de reatores podem ajustar o tempo de residência entre a zona de acabamento para a zona de polimerização com uma relação de cerca de 1.5:1 ou superior. Uma distinção comum entre a zona de polimerização e a zona de acabamento em vários projetos é que a última zona freqüentemente opera com temperaturas superiores e/ou pressão inferior às condições operacionais na zona de polimerização. Geralmente, cada das zonas de pré-polimerização e de acabamento compreendem uma ou uma série de mais do que um vaso de reação, e os reatores para pré-polimerização e acabamento estão em seqüência em uma série como parte de um processo contínuo para a fabricação do polímero de poliéster.

Em uma realização, a temperatura aplicada à massa fundida de polímero ou a massa fundida de polímero em pelo menos uma porção da zona de policondensação é maior do que 280° C e até cerca de 290° C. Em outra realização, as temperaturas na zona de acabamento são, contrário à prática convencional, inferiores a 280° C a fim de evitar o rápido aumento na taxa de formação de precursor de AA. A pressão na zona de acabamento pode estar dentro de faixa de cerca de 0,2 a 20 mm Hg, ou 0,2 a 10 mm HG, ou 0,2 a 2

mm HG.

A adição de compostos de alumínio e compostos de metal alcalino terroso ou compostos alcalinos para a reação da fase em fusão pode prosseguir em uma variedade de formas. Amplamente falando, o composto de alumínio e composto de metal alcalino terroso ou compostos alcalinos podem ser adicionados em combinação como uma corrente unitária ou como correntes separadas. os compostos de metal alcalino terrosos ou compostos alcalinos e os compostos de alumínio podem ser combinados juntos dentro de uma solução ou dentro de uma dispersão ou uma pasta fluida com um solvente tal como etileno glicol e adicionada como uma corrente unitária.

Quando os compostos de alumínio e compostos de metal alcalino terroso ou compostos alcalinos são misturados e aquecidos à cerca de 125° C e uma purga de nitrogênio adequada varre os vapores da superfície da mistura e para fora do tanque de misturação, as misturas resultantes são freqüentemente quase sem cor. Para a maior parte das combinações, a mistura clareia em algum ponto durante o aquecimento a cerca de 125° C, que dura preferivelmente pelo menos 0,5 hora ou pelo menos 1 hora e não mais do que 4 horas. Dependendo da Li:Al MR, algumas das misturas ficam claras durante o resfriamento a temperaturas ambientes enquanto outras se tornam pastas fluidas ou dispersões. Em um procedimento análogo, o uso de nitrogênio para manter vapores perto da superfície da mistura resulta em uma solução ou uma dispersão ou uma pasta fluida que é mais colorida. Mais cor em uma solução de catalisador, pasta fluida ou dispersão pode levar a mais cor no polímero.

Por essa razão, é também provida uma realização da invenção compreendendo uma mistura de um composto de alumínio e um composto de metal alcalino ou um composto de metal alcalino terroso ou composto alcalino apropriada para catalisar uma reação de policondensação preparada através da combinação de um ou mais compostos de alumínio com um ou mais de compostos de metal alcalino ou metal alcalino terroso ou alcalinos

para formar uma mistura, e opcionalmente aquecer a mistura na presença de um gás de purga, tal como um gás inerte, em seguida opcionalmente permitindo que a mistura esfrie completamente em condições ambientes tal como até 25° C. Se a purga de nitrogênio opcional é empregada, a taxa
5 deveria ser suficiente para remover voláteis que reajam para formar corpos coloridos; conseqüentemente, se uma dada taxa de purga de nitrogênio mantém a solução sem cor, aquela taxa de purga é adequada ou suficiente. Uma taxa de purga de nitrogênio preferida é de 0,5 a 3 scfm (0,014 a 0,085 Nm³/min). A taxa de purga de nitrogênio mais preferida é de 1 a 2 scfm
10 (0,028 a 0,057 Nm³/min). A mistura resultante desejavelmente não mostra uma fase de separação visível permanecendo por uma (1) semana em temperatura ambiente. Para algumas M:Al MR, isto pode se tornar possível empregando solventes tais como compostos de mon-ol éter ou compostos de poliidróxi éter sozinhos ou em combinação com etileno glicol, tais como
15 dietileno glicol, 2-metóxi etanol, éter butílico de etileno glicol, 2-isopropoxietanol, éter monofenílico de etileno glicol, polioxialquilenos poliéter poliol, ou combinações dos mesmos. Outros solventes apropriados que poderão manter o sistema de Al e o de catalisador de metal alcalino terroso ou metal alcalino em solução inclui a combinação de etileno glicol com
20 hidroxíácidos mono-básicos ou dibásicos tendo pelo menos 3 átomos de carbono e um grupo carboxílico e um grupo hidroxila na posição alfa ou beta para cada outra através de um ou dois átomos de carbono, tais como ácido láctico, ácido tartárico, ácido mandélico ou ácido salicílico. Alternativamente, se a composição se precipita enquanto fica a temperatura ambiente, é
25 desejável manter a mistura quente no misturador de catalisador e/ou tanques de alimentação até que seja adicionada a linha de fabricação de poliéster da fase em fusão.

Adicionar o composto de alumínio e composto de metal alcalino terroso ou metal alcalino juntos em solução ou uma dispersão ou uma

pasta fluida como uma corrente unitária provê a conveniência de reduzir o número de pontos de adição.

Os compostos de metal alcalino terroso ou alcalinos podem, se desejado, ser adicionados a zona de esterificação antes, durante, ou depois da conclusão da esterificação, ou entre a zona de esterificação e zona de policondensação, ou a um ponto quando a policondensação começa. Em uma realização, os compostos de metal alcalino terroso ou alcalinos são adicionados antes de 50% da conversão da mistura da reação de esterificação. Em uma realização mais preferida, o metal alcalino terroso ou alcalino é adicionado entre a zona de esterificação e princípio de ou durante a policondensação ou no princípio ou durante a pré-polimerização. Já que o metal alcalino ou metal alcalino terroso ou alcalino opera como parte do sistema de catalisador para policondensação, é desejável adicionar o composto de metal alcalino ou metal alcalino terroso ou alcalino a massa fundida de poliéster mais cedo na reação da policondensação para prover o benefício de um tempo de reação mais curto ou um acúmulo de peso molecular superior. Como previamente especificado, é preferível que o composto de alumínio e os compostos de metal alcalino ou metal alcalino terroso ou alcalinos sejam adicionados no fim juntos, por exemplo, ambos depois de 90% de esterificação e antes que o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida alcance 0,2 dL/g, ou 0,1 dL/g, ou antes de um aumento de 0,1 dL/g depois de sair do último reator de esterificação, ou antes de entrar no primeiro vaso de reação de policondensação, e é mais preferível que o composto de alumínio e compostos de metal alcalino ou metal alcalino terroso ou alcalinos sejam aquecidos juntos antes da introdução dentro da linha de fabricação do poliéster na fase em fusão.

No processo da invenção, a massa fundida de poliéster é formada pela policondensação da mistura de oligômero na presença de um composto de alumínio. Um composto de alumínio pode ser adicionado mais

tarde para a zona de esterificação, para a mistura de oligômero saindo da zona de esterificação, ou no início da policondensação, ou para a massa fundida de poliéster durante a policondensação, e preferivelmente como notado acima depois de pelo menos cerca de 75% de conversão na zona de esterificação.

- 5 Entretanto, já que o alumínio opera como parte do sistema de catalisador para policondensação, é desejável adicionar o alumínio à massa fundida de poliéster mais cedo na reação de policondensação para prover o benefício de um tempo de reação mais curto ou um acúmulo de peso molecular superior. Um composto de alumínio é adicionado preferivelmente quando o percentual
- 10 da conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 75%, mais preferivelmente quando o % de conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 85%, e mais preferivelmente quando o percentual de conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 93%.

- Em uma realização preferida, um composto de alumínio é
- 15 adicionado à mistura de oligômero durante ou depois da conclusão da esterificação ou para a massa fundida de poliéster não mais tarde do que quando o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida alcance 0,3 dL/g, ou não mais tarde do que quando o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida alcance 0,2 dL/g, e mais preferivelmente para a mistura de oligômero
- 20 saindo da zona de esterificação ou antes de começar ou no início da policondensação.

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

- a) a massa fundida de poliéster alcança um valor de

viscosidade intrínseca de pelo menos 0,50 dL/g ou

b) o vácuo aplicado à massa fundida de poliéster, se presente, é liberado, pelo menos parcialmente, ou

5 c) se a massa fundida de poliéster está presente no processo de polimerização da fase em fusão, adicionar o composto de fósforo dentro de um reator final para fabricar o polímero de poliéster perto de seu ponto de descarga, ou entre o reator final e antes do cortador para cortar a massa fundida de poliéster, ou

10 d) se a massa fundida de poliéster está presente no processo de polimerização da fase em fusão, seguindo pelo menos 85% do tempo para policondensar a massa fundida de poliéster; ou

e) o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida de poliéster está dentro +/- de 0,15 dL/g do valor de viscosidade intrínseca obtido durante a solidificação; ou

15 f) a um ponto dentro de 30 minutos ou menos, ou 20 minutos ou menos da solidificação da massa fundida de poliéster.

Em uma realização, o desativador é adicionado a massa fundida de poliéster depois que a massa fundida de poliéster obtém um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,50 dL/g, ou pelo menos 0,55 dL/g, 20 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 saindo da fabricação da fase em fusão tem um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g, ou 25 pelo menos 0,72 dL/g, pelo menos 0,76 dL/g.

Em outra realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster durante ou depois de liberar o vácuo da massa fundida de poliéster passando por reações de policondensação, ou depois de levar a pressão em uma zona de policondensação ou reator para um nível inferior de

no máximo 10 mm Hg ou menos, ou preferivelmente para um nível inferior de no máximo 3 mm Hg ou menos para um nível de 300 mm Hg ou maior, ou 450 mm Hg ou maior, ou 600 mm Hg ou maior, ou para pressão atmosférica ou maior, e preferivelmente antes que a massa fundida de poliéster seja solidificada.

Em outra realização, o desativador é adicionado em uma localização perto ou na extremidade de um reator final ou entre o reator final e antes do cortador. Por exemplo, o desativador é adicionado para o último reator de policondensação em uma localização próxima a saída do último reator de policondensação, ou para um tubo conectando diretamente ou indiretamente o último reator de policondensação e uma bomba de engrenagem ou extrusora provendo a força motiva para dirigir a massa fundida através da placa de molde para ser cortada em que o referido tubo é dirigido de volta a ou próximo à saída ou ao fundo do último reator de policondensação, ou para uma entrada do tubo para o último reator de policondensação que é próxima a sua saída. Por próximo da saída do último reator de policondensação, queremos dizer que a localização da adição é dentro dos últimos 25% ou menos do referido reator ou dentro dos últimos 15% ou menos do referido reator ou preferivelmente nos últimos 10% ou menos do referido reator. O percentual pode ser por comprimento ou altura ou volume do último reator de policondensação. Preferivelmente o percentual é por comprimento ou altura. Os últimos percentuais de comprimentos, alturas ou volumes são medidos partindo da saída do último reator de policondensação.

Em ainda outra realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster seguinte apelo menos 85%, ou pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, ou pelo menos 98%, ou cerca de 100% do tempo médio de policondensação. O tempo médio de policondensação é a medida do tempo médio decorrido entre quando uma dada porção da massa fundida entra no

início da zona de policondensação para quando uma dada porção da massa fundida alcança a saída da massa fundida de poliéster do último reator de policondensação. O tempo médio de policondensação ou tempo médio de residência na zona de policondensação pode ser medido através dos estudos dos traçadores ou modelagem. Em mais uma realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster quando o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida de poliéster está dentro de 0,15 dL/g, ou dentro de 0,10 dL/g, ou dentro de 0,05 dL/g, ou dentro de 0,030 dL/g, ou dentro de 0,02 dL/g do valor de viscosidade intrínseca obtido durante a solidificação. Por exemplo, a massa fundida de poliéster poderia ter um valor de viscosidade intrínseca que é 0,10 dL/g abaixo do valor de viscosidade intrínseca obtido durante a solidificação, ou ela poderia ter um valor de viscosidade intrínseca que é 0,10 dL/g acima do valor de viscosidade intrínseca obtido durante a solidificação.

Em ainda outra realização, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster em um ponto dentro de 30 minutos ou menos, dentro de 20 minutos ou menos, dentro de 10 minutos ou menos, ou 5 minutos ou menos, ou 3 minutos ou menos da solidificação da massa fundida de poliéster. A solidificação da massa fundida de poliéster tipicamente ocorre quando a massa fundida é forçada através da placa de molde dentro de um banho de água e cortada em grânulos, ou num processo de moldagem em fusão quando a massa fundida é moldada por injeção em artigos moldados. Num sentido mais amplo, a solidificação ocorre quando a temperatura da massa fundida de polímero é resfriada abaixo da temperatura de fusão cristalina do polímero.

Em ainda uma realização mais preferida, cada das realizações identificadas aqui ocorrem individualmente ou em combinação em um processo de fabricação contínuo aonde a produção do processo da fase em fusão é pelo menos 1 tonelada métrica dia, ou pelo menos 50 toneladas métricas dia, ou pelo menos 100 toneladas métricas dia, ou pelo menos 200

toneladas métricas dia, ou pelo menos 300 toneladas métricas dia, ou pelo menos 400 toneladas métricas dia, ou pelo menos 500 toneladas métricas dia, de polímero de poliéster em uma operação em estado constante.

O tempo de reação da massa fundida a partir de um valor de viscosidade intrínseca 0,40 dL/g através de e até um valor de viscosidade intrínseca na faixa de pelo menos 0,68 dL/g a 0,94 dL/g é preferivelmente 240 minutos ou menos, 210 minutos ou menos, 180 minutos ou menos, 150 minutos ou menos, 120 minutos ou menos, ou 90 minutos ou menos, ou 50 minutos ou menos. Durante os tempos especificados, o vácuo aplicado é preferivelmente entre 0.5 e 1.0 mm Hg, a temperatura é preferivelmente de entre 275° C a 285° C. O alvo do valor de viscosidade intrínseca é preferivelmente entre 0,82 e 0,92 dL/g antes da desativação/estabilização.

Estabilizar ou desativar o catalisador por último ou perto do fim do processo da fase em fusão pode resultar em partículas de poliéster que, na ausência de removedores de AA, geram menos AA durante o processamento subsequente da fusão do que as partículas gerariam se o estabilizador ou desativador não tivesse sido adicionado. Com a última adição de um composto de fósforo, os sistemas com catalisadores de alumínio, metal alcalino e/ou metal alcalino terroso e/ou alcalino podem produzir partículas de polímero de poliéster com taxas de geração de AA inferiores as dos polímeros de poliéster feitos sem a presença de um desativador de catalisador ou poliésteres feitos com catalisadores com antimônio convencionais que são ou não são similarmente desativados por último com um composto de fósforo. Partes moldadas, tais como pré-formas, podem ter níveis inferiores de acetaldeído livre quando feitas a partir de polímeros de poliéster catalisados por sistemas com alumínio, metal alcalino e/ou metal alcalino terroso e/ou alcalino e com um composto de fósforo adicionado por último do que quando feito a partir de polímeros de poliéster catalisados pelo mesmo sistema mas sem a última adição de um composto de fósforo ou quando feitas a partir de

polímeros de poliéster catalisados por um catalisador com antimônio convencional que é ou não similarmente desativado por último com um composto de fósforo. A P:M MR usada com os sistemas de catalisador com alumínio e metal alcalino e/ou metal alcalino terroso e/ou alcalino afetam o

5 nível de geração de acetaldeído nas partículas e o nível de acetaldeído nas partes moldadas. Com a última adição de um composto de fósforo para a massa fundida de poliéster catalisada com sistema com alumínio e metal alcalino e/ou metal alcalino terroso e/ou alcalino, é possível obter agora

10 partículas de polímero de poliéster tendo níveis baixos de acetaldeído livre e uma taxa de geração de AA baixa o suficiente para uso em aplicações de garrafas de água sem a necessidade de adicionar removedores de AA ou outros aditivos redutores de AA.

Uma vez que o peso molecular do polímero é acumulado até o grau desejado, ele é descarregado do reator de policondensação final, nesse

15 caso um finalizador, para ser granulado. Uma bomba de engrenagem pode ser utilizada para facilitar afunilar uma quantidade de material em bruto de polímero através de um tubo para sair do vaso de acabamento. Antes de cortar o polímero em massa, e em outro aspecto, antes de sair do reator final da fase em fusão, pode ser desejável combinar o material em bruto de polímero na

20 fase em fusão com uma segunda corrente que é um líquido (que inclui uma corrente de massa fundida, dispersões, emulsões, líquidos homogêneos, e pastas fluidas heterogêneas). A segunda corrente pode ser introduzida no processo da fase em fusão em qualquer estágio antes da solidificação, mas preferivelmente entre o cortador e a entrada dentro do reator final de material

25 em bruto de polímero (tal como um finalizador). A segunda corrente pode ser introduzida depois da última metade do tempo de residência dentro do reator final e antes do cortador.

A maneira com que a segunda corrente de líquido é introduzida e a fonte da segunda corrente de líquido não é limitada. Por

exemplo, pode ser desejável tratar e adicionalmente processar uma porção de uma corrente de escoamento. Uma vez tratada, a porção tratada da corrente de escoamento pode ser circulada de volta para o tanque de acabamento. Em outro exemplo, pode ser desejável introduzir a corrente de escoamento (segunda corrente de líquido) dentro do finalizador através de uma extrusora ou por meio de uma bomba a partir de uma fonte independente de ou outra que não o material em bruto de polímero produzido no processo da fase em fusão.

Em uma realização, o desativador de catalisador pode ser adicionado dentro da corrente de escoamento, tirado da corrente saindo do reator final de policondensação e re-circulado de volta para dentro do reator final ou em um ponto antes da corrente de escoamento ser tirada da corrente da fase em fusão saindo do reator final. Além disso, outros compostos inibidores de UV, colorantes, aditivos para reaquecimento, ou outros aditivos podem ser adicionados dentro da corrente de escoamento dependendo da conveniência para as exigências de uso do polímero em sua aplicação final. Qualquer um ou uma mistura destes aditivos pode estar contido na segunda corrente de líquido.

Os aditivos incluindo o desativador de catalisador podem ser adicionados para a corrente de material em bruto de polímero fundido através da corrente de escoamento ou podem ser introduzidos a partir de uma fonte nova como descrito acima. Adicionalmente ou alternativamente, um aditivo sólido pode ser adicionado a partir de um vaso de fornecimento de aditivo sólido para a corrente de escoamento. Equipamento de processamento adicional, tal como uma extrusora, pode ser empregada para facilitar a mistura do aditivo sólido dentro da corrente de escoamento. A extrusora pode também servir para prover uma quantidade adicional da mistura para a corrente de escoamento. A extrusora pode estar em linha com a corrente de escoamento, ou pode cruzar dentro da corrente de escoamento. Uma ou mais

bombas de engrenagem opcionais podem também ser empregadas para prover força motriz a corrente de escoamento já que ela é enriquecida com um ou mais aditivos. Opcionalmente, um ou mais misturadores estáticos em linha com a linha da corrente de escoamento podem ser empregados para processar a corrente de escoamento para prover um grau adicional de misturação como desejado. Conseqüentemente, uma porção tratada ou corrente de escoamento de polímero enriquecida com aditivo pode ser gerada e retornada ao tanque de acabamento para re-introdução dentro do fluxo de material em bruto de polímero.

Se desejado, o segundo aditivo puro, ou corrente contendo desativador de catalisador pode ser retornado para o tanque de acabamento e distribuído dali de qualquer maneira apropriada. Em uma realização, a segunda corrente pode ser distribuída dentro do finalizador ou vaso de policondensação final através de uma placa de distribuição. A placa pode ter um desenho circular com uma entrada para receber a segunda corrente e fluir através de uma pluralidade de canais através dos quais a segunda corrente é distribuída e sai no fundo da placa através de canais de saída.

A placa de distribuição pode compreender uma primeira placa tendo uma superfície interna e uma superfície externa, a superfície externa tendo uma abertura para receber o segundo material, a superfície interna tendo uma pluralidade de canais dispostos na mesma, em que pelo menos um dos canais da primeira placa está em comunicação com a abertura, e uma segunda placa conectada a primeira placa, a segunda placa tendo uma superfície interna e uma superfície externa, a superfície interna da segunda placa tendo uma pluralidade de canais dispostos na mesma, em que pelo menos um da pluralidade de canais da segunda placa são alinhados com a referida pluralidade de canais da primeira placa para formar canais anexos em comunicação com a abertura. Desejavelmente, pelo menos um da pluralidade de canais da referida segunda placa tem orifícios de saída, em que as saídas se

estendem por pelo menos um dos canais da segunda placa para a superfície exterior da segunda placa.

Com a última adição do composto de fósforo para a massa fundida de poliéster catalisada com um sistema de alumínio e metal alcalino e/ou metal alcalino terroso e/ou alcalino, é agora possível para moldar partículas de polímero de poliéster em um artigo, tal como uma pré-forma, tendo níveis de AA livre baixos o suficiente para uso em aplicações de garrafa de água sem a necessidade de adicionar removedores de AA ou outros aditivos redutores de AA. Além disso, este tipo de partículas de polímero tendo ambos níveis baixos de AA livre e taxas de geração de acetaldeído baixas sem a presença de um aditivo redutor de AA pode ser obtida com um nível de viscosidade intrínseca alto (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 0,82 dL/g, ou pelo menos 0,84 dL/g) na fase em fusão sem a necessidade de polimerizar o polímero no estado sólido. Além disso, já que este tipo de partículas de poliéster tem uma taxa de geração de AA baixa o suficiente para uso em aplicações de garrafa de água sem a necessidade de adicionar removedores de AA e podem ser obtidas com um valor de viscosidade intrínseca alto, este tipo de partículas de poliéster é apropriado para aplicações de duplo-uso: ela tem a taxa de geração de acetaldeído baixa exigida para algumas garrafas de água e o valor de viscosidade intrínseca alto exigido para garrafas de CSD; conseqüentemente, um tipo de partícula pode ser usado para ambas aplicações. Enquanto o tratamento de extração de AA para diminuir o AA livre abaixo de 2 ppm antes de começar o processo de moldagem por injeção pode ser necessário, este processo de extração de AA poderia ser resumido quando comparado com aquele para PET catalisado com Sb com um composto de fósforo adicionado por último.

A necessidade para e extensão do processo de extração de AA

depende da quantidade de resíduo de AA presente nas partículas de polímero de poliéster depois da fabricação da fase em fusão e das especificações do cliente para resíduos de AA nas partículas, que pode variar dependendo da aplicação. A quantidade de resíduo de AA presente nas partículas de polímero de poliéster depois da fabricação da fase em fusão é desejavelmente reduzida a um nível de 5 ppm ou menos, ou 4 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos, ou 2 ppm ou menos, ou 1 ppm ou menos.

Já que a temperatura da policondensação tem uma influência maior no tempo de estágio do finalizador ou taxa de produção e uma influência relativamente menor na taxa de geração de AA, é possível diminuir significativamente os tempos do finalizador ou aumentar as taxas de produção através de aumentos modestos na temperatura de 2° C e, com a última adição de um composto de fósforo, minimizar o impacto nas taxas de geração de AA ou pré-forma de AA. Com as mesmas temperaturas, muitas combinações deste sistema de catalisador são mais ativas do que catalisadores com antimônio, isto é, levam menos tempo para alcançar o mesmo valor de viscosidade intrínseca. Com a combinação de temperaturas para policondensação superiores e atividades catalíticas inerentes superiores, tempos mais curtos no finalizador ou taxas de produção mais rápidas relativas a catalisadores com Sb são prováveis. Especialmente com níveis de Al superiores e/ou níveis de metal alcalino terroso ou metal alcalino ou alcalino superiores, a última adição de um composto de fósforo para a massa fundida de poliéster diminui significativamente a turvação do particulado no polímero, resultando em um artigo moldado com melhor limpidez. Já que níveis superiores de Al e/ou níveis superiores de metal alcalino terroso ou metal alcalino ou alcalinos no PET aumentam as taxas de produção, a última adição de um composto de fósforo facilita a maximização das taxas de produção enquanto minimiza a turvação.

Polímeros cristalizados que são catalisados com sistemas com

alumínio/metal alcalino terroso ou metal alcalino tendem a ser mais claros ou ter valores da cor L^* superiores com relação aos polímeros cristalizados por sistemas com antimônio sob as mesmas condições de polimerização. Além disso, a última adição de um composto de fósforo para fusões de poliéster catalisadas por sistemas com alumínio/metal alcalino terroso ou metal alcalino produz polímeros que quando cristalizados tem igualmente valores da cor L^* superiores ou brilho superior com relação ao caso sem fósforo, que pode ter relativamente um valor de viscosidade intrínseca superior. Por exemplo, os polímeros de poliéster cristalizados obtidos pelo processo da invenção têm um L^* de pelo menos 55, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70.

O PET feito exclusivamente na fase em fusão usando um sistema de catalisador com alumínio/metal alcalino terroso ou alcalino com a adição de um composto de fósforo perto do fim do processo da fase em fusão pode ter uma pré-forma de AA baixa o suficiente ou uma taxa de geração de AA durante a fusão para aplicações em garrafas, enquanto também exhibe tempos no finalizador diminuídos ou taxas de produção aumentadas, taxas de cristalização inferiores a partir da fusão, turvação inferior e um amarelamento similar ou melhorado e/ou brilho depois da tonificação, com relação ao PET feito exclusivamente na fase em fusão usando um catalisador Sb convencional. Cristalização inferior a partir da fusão significa que menos aquecimento é necessário na porção da extrusora do processo de moldagem por injeção para moldar pré-formas claras; por essa razão, o tempo de resfriamento é mais curto e conseqüentemente, o tempo de ciclo de moldagem por injeção é diminuído, isto é, mais, pré-formas de garrafas claras podem ser feitas por unidade de tempo. O atributo de uma pré-forma com acetaldeído baixo ou taxa de geração de acetaldeído baixa quando da fusão das partículas de poliéster provê um único polímero com capacidades para duplo uso, isto é, um único polímero pode ser usado em ambas, as aplicações para refrigerantes

carbonatados e as aplicações para garrafa de água. Além de taxas de cristalização inferiores e de tempos com ciclos concomitantes mais curtos, e o uso de uma resina de polímero para ambos, mercados de água e CSD, existe a vantagem adicional de evitar a despesa com o uso de um aditivo para reagir com o AA livre, tal como um removedor de AA.

Deve ser entendido que as condições do processo da fase em fusão e configurações do reator descritas acima são ilustrações de um processo da fase em fusão, e que a invenção não está limitada a este processo ilustrativo. Por exemplo, enquanto referências têm sido feitas a uma variedade de condições operacionais com certos valores discretos de valor de viscosidade intrínseca, condições diferentes do processo podem se implementadas dentro ou fora dos valores de viscosidade intrínseca especificados, ou as condições operacionais especificadas podem ser aplicadas com pontos de valor de viscosidade intrínseca na massa fundida outros que não os especificados. Além disso, o versado pode ajustar as condições do processo com base no tempo de reação em vez de medir ou prever o valor de viscosidade intrínseca da massa fundida. O processo também não é limitado ao uso de reatores com tanque em séries ou paralelo ou ao uso de diferentes vasos para cada zona. Nem é necessário separar a reação de policondensação dentro de uma zona de pré-polímero ou uma zona de acabamento porque a reação de policondensação pode acontecer em um reator para policondensação com variações nas condições operacionais durante um tempo ou em vários reatores em série, tanto num processo de batelada, semi-batelada ou contínuo.

Uma vez que o valor de viscosidade intrínseca desejado é obtido, o polímero de poliéster fundido nos reatores da fase em fusão é descarregado como um produto da fase em fusão e solidificado sem a adição de um removedor de acetaldeído à massa fundida de polímero. Evitar a adição de removedores de acetaldeído é desejável porque removedores de

acetaldeído são caros e podem ser responsáveis pelo aumento do amarelamento ou cor b^* do polímero de poliéster ou diminuição da sua cor L^* depois do amarelamento aumentado, especialmente quando o produto da reação de AA e o removedor são amarelos. A adição de removedores de acetaldeído pode também ser responsável pelo aumento da quantidade de manchas pretas no polímero de poliéster. Se o removedor de AA tem estabilidade térmica ou emissões volatilizadas, a efetividade de uma dada quantidade de remover com AA reduzido pode sofrer quando o removedor é adicionado no finalizador na zona de policondensação aonde são aplicados alto aquecimento e alto vácuo. A efetividade de uma dada quantidade de remover com AA reduzido em pré-formas pode sofrer quando o removedor é adicionado na fabricação da fase em fusão já que uma porção significativa de removedor pode ser usada para reagir com resíduo de AA no processo de fabricação, especialmente depois do finalizador quando o vácuo foi liberado e antes de solidificação em partículas. Uma quantidade grande de removedor poderia ser adicionada; entretanto, isto ainda aumentaria os custos.

Um removedor de acetaldeído é um composto ou polímero que reage através de forças físicas ou através de reações químicas com acetaldeído para aglutinar acetaldeído e evitar a sua liberação a partir do polímero de poliéster. Mais do que prevenir a formação de precursores de acetaldeído ou as reações subseqüentes de precursores para formar AA, os removedores operam aglutinando resíduo de acetaldeído ou acetaldeído livre que já está formado.

Removedores de acetaldeído são conhecidos dos versados na arte. Exemplos incluem poliamidas tais como as descritas em U.S. Pat. Nos. U.S.5.266.413, U.S. 5.258.233 e U.S. 4.8837.115; poliesteramidas tais como as descritas no pedido U.S. Ser. No. 595.460. preenchido 5, Feb. 1996; náilon-6 e outras poliamidas alifáticas tais como as descritas no Pedido de Patente Japonês Sho 62-182065 (1987); ácido etilenodiaminatetraacético

(U.S. Pat. No. 4.357.461), polióis alcoxilados (U.S. Pat. No. 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil) sulfona (U.S. Pat. No. 4.330.661), compostos de zeólito (U.S. Pat. No. 5.104.965), ácido 5-hidroxiisofáltico (U.S. Pat. No. 4.093.593), dióxido de carbono super crítico (U.S. Pat. No. 5.049.647 e U.S. Pat. No. 4.764.323) e catalisadores de ácido protônico (U.S. Pat. No. 4.447.595 e U.S. Pat. No. 4.424.337), e os removedores de acetaldeído mais conhecidos são homo e copoliamidas tais como poli(caprolactama), poli(hexametileno- adipamida), poli(m-xilileno-adipamida), e qualquer outro composto ou polímero tendo um grupo metileno ativo.

10 O produto da fase em fusão é processado para uma forma desejada, tal como partículas amorfas; entretanto, grânulos cristalizados são preferidos. A forma das partículas do polímero de poliéster não é limitada, e pode incluir partículas distintas com formas regulares ou irregulares sem limitação em suas dimensões, incluindo estrelas, esferas, esferóides, 15 globoides, grânulos com forma cilíndrica, grânulos convencionais, pastilhas, e qualquer outra forma, mas partículas são distinguidas de uma folha, filme, pré-formas, fios ou fibras.

O peso médio numérico (não deve ser confundido com peso molecular médio numérico) de partículas não é particularmente limitado. 20 Desejavelmente, as partículas têm um peso médio numérico de pelo menos 0,10 g por 100 partículas, mais preferivelmente maior do que 1,0 g por 100 partículas, e até cerca de 100 g por 100 partículas.

O método para solidificar o polímero de poliéster do processo da fase em fusão não é limitado. Por exemplo, o polímero de poliéster fundido do processo da fase em fusão pode ser dirigido para um molde, ou ser 25 simplesmente cortado, ou ambos, dirigido para um molde seguido pelo corte do polímero fundido. Uma bomba de engrenagem pode ser usada como força motriz para dirigir o polímero de poliéster fundido através do molde. Em vez de usar uma bomba de engrenagem, o polímero de poliéster fundido pode ser

alimentado dentro de uma extrusora com parafuso único ou duplo e extrusado através de um molde, opcionalmente a uma temperatura de 190° C ou mais no bocal do extrusora. Uma vez que esteja no molde, o polímero de poliéster pode ser estirado em cordões, contatado com um fluido resfriado, e cortado em grânulos, ou o polímero pode ser granulado na cabeça do molde, opcionalmente submerso. A massa fundida do polímero de poliéster é opcionalmente filtrada para remover particulados acima de um tamanho designado antes de ser cortado. Qualquer granulação quente convencional ou método de cortar em cubos e aparelhos podem ser usados, incluindo mas não limitado à corte em cubos, granulação dos fios e granulação de fios (transporte forçado), formadores de pastilhas, granuladores com anel de água, granuladores com face quente, granuladores submersos e granuladores centrifugados.

O polímero de poliéster é um que seja cristalizável. O método e aparelhos usados para cristalizar o polímero de poliéster não são limitados, e incluem cristalização térmica em um gás ou líquido. A cristalização pode ocorrer em um vaso mecanicamente agitado; um leito fluidizado; um leito agitado pelo movimento de fluido; um tubo ou vaso não agitado; cristalizado em um meio líquido acima do T_g do polímero de poliéster; preferivelmente de 140° C a 190° C; ou qualquer outro meio conhecido na arte. O polímero pode também ser cristalizado sob esforço. O polímero pode também ser alimentado para um cristalizador com a temperatura do polímero abaixo do seu T_g (a partir do vidro), ou ele pode ser alimentado para um cristalizador com a temperatura do polímero acima do seu T_g . Por exemplo, o polímero fundido do reator de polimerização da fase em fusão pode ser alimentado através de uma placa de molde e cortado submerso, e então imediatamente alimentado para um reator de cristalização térmica submerso onde o polímero é cristalizado embaixo d'água. Alternativamente, o polímero fundido pode ser cortado, deixado para resfriar até abaixo do seu T_g , e então ser alimentado

para um aparelho de cristalização térmico submerso ou qualquer outro aparelho de cristalização apropriado. Ou, o polímero fundido pode ser cortado de qualquer maneira convencional, deixado resfriar até abaixo de seu T_g , ser opcionalmente armazenado, e então cristalizado.

5 Uma técnica preferida de solidificação integra o corte com a cristalização não permitindo que a energia de aquecimento concedida ao polímero na fabricação da fase em fusão caia abaixo do T_g antes que o polímero seja ambos, cortado e cristalizado. Em uma técnica de solidificação integrada, o polímero de poliéster fundido é dirigido para um molde, cortado
10 na placa de molde embaixo d'água em temperatura alta e maior do que a pressão atmosférica, removido do cortador pela água quente e através de uma série de tubos para prover tempo de residência para cristalizar termicamente as partículas na água líquida quente em uma temperatura maior do que o T_g do polímero e preferivelmente a cerca de 130° a 180° C, depois do que a água
15 é separada das partículas cristalizadas e as partículas são secas. Em outra técnica de solidificação integrada, o polímero de poliéster fundido é cortado embaixo d'água, as partículas são imediatamente separadas da água líquida depois do corte, as partículas são secas, e enquanto as partículas ainda estão quentes e antes que a temperatura das partículas caia abaixo do T_g do
20 polímero e desejavelmente enquanto a temperatura das partículas está acima de 140° C, as partículas são dirigidas do secador para uma superfície ou vaso que permite que as partículas formem um leito movente com uma altura de leito suficiente para permitir que o calor latente dentro das partículas cristalice as partículas sem a aplicação externa de um meio de aquecimento ou meios de
25 pressurização. Tal superfície ou vaso é desejavelmente pelo menos um transporte vibratório parcialmente encerrado, tal como está disponível No Brookman Kreyenborg GmbH.

O grau de cristalinidade é opcionalmente pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, ou pelo menos 40%. Os produtos da fase em fusão são

preferivelmente substancialmente livres de resíduos catalisadores de titânio, e em um processo de esterificação direta, são preferivelmente preparados através da adição de um catalisador para policondensação na fase em fusão consistindo somente de ou formado somente por composto (s) contendo

5 alumínio e composto (s) contendo um metal alcalino ou um metal alcalino terroso. Aditivos de re-aquecimento não catalítico com base em titânio podem ser incluídos. Conseqüentemente, polímeros de poliéster feitos na fase em fusão tendo uma taxa de geração de acetaldeído baixa ou aceitável podem ser isolados e providos para um conversor sem a necessidade de aumentar o seu

10 peso molecular no estado sólido. Ao fazer um produto com um valor de viscosidade intrínseca alto na fase em fusão, a etapa do estado sólido pode ser completamente evitada. O estado sólido é comumente usado para aumentar o peso molecular (e o valor de viscosidade intrínseca) dos grânulos no estado sólido, comumente por pelo menos 0,05 unidades de valor de viscosidade

15 intrínseca, e mais tipicamente de 0,1 a 0,5 unidades de valor de viscosidade intrínseca.

Além do que, certos agentes que colorem o polímero podem ser adicionados à massa fundida. Em uma realização, um tonalizador azulante é adicionado à massa fundida a fim de reduzir o b^* do produto da fase em

20 fusão do polímero de poliéster resultante. Tais agentes azulantes incluem tonalizadores azulantes inorgânico e orgânico. Além do que, tonalizadores vermelhos podem também ser usados para ajustar a cor a^* . Tonalizadores orgânicos, por exemplo, tonalizadores azul e vermelho, tais como aqueles tonalizadores descritos em U.S. Pat. Nos. 5.372.864 e 5.384.377, que são

25 incorporados como referência em sua totalidade, podem ser usados. Os tonalizadores orgânicos podem ser alimentados como uma composição pré-misturada. A composição pré-misturada pode ser uma mistura pura dos compostos azul e vermelho ou a composição pode ser pré-dissolvida ou colocada em suspensão em um dos materiais brutos de poliéster, por exemplo

etileno glicol.

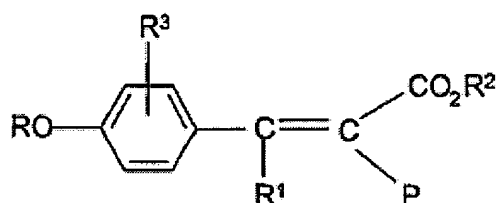
Exemplos de aditivos para re-aquecimento (um aditivo para re-aquecimento é considerado um composto adicionado à massa fundida em contraste para formar um auxílio para re-aquecimento no *situ*) incluem carbono ativado, negro de fumo, metal de antimônio, estanho, nitrido de titânio, titânio, cobre, prata, ouro, paládio, platina, óxido de ferro negro, e similares, assim como, corantes de absorção no quase infravermelho, incluindo, mas não limitados àqueles descritos em U.S.Patente 6.197.851 que é incorporada aqui como referência.

O óxido de ferro, que é preferivelmente preto, é usado numa forma muito finamente dividida, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 200 μm , preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 10,0 μm , e mais preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 5,0 μm . Formas apropriadas de óxido de ferro preto incluem, mas não estão limitadas a magnetita e maguemita. Óxido de ferro vermelho pode também ser usado. Tais óxidos são descritos por exemplo, nas páginas 323-349 do Pigment Handbook, Vol. 1, direitos autorais 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Outros componentes podem ser adicionados à composição da presente invenção para aumentar as propriedades de desempenho do polímero de poliéster. Por exemplo, auxiliadores para cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes da superfície, agentes de desencaixotamento, antioxidantes, agentes de absorção de ultravioleta leves, colorantes, agentes de nucleação, outros auxiliares para aumentar a taxa de re-aquecimento, aditivos para garrafa pegajosos tais como talco, e cargas e similares podem ser incluídos.

As composições da presente invenção opcionalmente podem conter um ou mais compostos de absorção de UV. Um exemplo inclui compostos de absorção de UV que são ligados covalentemente à molécula do poliéster tanto como um comonômero, um grupo lateral, ou um grupo

terminal. Compostos de absorção de UV apropriados são estáveis termicamente em temperaturas de processamento de poliéster, absorvem na faixa de cerca de 320 nm a cerca de 380 nm, e são difíceis de extrair ou não são extraíveis do referido polímero. Os compostos de absorção de UV preferivelmente provêm menos do que 20%, mais preferivelmente menos do que 10%, de transmissão de luz UV tendo um comprimento de onda de 370 nm através da parede da garrafa de 12 mils (305 microns) de espessura. Compostos de absorção de UV reativos quimicamente apropriados incluem compostos de metina substituídos da formula



em que:

R é hidrogênio, alquila, alquila substituída, arila, arila substituída, cicloalquila, cicloalquila substituída ou alquenila, ou uma cadeia polioxialquilenos, tais como polímeros de polioxietileno ou polioxipropileno, cada opcionalmente tendo algumas unidades de oxipropileno ou oxietileno na cadeia do polímero como um bloco ou co-polímero aleatório, a cadeia polioxialquilenos tendo um peso molecular médio numérico na faixa de 500 a 10.000;

R¹ é hidrogênio, ou um grupo tal como alquila, arila ou cicloalquila, grupos os quais todos podem ser substituídos;

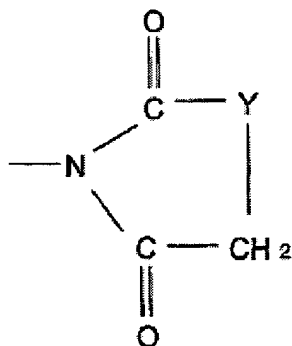
R² é qualquer radical que não interfira com a condensação com o poliéster, tal como hidrogênio, alquila, alquila substituída, alila, cicloalquila ou arila;

R³ é hidrogênio ou de 1-3 substituintes selecionados dentre alquila, alquila substituída, alcóxi, alcóxi substituído e halogeneto, e

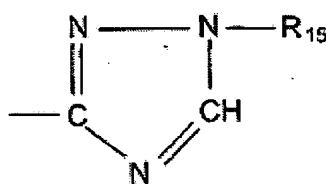
P é ciano, ou um grupo tal como carbamila, arila,

alquilsulfonila, arilsulfonila, heterocíclico, alcanoila, ou aroila, grupos os quais todos podem ser substituídos;

Os compostos metina preferidos são aqueles da formula acima em que: R^2 é hidrogênio, alquila, aralquila, cicloalquila, cianoalquila, alcóxialquila, hidróxialquila ou arila; R é selecionado dentre hidrogênio; cicloalquila; cicloalquila substituída com um ou dois de alquila, alcóxi ou halogeneto; fenila; fenila substituída com 1-3 substituintes selecionados dentre alquila, alcóxi, halogeneto, alcanoilamina, ou ciano; alquenila inferior reta ou ramificada; alquila reta ou ramificada e tal alquila substituída com 1-3 substituintes selecionados dentre os seguintes: halogeneto; ciano; succinimida; glutarimida; ftalimida; ftalimidina; 2-pirrolidona; ciclo-hexila; fenila; fenila substituída com alquila, alcóxi, halogeneto, ciano, ou alquilsulfamoila; vinil-sulfonila; acrilamida; sulfamila; benzoilsulfonicimida; alquilsulfonamida; fenilsulfonamida; alquenilcarbonilamino; grupos da formula



onde Y é -NH-, -N-alquila, -O-, -S-, ou -CH₂O-; -S-R₁₄; SO₂CH₂CH₂SR₁₄; em que R₁₄ é alquila, fenila, fenila substituída com halogeneto, alquila, alcóxi, alcanolamina, ou ciano, piridila, pirimidinila, benzoxazolila, benzimidazolila, benzotiazolila; ou grupos da formula

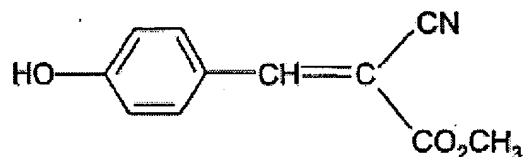


em que R_{15} é selecionado dentre H, arila, alquila, e alquila substituída com halogeneto, fenóxi, arila, -CN, cicloalquila, alquilsulfonila, alquiltio, ou alcóxi; X é -CO-, -COO-, ou -SO₂-, e R_{16} é selecionado dentre alquila e alquila substituída com halogeneto, fenóxi, arila, ciano, cicloalquila, alquilsulfonila, alquiltio, e alcóxi; e quando X é -CO-, R_{16} pode ser também hidrogênio, amina, alquenila, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arila, ou furila; alcóxi; alcóxi substituído com ciano ou alcóxi; fenóxi; ou fenóxi substituído com 1-3 substituintes selecionados dentre alquila, alcóxi, ou substituintes de halogeneto; e

P é ciano, carbamila, N-alquilcarbamila, N-alquil-N-arilcarbamila, N,N-dialquilcarbamila, N,N-alquilarilcarbamila, N-arilcarbamila, N-ciclo-hexil-carbamila, arila, 2-benzoxazolila, 2-benzotiazolila, 2-benzimidazolila, 1,3,4-tiadiazol-2-il, 1,3,4-oxadiazol-2-il, alquilsulfonila, arilsulfonila ou acila.

Em todas as definições acima as porções alquila ou alifáticas divalentes ou porções dos vários grupos contém uma cadeia reta ou ramificada de 1-10 carbonos, preferivelmente de 1-6 carbonos. Compostos de absorção de UV preferidos incluem aqueles onde R e R^1 são hidrogênio, R^3 é hidrogênio ou alcóxi, R^2 é alquila ou uma alquila substituída, e P é ciano.

Nesta realização, uma classe preferida de alquila substituída é alquila substituída por hidróxi. A composição de poliéster mais preferida compreende cerca de 10 a cerca de 700 ppm do resíduo da reação do composto



Estes compostos, seus métodos de fabricação e incorporação dentro de poliésteres são ainda descritos em U.S. Patente 4.617.374, a descrição da qual é incorporada aqui como referência. O composto (s) de absorção de UV pode estar presente em quantidades entre cerca de 1 a cerca

de 5.000 ppm em peso, preferivelmente de cerca de 2 ppm a cerca de 1.500 ppm, e mais preferivelmente entre cerca de 10 e cerca de 500 ppm em peso. Dímeros de compostos de absorção de UV podem também ser usados. Misturas de dois ou mais compostos de absorção de UV podem ser usadas.

5 Além disso, desde que os compostos de absorção de UV são reagidos com ou co-polimerizados dentro da estrutura dorsal do polímero, os polímeros resultantes exibem processabilidade melhorada incluindo perda reduzida do composto de absorção de UV devido ao efeito de deposição e/ou volatilização e assim por diante.

10 As partículas sólidas produzidas no processo da fase em fusão preferivelmente têm uma taxa de geração de acetaldeído, quando medida a 295° C por 5 minutos, de 20 ppm ou menos, ou 18 ppm ou menos, ou 16 ppm ou menos, ou 13 ppm ou menos, ou 11 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos, ou 8 ppm ou menos. O processo da invenção não exige a fusão das partículas

15 à 295° C por 5 minutos para fabricar artigos moldados. Como todas as outras condições de medição especificadas através desta descrição, estas condições de medição não são exigidas por ser parte da característica descrita ou propriedade do polímero ou condição operacional, e são especificadas somente como um modelo ou referência para determinar se um polímero

20 possui ou não possui a característica, indiferente de se ou não o polímero é realmente feito ou processado sob as condições de medição descritas. As condições de 295° C por 5 minutos são aplicadas para CEAST ou plastômetros de extrusão Tinius Olsen, que tem cisalhamento relativamente baixo e não fundem o poliéster quase instantaneamente. Mini injetores tem

25 mais cisalhamento, fundem o poliéster quase instantaneamente, e irão exigir condições mais suaves para produzir cerca do mesmo nível de AA. Por exemplo, com a mesma amostra de poliéster, um mini injetor produz níveis superiores de geração de acetaldeído depois do processamento a 285° C por 5 minutos do que um plastômetro de extrusão CEAST produz depois do

processamento a 295° C por 5 minutos.

Em outra realização, o nível do nível de AA nos artigos, tal como em uma pré-forma (por exemplo pré-forma de 20 oz (0,59 l)), é 11 ppm ou menos, ou 9 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 4 ppm. Com respeito a uma pré-forma de 20 oz. (0,59 l), pré-formas são moldadas com uma temperatura no tambor da máquina de moldagem por injeção de 275° C a 290° C, ou a cerca de 285° C e um tempo de residência na massa fundida de polímero de aproximadamente 2 minutos ou menos

Unicamente com objetivos de testar as pré-formas, a máquina de moldagem por injeção é alinhada antes de coletar as pré-formas para teste, isto é, os primeiros 30 tiros são descartados para uma máquina com oito cavidades. Vinte pré-formas sucessivas são coletadas de um molde de cavidade única a que estiver com AA mais alto no teste resulta historicamente. Das 20 pré-formas, cinco são selecionadas aleatoriamente para ir em uma bolsa, mais cinco são selecionadas aleatoriamente para ir dentro de outra bolsa, e 10 são retidas para serem moídas no futuro e re-testadas, se necessário. A convenção é manter as pré-formas no congelador até que sejam moídas; entretanto, isto não é essencial. Antes de serem moídas, as pré-formas são resfriadas em nitrogênio líquido. Todas as pré-formas são moídas por um ASTM F2013-00. As cinco pré-formas da primeira bolsa são moídas criogenicamente, e duas amostras são retiradas para teste de resíduo de AA ou AA livre. Depois de moídas, as amostras deveriam ser mantidas em um congelador até chegar a hora de testar AA livre. As cinco pré-formas da segunda bolsa são moídas criogenicamente, e duas amostras são retiradas para teste de resíduo de AA ou AA livre. As amostras são testadas por um ASTM F2013-00 e em ordem aleatória. Cada amostra é testada duas vezes.

Em ainda outra realização, o AA livre nas partículas sólidas alimentadas para a zona de processamento de massa fundida é 10 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos.

O AA livre pode ser medido nas partículas sólidas ou pré-formas. O método usado para determinar o nível de AA livre na composição de polímero de poliéster é o método de teste ASTM#F2013-00. Este método de teste é usado para medir o nível de acetaldeído livre nas partículas, pós, 5 pré-formas, garrafas, e qualquer outra forma que a composição de polímero de poliéster possa tomar. Com o propósito de medir resíduo ou acetaldeído livre, a amostra é testada de acordo com o método descrito abaixo.

O procedimento do teste para medir o nível de acetaldeído livre em uma amostra, se uma pré-forma, grânulo, pó, ou outra forma é o 10 método de teste ASTM#F2013-00. Amostras são moídas criogenicamente num moinho Wiley equipado com uma tela com rede de 1,0. O material final moído tem um tamanho de partícula menor do que 800 μm . Uma porção da amostra (0,20 g) é pesada dentro de um frasco de 20 ml com espaço no topo, selada e então aquecida a 150° C por sessenta minutos. Depois de aquecer, o 15 gás acima da amostra selada do polímero de PET é injetado em uma coluna capilar GC. O acetaldeído é separado, e as ppm de acetaldeído presentes na amostra são então calculadas. A quantidade de acetaldeído calculada representa a quantidade de acetaldeído livre ou resíduo presente na amostra.

Para medir a taxa de geração de acetaldeído nas pré-formas, é 20 suficiente usar este Método ASTM#F2013-00 como descrito acima sem submeter as pré-formas a uma história de fusão adicional já que devido estar fabricando uma pré-forma, os grânulos são fundidos em uma extrusora antes da moldagem por injeção. Através da extrusão em fusão ou moldagem por injeção, os precursores de AA na massa fundida de polímero têm a 25 oportunidade de abrigar o acetaldeído.

A taxa de geração de acetaldeído pode ser medida nas partículas sólidas. Entretanto, com o propósito de medir a geração de acetaldeído, a amostra tem que passar por uma segunda história de fusão (onde a fabricação do poliéster na fase em fusão é contada como a primeira

história em fusão) a fim de determinar o nível de acetaldeído gerado. Se a amostra é uma partícula ou pó que não passou por uma etapa de fusão em adição a etapa de policondensação da fase em fusão anterior, a amostra é tratada primeiro de acordo com o procedimento de Preparação de Amostra descrito abaixo, depois do qual a amostra é submetida ao método de teste ASTM#F2013-00 para análise.

Preparação da Amostra: Com o propósito de medir a taxa de geração de acetaldeído, e se a amostra fabricada exclusivamente na fase em fusão não passou por uma história de fusão subsequente a policondensação da fase em fusão, ela é preparada de acordo com este método antes de submeter a amostra ao teste ASTM#F2013-00. Amostras de pó de polímero moído para passar por uma tela de 3 mm são aquecidas em um forno a 115° C a vácuo (25-30 in.Hg) com uma purga de nitrogênio 4 SCFH (0,11 Nm³/h) por pelo menos 48 horas. Embora a secagem durante a noite seria suficiente para remoção da água, que é tudo que é preciso para amostras no estado sólido, este tratamento prolongado no forno também serve para dessorver cerca de 1 ppm ou menos de resíduo de AA presente no pó com IV alto depois da síntese somente da fase em fusão e antes do teste de geração de AA. Se os grânulos não tiverem sido extraídos anteriormente a maior parte de resíduo de AA, (alvo: 1 ppm ou menos), é necessário dessorver resíduo de AA dos grânulos. Os grânulos podem ser moídos para passar por uma peneira de 2 mm antes da remoção de resíduo de AA sob as condições descritas acima. Se a moagem não é feita, levará muito mais tempo e/ou exigirá uma temperatura mais alta para dessorver o resíduo de AA dos grânulos, cerca de 1 ppm ou menos, devido ao tamanho maior da partícula (via de difusão mais longa). Qualquer técnica de desvolatilização de acetaldeído apropriada pode ser empregada nas partículas que reduzem o nível de acetaldeído livre para abaixo de cerca de 1 ppm ou menos, incluindo passar gás inerte quente sobre as partículas por um período de tempo suficiente para reduzir o nível de resíduo de acetaldeído ao

nível desejado. Preferivelmente, a temperatura de desvolatilização de acetaldeído não deveria exceder 165° C, ou mais preferivelmente, não exceder 160° C, ou ainda mais preferivelmente, não exceder 150° C. A amostra é então embalada em um plastômetro de extrusão Tinius Olsen pré-aquecido usando uma haste de aço. O orifício do molde é calibrado de acordo com o ASTM D 1238. Uma quantidade pequena de material é purgado do fundo, que é então tampado. O conjunto de haste de embolo é colocado no topo do tambor. Um peso de 225 G pode ser colocado no topo da haste do embolo para segurar a haste embaixo dentro do tambor. O polímero é mantido a 295° C por 5 minutos. O tampão do orifício é então removido do fundo do tambor. Por meio de um peso grande e pressão do operador, o extrusado é empurrado para fora do tambor dentro de um banho de água gelada. O extrusado é batido até ficar seco, selado em uma bolsa e colocado em um refrigerador até que o teste ASTM#F2013-00 seja realizado.

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

Acetaldeído pode ser gerado em resinas de poliéster com o Fluxo de Massa Fundida Modular Modelo CEAST 7027 ou qualquer instrumento similar a um plastômetro para extrusão; entretanto, o instrumento Ceast 7027 é preferido porque as funções automatizadas deste instrumento reduzem a variabilidade do teste mantendo tempos de contato consistentes para o polímero dentro do tambor de extrusão. Este modelo de instrumento em particular incorpora o acondicionamento automatizado da resina no início

do procedimento do teste. O instrumento é equipado com uma plataforma motorizada que irá empurrar o material para fora do tambor até que o embolo esteja na altura especificada acima do fundo do tambor. A plataforma irá então segurar a haste do embolo no lugar, permitindo que a resina se aqueça e gere acetaldeído. No final do tempo especificado, a plataforma extrusa o restante da resina para fora do tambor enquanto se movimenta em uma velocidade constante. Estas etapas eliminam a possibilidade de variabilidade nos resultados do acondicionamento do material durante a etapa final de extrusão. A variabilidade na carga do polímero é reduzida com o projeto do tambor, mas a carga de polímero não é automatizada.

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

O uso deste método de geração de acetaldeído e testes permitem o peneiramento de resinas de poliéster para geração de acetaldeído sem a necessidade de grandes quantidades de material para avaliação tais como moldagem das pré-formas de garrafas. Uma pequena quantidade de 10 gramas de material pode ser usado neste processo fazendo-o ideal para testes de amostras em laboratório.

Na invenção, é agora possível prover uma alimentação de partículas de polímero de poliéster feitas sem polimerização no estado sólido para uma etapa subsequente de processamento de massa fundida (por exemplo extrusão/moldagem por injeção) tendo ambas, baixos resíduos de acetaldeído e uma taxa de geração de acetaldeído baixa. Vantajosamente, a produção da fase em fusão das partículas de poliéster não tem mais que ser controladas ou

restritas a temperaturas de produção baixas para produzir partículas de polímero de poliéster tendo um nível baixo de resíduo de acetaldeído (< 10 ppm). Em vez disso, uma partícula de polímero de poliéster tendo um nível baixo de resíduo de acetaldeído e uma geração de acetaldeído baixa pode agora ser obtida a partir da produção da fase em fusão do polímero de poliéster com uma produção ou taxa de produção aceitável. Através deste método, um processo resistente de produção na fase em fusão com amplas janelas de processamento é possível em que a adição de um removedor de acetaldeído não é necessária ou desejável, que permite o uso de uma composição com catalisador com alumínio/metalo alcalino ou alcalino terroso, e permite o melhoramento do polímero de poliéster com um valor de viscosidade intrínseca alto. Desativando o catalisador com alumínio/ metal alcalino ou alcalino terroso de forma que a conversão de precursores de acetaldeído não ocorra tão rápido na bomba de transferência subsequente depois que o vácuo tenha sido liberado no processo de fabricação somente da fase em fusão e durante o processamento de massa fundida subsequente, partículas apropriadas para fabricar pré-formas podem ser providas para uma máquina de moldagem por injeção uma vez que o resíduo de acetaldeído tenha sido diminuído, como por meio de extração.

Em uma realização, partículas de poliéster tendo um nível muito baixo de resíduo de acetaldeído (< 3 ppm) são obtidas através da eliminação na policondensação da fase em fusão posterior de resíduo de acetaldeído. Conseqüentemente, uma vez que partículas são obtidas através do processo de produção da fase em fusão, o resíduo de acetaldeído presente nas partículas é ainda reduzido por meios convencionais ou por um meio preferido como descrito acima. A quantidade de resíduo de acetaldeído nas partículas sólidas é reduzida por outras técnicas que não processos de polimerização no estado sólido que são caros e resultam num melhoramento significativo do peso molecular. Desejavelmente, o resíduo de acetaldeído nas

partículas sólidas é reduzido no estado sólido para um nível de 3 ppm ou menos sem aumentar o valor de viscosidade intrínseca das partículas mais do que 0,03 dL/g. Nesta realização mais preferida, as partículas não são re-fundidas e desvolatizadas a fim de reduzir seu nível de acetaldeído, nem são submetidas a técnicas de polimerização no estado sólido que resultam num aumento do valor de viscosidade intrínseca das partículas maior do que 0,03 dL/g. Mais preferivelmente, o nível de resíduo de acetaldeído nas partículas sólidas é reduzido para um nível de 2 ppm ou menos.

Qualquer técnica convencional para reduzir o acetaldeído nas partículas é apropriada, outras que não técnicas de polimerização no estado sólido e preferivelmente outra que não re-fundição/desvolatização. Por exemplo, o procedimento á vácuo descrito previamente como parte da preparação da amostra para o teste de taxa de geração de AA seria apropriado, uma vez que ele fosse modificado para grânulos; entretanto, em uma escala maior, um vaso substituiria o forno.

Outra técnica para reduzir o nível de acetaldeído nas partículas sólidas sem aumentar seu peso molecular além de 0,03 dL/g é referida aqui como extração de acetaldeído. Através deste método, o resíduo de acetaldeído das partículas é reduzido através da introdução das partículas dentro de um vaso para formar um leito de partículas dentro do vaso, e contatando o leito com uma corrente de gás introduzido com uma vazão de gás não excedendo 0,15 SCFM por 453,59 g de partículas por hora, e removendo as partículas acabadas do vaso tendo uma quantidade reduzida de resíduo de acetaldeído.

Em uma operação de extração de gás, um gás tal como ar ou um gás inerte tal como nitrogênio é contatado com as partículas de polímero de poliéster ou numa co-corrente ou contra-corrente, preferivelmente contra-corrente para o fluxo das partículas em um vaso em um processo contínuo ou de batelada, preferivelmente um processo contínuo. A temperatura do gás introduzido dentro do vaso para extração de AA não é particularmente

limitada, e pode estar na faixa da temperatura ambiente a 180° C, mas preferivelmente da temperatura ambiente a 70° C, ou até cerca de 50° C, ou até cerca de 40° C, e mais preferivelmente cerca da temperatura ambiente. A temperatura do gás saindo do vaso de extração irá aproximar-se da temperatura dos grânulos introduzidos dentro do vaso. Portanto, se as partículas são introduzidas a 100° C, a temperatura de saída do gás será de cerca de 100° C +/- 20° C. A temperatura do gás saindo do vaso não deveria exceder a temperatura em que o peso molecular das partículas é aumentado no estado sólido por mais do que 0,03 dL/g. O tempo de residência das partículas depende do nível de partida de resíduo de AA, da temperatura do gás e da relação de massa/gás com as partículas, mas em geral, o tempo de residência está na faixa de 0,5 hora a 20 horas. A composição de gás não é particularmente limitada, e inclui nitrogênio, dióxido de carbono, ou ar ambiente. O gás não precisa ser seco, já que a função do gás não é secar os grânulos mas extrair resíduo de AA dos grânulos. Se desejado, entretanto, o gás pode ser seco.

Enquanto a extração de acetaldeído com gás pode também ocorrer na secadora alimentando a extrusora para fabricar um artigo, é preferido alimentar a secadora com partículas de polímero já tendo 3 ppm ou menos de resíduo de acetaldeído a fim de reduzir o fluxo de gás usado na secadora e/ou melhorar a qualidade dos artigos fabricados a partir da extrusora. Além disso, em um processo de extração de AA, não é exigido gás seco para extrair o AA das partículas, enquanto que em um processo de secagem, uma corrente de ar seco é circulada através das partículas principalmente para reduzir a umidade em ou nas partículas com a vantagem subsequente de também remover AA. Conseqüentemente, em um processo de extração de AA, ar ambiente pode ser e é preferivelmente usado como meio de extração. Já que esta invenção diminui os níveis de resíduo de acetaldeído dramaticamente, particularmente quando uma P:M MR ideal, temperaturas

baixas na policondensação, níveis baixos de alumínio e M:Al MR ideais são usadas, pode ser possível fabricar partículas tendo resíduo baixo de AA, tais como 10 ppm ou menos, 5 ppm ou menos, e para abandonar uma etapa separada de extração de gás ou etapa de polimerização no estado sólido. O resíduo de AA de tais produtos pode ser diminuído para 2 ppm ou menos na secadora alimentando a extrusora para fabricar um artigo. A temperatura da extrusora, o fluxo de gás, tipo dessecativo e tempo de residência irão impactar a eficácia de extração de AA na secadora alimentando a extrusora para fabricar um artigo.

Em uma realização, as partículas tendo um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g e um grau de cristalinidade dentro da faixa de 20% a 55% e tendo um nível de resíduo de acetaldeído de 3 ppm ou mais, ou 10 ppm ou mais, ou 20 ppm ou mais, ou 30 ppm ou mais, ou 40 ppm ou mais são alimentadas para um vaso, preferivelmente através da extremidade superior de um vaso, como partículas quentes (por exemplo, 100° C a 180° C) para aumentar a eficiência de extração de AA e formar um leito de grânulos fluindo por gravidade em direção a extremidade mais baixa do vaso enquanto um fluxo contra-corrente de gás tal como ar ambiente é circulado através do leito, o referido gás introduzido dentro do vaso a uma temperatura na faixa das condições ambientes a 70° C, ou da temperatura ambiente a 40° C, para por meio disso reduzir o nível de resíduo de acetaldeído nas partículas introduzidas dentro do vaso. As partículas são retiradas do vaso dentro de cerca de 0,5 a 20 horas a partir da sua introdução dentro da corrente de contra-corrente de gás. Embora o vaso possa ser pressurizado, ele é preferivelmente não pressurizado, exceto pela pressão criada pelo do fluxo de gás. O vaso é desejavelmente operado a cerca de 0-5 psig (0-35 kPa man.), ou pressão ambiente.

O nível de resíduo de acetaldeído presente em e/ou nas partículas extraídas é preferivelmente 5 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos,

ou 2 ppm ou menos, ou 1,5 ppm ou menos. O nível de resíduo de acetaldeído presente nas partículas alimentadas para o vaso de extração depois de serem obtidas na policondensação da fase em fusão e desativação/estabilização desta invenção é geralmente 3 ppm ou mais, ou 5 ppm ou mais, ou 10 ppm ou mais, 20 ppm ou mais, ou 30 ppm ou mais, ou 40 ppm ou mais. Em outra realização, a diferença nos níveis de resíduo de acetaldeído dos grânulos entrando no vaso de extração e aquelas saindo do vaso é pelo menos 2 ppm, ou pelo menos 4 ppm, ou pelo menos 7 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 20 ppm ou mais, ou 30 ppm ou mais.

O gás pode ser introduzido dentro do vaso por qualquer meio convencional, tal como um soprador, ventiladores, bombas etc. O gás pode fluir co-corrente para ou contra-corrente para ou transversalmente ao fluxo das partículas através do vaso. O fluxo de gás preferido através do leito de partículas é contra-corrente ao fluxo de partículas através do leito. O gás pode ser introduzido em qualquer ponto desejado do vaso efetivo para abaixar o nível de acetaldeído nas partículas saindo do vaso quando comparado com aquelas alimentadas para o vaso. Preferivelmente, o ponto de introdução de gás é na metade inferior da altura do leito no vaso, e mais preferivelmente no $\frac{1}{4}$ inferior da altura do leito. O gás flui através de pelo menos uma porção do leito de partícula, preferivelmente através de pelo menos 50% do volume do leito, mais preferivelmente através de pelo menos 75% do volume do leito de partícula. Qualquer gás é apropriado para uso na invenção, tais como ar, dióxido de carbono, e nitrogênio. Alguns gases são mais preferidos que outros devido à disponibilidade imediata e custo baixo. Por exemplo, o uso de ar em vez de nitrogênio conduziria a melhoramentos significantes no custo operacional. Acreditava-se que o uso de gás de nitrogênio era exigido em operações em que um fluxo de gás quente passava através de um leito de partículas a temperaturas acima de 180° C, tais como em um pré-aquecedor ou estator sólido, desde de que nitrogênio é inerte a reações oxidativas,

resultando na descoloração do grânulo, que de outra maneira ocorreria entre muitos polímeros de poliéster e o oxigênio em ar ambiente. Entretanto, mantendo a temperatura do processo baixa de maneira que o gás saindo do vaso não exceda 190° C, a descoloração das partículas é minimizada. Em uma
5 realização, o gás contém menos do que 90% de volume de nitrogênio, ou menos do que 85% de volume de nitrogênio, ou menos do que 80% de volume de nitrogênio. Em outra realização, o gás contém oxigênio em uma quantidade de 17,5% de volume ou mais. O uso de ar na composição ambiente (a composição do ar no local da planta em que o vaso é localizado),
10 ou ar que não é separado ou purificado é preferida. Desejavelmente, ar ambiente é alimentado através da entrada de gás. Embora o ar possa ser seco se desejado, não é necessário secar o ar desde que o objetivo é remover acetaldeído das partículas.

Qualquer vaso para conter partículas e permitir a alimentação
15 de gás e partículas dentro e fora do vaso é apropriado. Por exemplo, é provido um vaso tendo pelo menos uma entrada para gás, e uma entrada para as partículas de poliéster, uma saída para gás, e uma saída para as partículas acabadas. O vaso é preferivelmente isolado para reter calor. A entrada de gás e saída da partícula acabada estão desejavelmente localizadas abaixo da saída
20 de gás e da entrada da partícula, preferivelmente com a saída de gás e a entrada da partícula sendo em direção ao topo do vaso e a entrada de gás e saída da partícula acabada sendo em direção ao fundo do vaso. O gás é desejavelmente introduzido dentro do leito dentro do vaso a cerca de $\frac{1}{2}$ ou mais, desejavelmente a cerca de $\frac{1}{4}$ inferior a altura do leito dentro do vaso. As
25 partículas são preferivelmente introduzidas no topo do vaso, e se movem por gravidade para o fundo do vaso, embora o gás flua preferivelmente contracorrente em direção ao fluxo de partículas. As partículas acumuladas dentro do vaso para formar um leito de partículas, e as partículas que descem lentamente o comprimento do vaso por gravidade para saída da partícula

acabada no fundo do vaso. A altura do leito não é limitada, mas é preferivelmente a uma altura substancialmente constante em um processo contínuo e está pelo menos a 75% da altura do vaso contendo as partículas dentro da zona de extração. O vaso preferivelmente tem uma relação de aspecto L/D de pelo menos 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6. Embora o processo possa ser conduzido no modo batelada ou semi-batelada no qual as partículas não fluiriam e a corrente de gás pode ser passada através do leito de partículas em qualquer direção, o processo é preferivelmente contínuo no qual uma corrente de partículas flui continuamente a partir da entrada de partícula para a saída de partícula acabada quando as partículas são alimentadas para o vaso.

Uma vazão apropriada de gás introduzida dentro do vaso e passando através de pelo menos uma porção do leito de partícula é uma que seja suficiente para diminuir a quantidade de resíduo de acetaldeído nas partículas saindo do vaso quando comparada com aquelas introduzidas dentro do vaso. Por exemplo, para cada uma (1) libra (453,59 g) de partículas carregadas para o vaso por hora, taxas apropriadas de fluxo de gás introduzidas dentro do vaso são de pelo menos 0,0001 pé cúbico padrão por minuto (SCFM), ou pelo menos 0,001 SCFM, ou pelo menos 0,005 SCFM. Vazões altas são também apropriadas, mas não necessárias, e a vazão de gás deveria ser mantida suficientemente baixa para evitar consumo de energia desnecessário pelas bombas de gás, ventiladores, ou sopradores. Além do mais, não é desejado que se resfrie as partículas indevidamente ou que se seque as partículas porque a realização de um ou ambos destes objetivos tipicamente exige o uso de vazões de gás altas. A vazão de gás é preferivelmente não superior a 0,15 SCFM, ou não superior a 0,10 SCFM, ou não superior a 0,05 SCFM, ou mesmo não superior a 0,01 SCFM para cada uma (1) libra (453,59 g) de partículas carregadas por hora.

Condições de processo ideais para minimizar reações de

oxidação, descoloração, manter o valor de viscosidade intrínseca das partículas, e remover acetaldeído enquanto mantém os custos da produção baixo são para introduzir o gás a temperatura ambiente, para alimentar partículas dentro de uma faixa de 150° C a 170° C dentro de um vaso cilíndrico vertical com uma vazão de ar na faixa de 0,002 SCFM a 0.009 SCFM por 1 lb/h (0,45kg/h) de PET. O tamanho do vaso é tal que o tempo de residência dos grânulos está na média de 0,5 a 20 horas, ou mais preferivelmente de 3 a 15 horas.

Amostras de PET catalisadas com os níveis estudados de Li/Al desejavelmente têm temperaturas de pico inferiores para cristalização durante o resfriamento da massa fundida (T_{cc}) as dos controles Sb. Quando o T_{cc} diminui, isto indica que a taxa de cristalização da massa fundida é mais lenta. Taxas de cristalização mais lentas na fusão podem resultar em menos turvação nos artigos moldados, como pré-formas. Taxas de cristalização mais lentas na fusão possibilitam o uso de temperaturas no tambor de extrusão mais baixas, que por sua vez exigem tempos de resfriamento mais curtos e resultam em ciclos de tempos mais curtos para moldagem por injeção. Conversores irão avaliar os aumentos da produtividade associado com ciclos de tempo reduzidos para moldagem por injeção.

De acordo com a Tabela 4 no Exemplo 2, com uma Li:Al MR de 4, amostras de PET catalisadas com os níveis mais altos de Li e Al estudados com as temperaturas de polimerização mais baixas estudadas têm picos de temperatura inferiores para cristalização durante o aquecimento do vidro (T_{ch2}) as dos controles Sb. A amostra com o T_{ch2} mais baixo tem também uma quantidade grande fósforo adicionado por último.

Outro experimento intencional (faixas dadas em parênteses) nível variado de alumínio (10-40 ppm), Li:Al MR (1-5), temperatura (275-285° C), e P:M MR (0-1), aonde a fonte de fósforo é ácido fosfórico. O T_{cc} estava na faixa de 150 a 161° C, com uma média de 156° C. Com uma Li:Al

MR de 5, o T_{ch2} diminuiu muito mais rápido com um aumento dos níveis de Al de 10 a 40 ppm do que com uma Li:Al MR de 1.

Quando o T_{ch2} diminui, isto indica que a taxa de cristalização do vidro é mais rápida. A cristalização mais rápida do vidro é desejável nas aplicações para bandejas termo-conformáveis e para produtores de resina que cristalizam grânulos amorfos opcionalmente antes da polimerização no estado sólido.

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

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

Os recipientes de expedição contém um material em bruto de partículas de poliéster. O material em bruto ocupa um volume de pelo menos 3 metros cúbicos. Em realizações preferidas, o material em bruto no recipiente de expedição ocupa um volume de pelo menos 5 metros cúbicos, ou pelo menos 10 metros cúbicos.

Em uma realização, são providas partículas de polímero de

poliéster acabadas tendo um valor de viscosidade intrínseca 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, ou 0,78 dL/g, obtidas na produção da polimerização da fase em fusão, e um nível de resíduo de acetaldeído de 10 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos; em que as

5 referidas partículas compreendem um nível de alumínio 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 dos polímeros. Preferivelmente, as partículas de poliéster no recipiente de expedição também têm um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, preferivelmente pelo menos 30%; e as

10 partículas também contêm um nível não zero de um metal alcalino terroso ou metal alcalino, junto com um nível não zero de fósforo. Mais preferivelmente, a taxa de geração de AA em tais partículas é menor do que 20 ppm, ou menor do que 18 ppm, ou menor do que 16 ppm, ou menor do que 14 ppm, ou menor do que 12 ppm, ou menor do que 10 ppm, e as partículas têm um brilho L* de

15 pelo menos 55, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70, ou pelo menos 73, ou pelo menos 76, e falta de removedores de AA. As partículas são desejavelmente contidas em um recipiente de expedição. Mais preferivelmente, as partículas não foram polimerizadas no estado sólido. Partículas “acabadas” significam partículas que tenham sido submetidas pelo

20 fabricante de partícula a todas as condições de processamento necessárias para produzir uma partícula pronta para alimentação dentro de tremonhas secadoras associadas com uma máquina de moldagem ou diretamente para uma máquina de moldagem usada para converter partículas em artigos, sem quaisquer etapas de processamento adicional realizada pelo fabricante de

25 partícula.

Artigos podem ser formados a partir de produtos da fase em fusão por qualquer técnica convencional conhecida pelos versados na arte. Por exemplo, produtos da fase em fusão, opcionalmente polimerizados no estado sólido, que são cristalizados até um grau de cristalização de pelo

menos 20%, são alimentados para uma máquina de extrusão em fusão e moldagem por injeção da massa fundida dentro de modelos tais como pré-formas apropriadas para moldagem a sopro por estiramento em recipientes para bebidas e alimentos, ou uma máquina de moldagem por injeção, ou uma

5 máquina para meramente extrusar dentro de outras formas tal como folhas. Processos apropriados para formar o artigo são conhecidos e incluem extrusão, moldagem a sopro por extrusão, vazamento da massa fundida, moldagem por injeção, um processo de moldagem em fusão, moldagem a sopro com estiramento (SBM), termoconformação, etc.

10 Exemplos de tipos de artigos modelados que podem ser formados a partir de produtos da fase em fusão e da composição de polímero de poliéster da invenção incluem folha; filme; embalagens e recipientes tais como pré-formas, garrafas, jarros, e bandejas; hastes; tubos; tampas; e filamentos e fibras. Garrafas para bebidas feitas de tereftalato de polietileno

15 apropriadas para conter água ou bebidas carbonatadas, e garrafas para bebidas aquecidas apropriadas para conterem bebidas que são colocadas quentes dentro das garrafas são exemplos de tipos de garrafas que são feitas a partir do grânulo cristalizado da invenção. Exemplos de bandejas são aquelas que são dupla refratária e outras bandejas CPET.

20 Métodos apropriados para fabricação de artigos compreendem:

(i) introduzir partículas de polímero de poliéster sólido, tendo:

resíduos de alumínio;

resíduos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino

ou resíduos de

25 composto alcalino;

resíduos de fósforo;

um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, e

um nível de resíduo de acetaldeído de 10 ppm ou menos,

e falta de removedores de acetaldeído orgânico

dentro de uma zona de processamento de massa fundida e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster fundido; e

(ii) formar um artigo compreendendo uma folha, fio, fibra, ou uma parte moldada da composição de polímero fundido.

Nesta realização, as partículas de polímero de poliéster catalisadas produzidas na fase em fusão são feitas para um valor de viscosidade intrínseca alto e são providas como uma alimentação apropriada para a zona de processamento de massa fundida tendo ambas, baixo resíduo de acetaldeído e uma taxa de geração de acetaldeído baixa sem a presença de removedores de acetaldeído nas partículas alimentadas para zona de processamento de massa fundida. Nesta realização, o resíduo de acetaldeído é menor do que 10 ppm ou pode ser diminuído para menos do que 10 ppm de acetaldeído através da extração de gás das partículas produzidas no processo de produção da fase em fusão. Além disso, o desativador de catalisador adicionado por último na fase em fusão, pelo menos inibi parcialmente os resíduos de catalisador no polímero de catalisar a conversão de precursores de acetaldeído em acetaldeído. Nesta realização, as partículas alimentadas para a zona de processamento de massa fundida são preferivelmente não polimerizadas no estado sólido. As partículas de poliéster feitas pela síntese somente da fase em fusão têm uma superfície pequena para centrar o grau de mudança do peso molecular e passar por uma perda menor do valor de viscosidade intrínseca durante o processamento de massa fundida do que poliésteres convencionais. Por exemplo, garrafas e/ou pré-formas, e em particular garrafas para bebidas tais como refrigerantes carbonatados ou garrafas de água são fabricadas a partir das partículas da invenção e a diferença do valor de viscosidade intrínseca entre o valor de viscosidade intrínseca das partículas e o valor de viscosidade intrínseca das pré-formas e/ou garrafas não é maior do que 0,04 dL/g, preferivelmente não maior do que

0,03 dL/g, e mais preferivelmente não maior do que 0,02 dL/g.

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

A quantidade de AA em e/ou no artigo moldado pode ser medida pelo ASTM F2013-00. O nível de AA em uma pré-forma moída de 20 oz. (0,59 l) é 9 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 4 ppm ou menos, como medido em uma pré-forma moldada com uma temperatura no tambor de 285° C e um tempo de residência de aproximadamente 2 minutos. Pré-formas podem ser fabricadas a partir de partículas desta invenção com uma variedade de temperaturas no tambor de moldagem por injeção e tempos de residência. Condições específicas para moldagem por injeção são dadas aqui somente para prover um contexto para os valores numéricos especificados para pré-forma de AA e não para limitar a invenção a certas condições de moldagem por injeção. Alternativamente, pré-formas feitas das partículas desta invenção tem uma redução no desempenho de AA de pelo menos 20%, ou pelo menos 30%, ou pelo menos 40% ou mais, ou pelo menos 50% ou mais, ou pelo menos 60% ou mais, ou pelo menos 70% ou mais relativo as pré-formas feitas da composição sem a adição de um estabilizador e desativador de catalisador. O nível de resíduo de acetaldeído é medido no artigo, tal como uma pré-forma. Neste caso, uma segunda história de aquecimento (é contada como a primeira fabricação em fusão) não precisa ser concedida para a amostra da pré-forma já que as partículas foram fundidas na máquina de moldagem por injeção. A quantidade de resíduo de acetaldeído presente nas partículas depois da secagem mas antes da moldagem por injeção deveria ser subtraída do valor de resíduo de acetaldeído obtido no desempenho.

Na extrusora de processamento de massa fundida, outros

componentes podem ser adicionados a extrusora para aumentar as propriedades de desempenho dos grânulos. Estes componentes podem ser adicionados puros ao material em bruto dos grânulos de poliéster ou em um veículo líquido ou podem ser adicionados ao material em bruto dos grânulos de poliéster como um concentrado de poliéster sólido contendo pelo menos cerca de 0,5% em peso do componente no polímero de poliéster deixado no material em bruto de poliéster. Os tipos de componentes apropriados incluem auxiliares para cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes de desencaixotamento, antioxidantes, agentes de absorção de ultravioleta leve, colorantes, agentes de nucleação, auxiliares para aumentar a taxa de re-aquecimento, aditivos para garrafa pegajosos tais como talco, e cargas, etc. Todos estes aditivos e muitos outros e seu uso são bem conhecidos na arte e não exigem uma discussão extensiva.

Como descrito acima, os desativadores de catalisador são adicionados por último no curso da policondensação ou depois, mas antes da solidificação. Em outra realização, enquanto o material em bruto de desativador de catalisador é adicionado por último no curso da policondensação ou depois, mas antes da solidificação, uma porção pode ser adicionada mais cedo no curso da policondensação. O impacto na taxa de produção de qualquer adição prematura de um desativador de catalisador precisa ser considerado; por essa razão, somente porções pequenas, se presentes, deveriam ser adicionadas mais cedo. Além da realização aonde a quantidade total de desativador é adicionada durante o processo da fase em fusão para fabricar o polímero de poliéster, em outra realização, uma porção da quantidade total de desativador é adicionada ao polímero de poliéster em pelo menos dois estágios, uma vez no processo da fase em fusão para fabricar o polímero de poliéster e de novo em qualquer ponto depois que o polímero de poliéster é solidificado e antes que o artigo seja formado a partir do polímero de poliéster, tal como durante o processamento de massa fundida do

polímero de poliéster para fabricar um artigo como convencionalmente feito em uma extrusora ou máquina de moldagem por injeção para fazer o artigo. Em ainda outra realização, a quantidade total de desativador é adicionada depois da solidificação e antes de fabricar o artigo.

5 A adição parcial ou total de um composto de fósforo depois da solidificação do processo de fabricação da fase em fusão pode ser efetuada ou realizando a composição em fusão do desativador de catalisador com as partículas de poliéster para formar um concentrado sólido de partículas de poliéster contendo compostos de desativador de catalisador aleatoriamente
10 dispersos, depois do que o concentrado é alimentado para a zona de processamento de massa fundida para fabricar um artigo junto com uma corrente de alimentação de partículas de poliéster; ou uma corrente de compostos de desativador de catalisador pode ser adicionada diretamente como uma corrente pura, ou em uma pasta fluida ou dispersão feita com um
15 veículo líquido, junto com uma corrente de partículas de polímero de poliéster para a zona de processamento de massa fundida para fabricar os artigos. Conseqüentemente, é provida uma realização em que polímeros de poliéster amorfos são produzidos no processo da fase em fusão sem o catalisador adicionado mais tarde, seguido pela mistura do desativador de catalisador
20 com o polímero de poliéster realizando uma extrusão em fusão ou na porção da extrusora do processo de moldagem por injeção tal como aquele usado para secar a mistura em fusão, líquido, ou ingredientes em fusão dentro de uma corrente de polímero de poliéster em uma extrusora, ou aquele usado para fazer um artigo moldado por uma extrusora no processo de moldagem
25 por injeção, ou misturando em qualquer outro dispositivo de misturação.

Nesta realização, o dispositivo para misturação onde o desativador de catalisador é introduzido pode ser parte do processo de moldagem por injeção, ou ele pode ser uma etapa separada antes da moldagem por injeção. O desativador de catalisador pode ser introduzido

puro, em um veículo líquido ou via um concentrado de polímero. A introdução pura ou em um veículo líquido é mais preferida já que a reação com o catalisador no veículo do polímero pode ter uma efetividade inferior. Se o desativador de catalisador é um líquido e é adicionado puro, um
5 misturador em condições ambientes poderia ser usado para cobrir os grânulos com o aditivo líquido antes de entrar na extrusora. Se a via de concentrado de polímero é usada, os grânulos do concentrado poderiam ser misturados secos em condições ambientes com os grânulos fabricados exclusivamente na fase em fusão para fabricar uma mistura do tipo 'sal e pimenta'. Estas mesmas
10 observações e introduções se aplicam a misturar em fusão o desativador de catalisador com grânulos no estado sólido.

Esta realização é particularmente útil se os grânulos são polimerizados no estado sólido. A incorporação do desativador de catalisador na fase em fusão pode em alguns casos diminuir a taxa do estado sólido. Se o
15 versado deseja polimerizar os grânulos de poliéster no estado sólido, é vantajoso adicionar o desativador de catalisador depois que os grânulos tenha passado pelo processo de polimerização no estado sólido.

Esta invenção pode ainda ser ilustrada pelos exemplos adicionais de realizações da mesma, embora deva ser entendido que estes
20 exemplos estão incluídos meramente para propósitos de ilustração e não são planejados para limitar o escopo da invenção.

Exemplos

Todos os poliésteres com IV alto nos exemplos da invenção foram feitos exclusivamente na fase em fusão, isto é, o peso molecular dos
25 produtos do poliéster da fase em fusão como indicado pelo seu valor η_{sp}/c ou valor de viscosidade intrínseca não foram aumentados no estado sólido.

Um poliéster comercial disponível na Eastman Chemical Company como CB-12 é submetido todo tempo ao teste de geração de AA que é feito em amostras experimentais. O nível de AA nas pré-formas

fabricadas com CB-12, um polímero fabricado sob condições típicas de fabricação e polimerizado no estado sólido, é considerado aceitável para aplicações em refrigerantes carbonatados. Os resultados da geração de AA neste poliéster comercial são considerados como um marco de referência:

- 5 Taxas de geração de acetaldeído menores do que ou igual ao valor de geração de AA dos grânulos comerciais CB-12 indicam um nível aceitável de AA na pré-forma para aplicações em refrigerantes carbonatados.

Algumas aplicações para água exigem um desempenho muito mais baixo no nível de acetaldeído do que entregas CB-12. Sob condições de moldagem típica, pré-formas de CB-12 contendo 9-11 ppm de AA, dependendo do tamanho da extrusora, etc. Para algumas aplicações em garrafas de água, existe uma especificação de 3 ppm de AA na pré-forma. Isto é uma redução de cerca de 70% na pré-forma de AA com relação ao CB-12.

A percentagem de redução na pré-forma é calculada subtraindo o alvo para água do valor médio de CB-12, dividindo pelo valor médio de Cb-12 e multiplicando por 100. As percentagens de redução em outras respostas são mencionadas através dos exemplos. O ponto de comparação será identificado, tal como o caso base (sem fósforo) ou no controle de SB, e a sua resposta será usada no lugar do valor médio de CB-12 na descrição precedente de um cálculo de redução de %. Quando operações múltiplas do caso base ou controles de SB existem, a média da resposta para as múltiplas operações é usada no cálculo. Uma operação experimental com Li/Al será identificada, e a sua resposta é usada no lugar de do alvo da água na descrição precedente de um cálculo de redução de %. Quando existem operações experimentais com duplicatas de Li/Al, a média da resposta das operações com as duplicatas é usada no cálculo.

Os valores das cores são medidos nos polímeros de poliéster moídos até virar pó passando em uma tela de 3 mm. As medições de cor foram executadas em refletância (incluída especular) usando um Ultrascan

HunterLab XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emprega geometria óptica de esfera difusa/8° (iluminação/ângulo de visão). Os resultados foram relatados usando a escala CIELAB com o iluminador D65 e observador a 10°. O espectrofotômetro é padronizado regularmente e o controle de UV foi empregado e mantido em calibração seguindo as recomendações HunterLab. Uma placa opcional com abertura de vidro é instalada na abertura de refletância para minimizar a contaminação da esfera. Pós são colocados em uma célula de vidro óptico. A cor é medida em uma célula, uma célula de vidro óptico com 33 mm de comprimento, disponível na HunterLab. É permitido que os pós se assentem vibrando a amostra por 20 segundos usando um Mini-Vortexer (VWR International, West Chester, PA). A célula de vidro é mantida nivelada contra a abertura de refletância e coberta com uma cobertura preta opaca. Uma única célula embalada é avaliada e a célula é removida e recolocada para um total de três medições repetidas para cada amostra. O valor relatado deveria ser a média das triplicatas.

Três discos claros moldados foram preparados a partir das amostras usando um MicroComposto/MicroInjetor da Daka. Os discos moldados tinham uma espessura de 67-mil e um diâmetro de 2,9 cm. As condições aproximadas de moldagem do disco eram como se segue: temperatura do parafuso 278° C, temperatura do tambor 283° C, temperatura do molde 14° C, pressão de injeção 120 psig (827 kPa man.), e fluxo de nitrogênio de 1,4 scfh (0,39 Nm³/h) para a garganta de alimentação. O poliéster comercial disponível na Eastman Chemical Company como CM-01 é moldado sob pressão em discos todas as vezes que os discos são moldados a partir das amostras experimentais. CM-01 é um polímero fabricado sob condições de fabricação típica e polimerizado no estado sólido.

A medição de cor (L^* , a^* , b^* e turvação) nos discos foi executada usando um Ultrascan HunterLab XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emprega geometria óptica de esfera

difusa/8° (iluminação/ângulo de visão). A escala de cor empregada foi a escala CIELAB com o iluminador D65 e o observador especificado a 10°. Três discos foram empilhados juntos para dar uma amostra de aproximadamente 200 mil (0,51 cm) de espessura. Os três discos foram empilhados juntos e colocados no suporte da amostra dentro do instrumento de forma que a área com uma área de superfície maior fosse colocada perpendicular à fonte de luz. As medições de cor foram feitas no modo de transmissão total (TTRAN), em que ambas as luzes foram diretamente transmitidas através da amostra e a luz que é difusamente espalhada é medida.

10 Transmissão em cor com qualquer espessura pode ser re-calculada de acordo com o seguinte:

$$T_k = T_o 10^{-\beta h}$$

$$\beta = \frac{\log_{10} \left(\frac{T_o}{T_d} \right)}{d}$$

onde

T_h = transmitância com alvo de espessura

T_o = transmitância sem absorção

15 β = Coeficiente de absorção

T_d = transmitância medida por amostra

h = alvo de espessura

d = espessura da amostra

A turvação é definida à medida que a luz é espalhada dentro ou na superfície de um espécime claro mais próximo, que é responsável pela aparição nebulosa vista na transmissão. Uma medição de transmissão de turvação é a relação da luz difusa para a luz total transmitida por um espécime, e é calculada de acordo com a formula seguinte:

20

$$turvação = \left(\frac{Y_{transmissão\ difusa}}{Y_{transmissão\ total}} \right) \times 100$$

A turvação foi medida em três discos usando um BYK-

Gardener HazeGuard Plus de acordo com o Método A, para ASTM D1003.

A taxa de re-aquecimento de cada dos discos moldados foi determinada como se segue. O disco foi colocado em um suporte que estava em contato com a amostra somente ao longo de suas bordas. Um acionador então, moveu automaticamente o disco abaixo do pirômetro e mediu a temperatura inicial (T_i). O disco foi então movido para uma distância fixada abaixo de um suporte com lâmpada equipado com uma lâmpada (lâmpada de projeção GE DYH, 250 W, 120 V) operando a 60 V. A amostra foi exposta a uma luz irradiante por 20 segundos. A temperatura da cor da lâmpada foi 2.200° C. Depois do aquecimento o disco foi automaticamente retornado para o pirômetro onde a temperatura de superfície (T_f) da área central do lado que estava faceado com a lâmpada (lado da frente) foi registrada dois minutos depois que a lâmpada foi desligada. Um ciclo de resfriamento de 90 segundos foi usado entre os testes consecutivos, durante os quais um ventilador resfriava o suporte da lâmpada antes da próxima carga de amostra. O RIT é calculado subtraindo a T_f de controle sem reaquecer o aditivo pelo T_f da amostra contendo o aditivo re-aquecido.

Amostras de PET contendo antimônio e fósforo foram testadas para metais por espectroscopia de fluorescência com raios-X (XRF). Amostras de PET contendo alumínio, lítio e/ou fósforo foram testadas para metais por espectroscopia com emissão óptica de plasma copulado indutivamente (ICP-OES). Para as amostras na Seção de Exemplos, um método com resíduos em combustão para ICP-OES envolvendo amolecimento do PET em ácido sulfúrico e nítrico em uma placa quente antes da análise de uma amostra aquosa. Existem mais antecedentes de possíveis contaminações nas medições ICP para alumínio no PET do que para lítio no PET. Para o Exemplo 2, os níveis de Al e Li são medidos em duplicatas em vidros de quartzo para minimizar os antecedentes de contaminação de Al. Um único teste em vidro padrão é registrado para os outros exemplos. Um

procedimento se segue.

Preparação da amostra:

Peso aproximado de 1,0 g de polímero dentro de um béquer de quartzo. Adicionar 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Cobrir com um vidro de relógio. Prepare um método vazio da mesma maneira só não exclua a amostra. Coloque os béqueres numa placa quente e aqueça com um ajuste baixo ($\sim 100^\circ \text{C}$) até que o escurecimento comece. Nesse ponto comece a adicionar HNO_3 conc. em gotas, gradualmente aumentando o aquecimento, até que a solução comece a ficar clara. Refluxe por aproximadamente 30 minutos com o ajuste de aquecimento mais alto (400°C). Resfrie até a temperatura ambiente. Quantitativamente transfira os conteúdos do béquer para um frasco com 100 ml de volume. Adicione o padrão interno Sc com um nível de 1 ppm e dilua até a marca com 18 Mohm de água.

15 Análises usando espectroscopia com emissão óptica de plasma copulado indutivamente (ICP-OES):

Configuração do instrumento:

Câmara de pulverizador: Vidro de quartzo ciclônico - sem defletor

Nebulizador: Vidro de Quartzo Concêntrico

20 Injetor: 2 mm de quartzo ID

Energia do Plasma: 1450 Watts

Fluxo de Ar do Plasma: 18 L/min

Fluxo Aux: 0,2 L/min

Fluxo Neb: 0,65 L/min

25 Levantamento da amostra: 1,56 mL/min

Parâmetros do Método:

Linhas Analíticas:

Al - 396.153 Vista do plasma axial

Li - 670.784 nm Vista do plasma radial

Linha de Padrão Interno:

Sc - 361.383 nm Vista do plasma axial

Calibrar o instrumento - 2 pontos de calibração usando uma calibração vazia e padrões traçáveis de NIST preparado com um nível de 1 ppm.

Aspirar as amostras e analisar usando 3 réplicas. Registro da média de 3 replicatas.

Os valores de viscosidade intrínseca descritos através desta descrição são ajustados adiante 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. Amostras de polímero são dissolvidas no solvente com uma concentração de 0,25 g/50 mL. Para amostras na seção de exemplos, a viscosidade das soluções de polímero é determinada usando um viscosímetro capilar com vidro Rheotek. Uma descrição do princípio das operações deste viscosímetro pode ser encontrada em ASTM D 4603. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade da solução medida. As equações seguintes descrevem tais medições de viscosidade da solução e cálculos subseqüentes para lh.V. e de lh.V. para lt.V:

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

aonde η_{inh} = Viscosidade inerente a 25° C com uma concentração no

polímero de 0,5 g/100 ml de 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano em peso

In = Logaritmo natural

t_s = Tempo de fluxo da amostra através do tubo capilar

t_o = Tempo de fluxo sem solvente através do tubo capilar

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

A viscosidade intrínseca é o valor limitante em uma diluição

infinita da viscosidade específica de um polímero. Ela é definida pela equação seguinte:

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

5 aonde η_{inh} = Viscosidade inerente

$$\eta_r = \text{Viscosidade relativa} = t_s/t_0$$

$$\eta_{sp} = \text{Viscosidade específica} = \eta_r - 1$$

A calibração de instrumentos envolve testes triplicados de um material de referência padrão e depois a aplicação de equações matemáticas apropriadas para produzir os valores viscosidade intrínseca “aceitos”. Os três valores usados para calibração devem estar dentro de uma faixa de 0,010; se não, corrigir os problemas e repetir o teste padrão até que três resultados consecutivos dentro desta faixa sejam obtidos.

15 Fator de calibração = Material de referência de valor de viscosidade intrínseca aceito / média de determinações triplicadas

A viscosidade intrínseca (lt.V. ou η_{inh}) pode ser estimada usando a equação Billmeyer que se segue:

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

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

Alternativamente, a viscosidade das soluções de polímero é determinada usando um Viscosímetro Diferencial Modificado Viscotek. Uma descrição do princípio operacional dos viscosímetros de pressão diferencial pode ser encontrada em ASTM D 5225. A viscosidade inerente incorreta (η_{inh}) de cada amostra é calculada a partir do viscosímetro relativo modelo Y501 Viscotek usando a equação seguinte:

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

aonde P_2 = A pressão no capilar P_2

P_1 = A pressão no capilar P_1

$\ln$ = Logaritmo natural

K = Viscosidade constante obtida a partir da leitura da linha base

5 C = Concentração de polímero em gramas por 100 mL de solvente

O valor de viscosidade intrínseca corrigido, com base na calibração com materiais de referência padrão, é calculado como se segue:

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

Calorimetria com exploração diferencial é realizada usando
 10 um Mettler-Toledo 821 e com nitrogênio como uma gás de purga. O calorímetro é calibrado usando padrões Índio e Chumbo. Uma amostra de 10 miligramas de é escaneada com uma taxa de aquecimento de 20° C/minuto a partir da temperatura ambiente a 290° C em um primeiro aquecimento, mantendo a temperatura por 2 minutos, removida do instrumento usando o
 15 instrumento auto-amostra para esfriar até a temperatura ambiente, escaneada uma segunda vez de 20° C/minuto a 290° C, mantida na temperatura por 2 minutos, e então resfriada controladamente a 20° C/minuto até a temperatura ambiente. O programa do instrumento é usado para determinar as propriedades térmicas sumárias. A transição vítrea é identificada como o
 20 ponto do meio na mudança de etapa no fluxo de aquecimento perto de 80° C. Uma linha base é calculada entre aproximadamente 110° C e 280° C. A temperatura do pico exotérmico (se presente) é identificada como a T_{ch} , ou temperatura de cristalização quando do aquecimento, e o aquecimento da cristalização é calculado a partir do integral da área no lado exotérmico da
 25 linha base. A temperatura da fusão, T_m , é identificada como a temperatura pico no lado endotérmico da linha de base, e o aquecimento da fusão é calculado a partir do integral da área no lado endotérmico da linha de base. O aquecimento da fusão é identificado como a diferença entre o aquecimento da fusão e o aquecimento da cristalização. A temperatura da cristalização quando

do resfriamento, T_{cc} , é identificada como o evento do pico exotérmico da porção controlada de resfriamento do experimento.

A turvação da solução é medida por nefelometria. Uma amostra de (2,3 g) e 30 mL de solvente (30% de hexafluoroisopropanol, 70% de cloreto de metileno, por volume) é colocado em um frasco de 8-dram. A porção orgânica da amostra de polímero de poliéster é deixada para dissolver. A solução no frasco é então lida diretamente no turbidímetro de relação Hach. O valor registrado é em unidades de turvação nefelométricas (ntu) e é uma média de quatro leituras. Quatro leituras de padrão Gelex 0-20 NTU são tomadas todas as vezes que as amostras estão operando.

O oligômero de PET usado como material de partida em todos os exemplos tem cerca de 94 a 96,5 % de conversão por NMR de próton. O nível IPA é cerca de 2,0 a 2,2% mols. O nível DEG é cerca de 4,6 - 4,8 % mols.

O ajuste entre o misturador e o frasco pode impactar o tempo no finalizador exigido durante as operações terminadas com torque. Um misturador com pá é selecionado por ter um ajuste típico com o frasco sendo usado. Antes da operação, pasta de dente é colocada no frasco, que é então ajustado com o misturador com pá, a cabeça do polímero, um tubo Teflon com bocal e mangueira. O frasco é invertido a medida que o misturador é empurrado e girado com a mão. As áreas claras em ambos os lados do centro são medidas. A largura das áreas claras deveria ter um total entre 1,7 e 2,7 cm. O frasco é enxaguado com água e acetona antes do uso. Para policondensação, o oligômero moído (103 g) é pesado dentro de um frasco com fundo redondo, com um único gargalo, de meio litro, selecionado de acordo com o parágrafo precedente. A solução de catalisador é adicionada ao frasco. O frasco é provido com um misturador com pá de aço inoxidável 316 L selecionado de acordo com o parágrafo precedente e a cabeça de vidro do polímero provida com um tubo Teflon com bocal e mangueira. Depois de

fixar a cabeça do polímero a um braço lateral e a uma mangueira de purga, duas purgas de nitrogênio com 0,5 torr são completadas.

Os discos de polímero feitos no laboratório são resfriados da parte externa (aonde o polímero encontra o frasco) para parte interna (aonde o polímero encontra a haste do misturador; a parte mais profunda do disco é no centro onde a haste do misturador está localizada). Enquanto os discos de polímeros feitos no laboratório estão resfriando, alguma geração de AA pode ocorrer. Em um ambiente de produção, fios em fusão ou glóbulos em fusão que se tornam partículas ou grânulos são muito mais finos e resfriam muito mais rápido do que discos relativamente grandes ou são extinguidos ativamente. O % de redução no AA livre é ainda de interesse como ponto de comparação e o caso experimental tem cerca do mesmo tempo de resfriamento.

Exemplo Comparativo 1

Uma solução de Li, 0,69% peso/peso é feita em etileno glicol com hidrato de acetato de lítio. Uma solução de Al, 2,02% peso/peso é feita em água com diacetato de hidroxialumínio, que continha 2,1% de boro a partir de ácido bórico (estabilizador). Uma solução de Sb, 0,85% peso/peso é feita a partir de triacetato de antimônio em etileno glicol. O mesmo oligômero e procedimento como descrito acima foram usados para preparar o polímero deste exemplo.

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

Estágio	Tempo (min.)	Tempo °C	Vácuo (torr)	Velocidade da Agitação (rpm)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	2	285	140*	300

8	2	285	140	300
9	2	285	4,5*	300
10	20	285	4,5	300
11	10	285	0,8*	30*
12	500#	285	0,8	30

Um banho fundido de metal Belmonte é aumentado para circundar o frasco, e a disposição CAMILE™ é implementada. A temperatura listada na Tabela 1 é a única usada na disposição. Por exemplo, se a Tabela 1 indica uma temperatura de 270° C, todos os 285° C na disposição acima são substituídos por 270° C. Nesta disposição, uma “rampa” é definida como uma mudança linear de vácuo, temperatura, ou velocidade de agitação durante o tempo de estágio especificado. Para controles Sb, uma solução de P, 1,03% peso/peso de um triéster de fosfato oligomérico em 80% de etileno glicol e 20% de n-BuOH é adicionada durante o estágio 8. O sistema de agitação é calibrado com torque entre os estágios 4 e 5. O estágio finalizador (#12) é terminado quando o torque alvo do agitador é alcançado ou excedido em três ocasiões separadas. O polímero é resfriado por cerca de 17 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por 12 minutos e colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. Os polímeros são criogenicamente moídos para passar em uma peneira de 3 mm. A amostra de resíduo ou AA livre é mantida congelada até sua medição pelo espaço do topo GC de acordo com ASTM # F2013-00.

Os dados são mostrados na Tabela 1. Os alvos para catalisador nas amostras 149 & 164 foram cerca de 23 ppm cada Li e Al. Os alvos para catalisador nas amostras 139 & 138 foram cerca de 46 ppm cada Li e Al. A relação molar de lítio para alumínio (“Li:AL MR”) é calculada através da conversão dos dados de ICP para níveis de alumínio e lítio em mols e depois dividindo as mols de lítio pelas mols de alumínio. Estas Li:AL MR calculadas São impactadas negativamente pelas duas problemáticas seguintes. Primeiro, existe mais contaminação antecedente possível nas medições de ICP para alumínio em PET do que para lítio em PET. Isto é especialmente verdade para

este exemplo, onde os níveis de Al e Li são medidos em um único teste em um vidro padrão. Segundo, existe muita variabilidade quando dividindo dois números pequenos, isto é, trocas pequenas nos números sendo divididos formam trocas grandes na Li:AL MR. O uso da Li:AL MR marcada é preferido.

Tabela 1

Amostras	Temp. (°C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	Li:Al MR	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g
CB-12									
149	270	169,2		35,8	19,6	2,1		0,852	0,905
164	285	88,2		29,2	19,2	2,6		0,879	0,935
139	270	125,6		54,5	43,2	3,1		0,807	0,854
138	285	49,2		50,6	43,7	3,4		0,849	0,901
147	275	139,7	252				19	0,814	0,862

Amostras	Temp. (deg C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	L*	a*	b*	L* adj.	AA livre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turvaçã o da solução (ntu)
CB-12								0,9	19,6	
149	270	35,8	19,6	85,2	-2,2	7,9	78,0	13,9	41,7	6,85
164	285	29,2	19,2	85,8	-2,0	8,4	78,3	27	24	6,45
139	270	54,5	43,2	86,3	-2,2	8,5	78,6	13,3	43,9	33,75
138	285	50,6	43,7	85,3	-2,7	11,1	75,3	29,9	39,6	22,25
147	275			82,8	-1,8	1,6	80,8	16,4	34,4	29,5

A cor L* ajustada (L* adj.) indica o impacto de tonalidade na cor do poliéster. A formula usada subtrai 0,8 vezes b* de L* e adiciona 0,4 vezes de a* a L*. O acetaldeído gerado quando da fusão a 295° C por 5 minutos é tabelado como AA GEN 295/5.

Pode ser visto a partir da Tabela 3 que o PET preparado com um sistema de catalisador de lítio alumínio é mais claro (cor L* maior) e mais amarelo (cor b* maior) do que o controle Sb. O L* adj. para o PET feito com um sistema de catalisador Li/Al é inferior ao do PET catalisado com Sb. Na maioria dos casos, AA GEN 295/5 é superior ao controle Sb. Com alvos para catalisador inferiores de ~23 ppm cada, o PET catalisado com Li/Al tem menos turvação no particulado do que PET catalisado com Sb.

Exemplo 1

A solução de Sb descrita no Exemplo Comparativo 1 é usada aqui. Para cada tipo de sistema de catalisador, o nível de catalisador e combinação da temperatura, o tempo do finalizador a partir da operação terminada com torque no Exemplo Comparativo 1 será o tempo do finalizador (estágio de 12 vezes) usado neste exemplo. O mesmo oligômero e procedimento são usados como descrito na introdução a sessão de Exemplos. As soluções de lítio e alumínio usadas são descritas no Exemplo Comparativo 1. Os alvos para catalisador nas Amostras 159 & 166 foram ~23 ppm cada Li & Al. Os alvos para catalisador nas Amostras 161 & 154 foram ~46 ppm cada Li & Al. A relação molar de lítio para alumínio ("Li:AL MR") tem um alvo de 4 para todas as operações Li/Al na Tabela 2. O alvo para fósforo é 0 ou 120 ppm.

Para operações com Li/Al na Tabela 2 com um alvo para fósforo de 120 ppm, um triéster de fosfato oligomérico com cerca de 9 por cento peso/peso de fósforo é adicionado puro no estágio 14 da disposição seguinte. Para controles Sb, uma solução de 1,03% peso/peso do mesmo triéster de fosfato oligomérico em 80% em peso de etileno glicol e 20% de n-BuOH foram adicionados durante o estágio 8.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição. A temperatura listada na tabela 2 é a única usada na disposição.

Estágio	Tempo (min.)	Temperatura °C	Vácuo torr	Velocidade da agitação rpm
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	2	285	140*	300
8	2	285	140	300
9	2	285	4,5*	300
10	20	285	4,5	300
11	10	285	0,8*	30*
12	vários	285	0,8	30

13	3	285	650*	30*
14	2	285	650	30
15	1	285	0,5*	45*
16	5	285	0,5	45

* = declive

Tabela 2

Amostras	Temp. (° C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	Li:Al MR	ICP P (ppm)	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g
CB-12										
159	270	169		23,5	21,2	3,5	127,6		0,767	0,809
166	285	88		29,2	19,3	2,6	0		0,909	0,969
161	270	126		47,6	42,5	3,5	0		0,776	0,819
154	285	49		49,1	42,1	3,3	130,5		0,881	0,937
156	275	140	258					19	0,827	0,876

Amostras	Temp. (deg C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	L*	a*	b*	L* adj.	AA livre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turvação da solução (ntu)
CB-12									0,9	19,6	
159	270	23,5	21,2	127,6	86,8	-1,6	6,4	81	3,3	10,3	6,0
166	285	19,3	19,3	0	84,3	-2,2	8,2	76,9	27,5	26,3	9,1
161	270	45,5	42,5	0	85,8	-2,0	8,0	78,6	11,1	31,5	37,5
154	285	42,1	42,1	130,5	82,9	-2,5	9,6	74,3	7,3	10,9	10,2
156	275				80,2	-1,9	1,3	78,4	18,3	32,7	29,8

Na Tabela 2, as amostras de Li/Al catalisadas feitas a 270° C têm IV's inferiores ao das amostras feitas a 285° C. Torques alvo diferentes são selecionados para diferentes temperaturas, que afetam a viscosidade, entretanto, esta é somente parte da resposta já que o lhV para operações a 285° C no Exemplo Comparativo 1 foi somente cerca de 0,03 dL/g superior ao das operações a 270° C no mesmo exemplo.

As amostras de PET feitas com o sistema de catalisador com lítio e alumínio com um composto de fósforo adicionado por último tem uma geração de AA e AA livre muito inferior quando da fusão. Comparando as operações com PET com uma ultima adição de cerca de 120 ppm P de um composto de fósforo para análogos, operações com PET terminadas com torque sem nada adicionado (ver exemplo comparativo 1), existe cerca de 76% de redução na quantidade de AA livre e cerca de 74% de redução na quantidade de AA gerado quando da fusão. Estas reduções são o resultado da operação com amostra 149 na tabela 1 para operação com a amostra 159 na Tabela 2, e pela comparação da operação com a amostra 138 na Tabela 1 com

a operação com a amostra 154 na Tabela 2. Como comparado com as operações da Tabela 1, as operações na Tabela 2 tiveram 11 minutos extras no final quando o composto de fósforo foi adicionado e misturado na massa fundida de polímero (estágios 13-16), dos quais 6 minutos foram a vácuo.

5 Comparando a média das últimas operações com Li/Al e P com o controle Sb na Tabela 2, existe cerca de 71% de redução na quantidade de AA livre e cerca de 68% de redução na quantidade de AA gerado quando da fusão. Comparando a média das últimas operações com Li/Al e P com CB-12 na Tabela 2, existe cerca de 46% de redução na quantidade de AA gerado
10 quando da fusão. Com a última adição de um composto de fósforo para o PET feito com um catalisador de Li/Al, pode ser possível alcançar somente a fase em fusão com PET com taxas de geração de AA baixas o suficiente para uso no mercado de garrafas de água ou como uma resina para duplo-uso.

O nível de AA livre no CB-12 é muito baixo porque CB-12 foi
15 solidificado no estado sólido. O AA livre nos grânulos feitos pelo processo da fase em fusão podem ser reduzidos pelas técnicas descritas aqui, tais como extração com ar quente ou um fluxo baixo de ar ambiente, antes da introdução subsequente dentro de uma zona de processamento de massa fundida para fabricar artigos.

20 É sabido que o controle Sb é feito a 270° C. mesmo quando o PET com Li/Al e uma última adição de P é feito a 285° C, uma quantidade muito inferior de AA é gerado quando da fusão. As temperaturas superiores as quais o PET com Li/Al e uma última adição de P pode ser feito sem um grande impacto negativo nas taxas de geração de AA, junto com a atividade
25 catalítica superior inerente da fase em fusão de algumas combinações de Li/Al, abrem a possibilidade de taxas de polimerização na fase em fusão mais rápidas do que com controles Sb.

Com os níveis mais altos estudados de catalisadores com lítio & alumínio, o PET feito com a última adição de um composto de fósforo

(Amostra 54) tem uma turvação no particulado muito inferior: cerca de 54% de redução relativa ao caso sem composto de fósforo adicionado na Tabela 1 (Amostra 138) e cerca de 66% de redução relativa ao controle Sb na tabela 2 (Amostra 156).

5 Exemplo Comparativo 2:

Uma solução de Li, 1,03% peso/peso é feita com di-hidrato de acetato de lítio em água. A solução de Al é a mesma descrita no Exemplo Comparativo 1. O oligômero e o procedimento usado são descritos aqui na introdução da seção de Exemplos. A disposição e a solução de antimônio usada são descritas no Exemplo Comparativo 1. A relação molar de lítio para alumínio ("Li:AL MR") tem um alvo de 4 para todas as operações com Li/Al na Tabela 3. Os alvos para catalisador são ~11,5 ppm cada Li & Al, ~28,5 ppm cada Li & Al ou ~45,5 ppm cada Li e Al.

Tabela 3

Amostras	Amostras	Temp. (deg C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	Li:Al MR	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g
54		270	308,3		15,5	16,8	4,2		0,82	0,868
92		285	157,2		20,1	14,6	2,8		0,846	0,898
48		277,5	90,7		34,8	36	4		0,829	0,879
84		270	151,7		54,1	55,9	4		0,82	0,868
	139	270	125,6		54,5	43,2	3,1		0,807	0,854
53		285	43,2		55,3	59,3	4,2		0,805	0,852
	147	275	139,7	252				19	0,814	0,862

Amostras	Amostras	Temp. (deg C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	Li:Al MR	L*	a*	b*	L* adj.
54		270	15,5	16,8	4,2	87,2	-1,8	7,2	80,8
92		285	20,1	14,6	2,8	86,5	-2,8	8,2	78,9
48		277,5	34,8	36	4	85,3	-2,1	8,3	77,8
84		270	54,1	55,9	4	85,3	-1,9	10	76,5
	139	270	54,5	43,2	3,1	86,3	-2,2	8,5	78,6
53		285	55,3	59,3	4,2	85,4	-2,4	10,8	75,8
	147	275				82,8	-1,8	1,6	80,8

De acordo com a Tabela 3, existem oportunidades com um catalisador de Li/Al para encurtar significativamente o tempo no finalizador relativo ao controle Sb. Apresentando projetos de reator apropriados, tempos mais curtos no finalizador se traduzem em taxas de produção de PET mais rápidas. O PET catalisado com Li/Al é mais claro e mais amarelo do que o

PET catalisado com Sb. Sem a adição do último fósforo, não existem operações catalisadas com Li/Al que são mais rápidas do que com Sb e tem o mesmo ou um L^* superior ajustado.

Exemplo 2

5 A mesma disposição e triéster de fosfato oligomérico são usadas como descrito no Exemplo 1. Para cada tipo de sistema de catalisador, o nível de catalisador e combinação de temperatura, o tempo do finalizador a partir da operação de terminação com torque no Exemplo Comparativo 2 será o tempo no finalizador usado neste exemplo. As mesmas soluções de lítio e
10 alumínio são usadas como descrito no Exemplo Comparativo 2 e Exemplo Comparativo 1, respectivamente. O oligômero e procedimento usados são descritos na introdução da seção de Exemplos. A solução de antimônio usada é descrita no Exemplo Comparativo 1.

Os dados são mostrados na Tabela 4. A relação molar de lítio para alumínio (“Li:AL MR”) tem um alvo de 4 para todas as operações com Li/Al na Tabela 4. Os alvos para catalisador são ~11,5 ppm cada Li & Al, ~28,5 ppm cada Li & Al ou ~45,5 ppm cada Li e Al. O alvo para fósforo foi 0, 120 ou 240 ppm.

Tabela 4

Amos tras	Temp. (° C)	Tempo do Finaliza dor (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	Li:Al Relação Molar	ICP P (ppm)	P:M Relação Molar	P:Al Relação Molar	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g
CB- 12												
111	270	308		12,9	15,9	4,8	0	0	0		0,918	0,98
82	270	308		12,8	15,2	4,6	252	3,05	17,2		0,832	0,882
98	285	157		12,7	15,1	4,7	0	0	0		0,768	0,81
100	285	157		12,6	15,4	4,8	217	2,6	15		0,777	0,82
73	277,5	91		33,7	36,4	4,2	121	0,6	3,1		0,836	0,886
68	277,5	91		33,9	36,5	4,2	126	0,63	3,3		0,794	0,839
58	277,5	91		32,1	36,8	4,4	131	0,65	3,5		0,769	0,811
57	270	126		50,9	58,8	4,5	0	0	0		0,747	0,787
88	270	152		53,6	59,3	4,3	269	0,83	4,4		0,708	0,743
96	270	152		51,9	58,6	4,4	0	0	0		0,803	0,849
64	285	43		51,4	58,5	4,4	0	0	0		0,848	0,9
71	285	43		53,0	58,3	4,3	230	0,72	3,8		0,788	0,832
60	275	140	243							16	0,782	0,826
65	275	140	244							16	0,785	0,829
74	275	140	239							23	0,82	0,868
104	275	140	232							18	0,786	0,83

Amostra	Temp. (Deg C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Turvação da solução (ntu)	L*	a*	b*	L* adj.	AA livre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)
CB-12										0,8	16,8
111	270	12,9	15,9	0	3,2	87,0	-3,3	9,8	77,9	11,4	21,9
82	270	12,8	15,2	252	4,7	85,9	-1,9	7,9	78,7	11,4	18,6
98	285	12,7	15,1	0	5,7	85,8	-2,5	7,6	78,7	18,5	23,3
100	285	12,6	15,4	217	4,4	88,4	-2,6	7,9	81,0	18,6	22,7
73	277,5	33,7	36,4	121	5,8	86,2	-2,0	8,8	78,4	4,9	8,1
68	277,5	33,9	36,5	126	5,6	87,7	-1,8	8,6	80,2	4,1	7,6
58	277,5	32,1	36,8	131	6,0	87,3	-1,8	8,5	79,8	4,2	8,3
57	270	50,9	58,8	0	57,0	87,4	-1,9	7,8	80,4	11,9	38,4
88	270	53,6	59,3	269	27,8	88,0	-2,9	8,2	80,3	4,5	12,7
96	270	51,9	58,6	0	59,0	88,2	-3,3	11,0	78,1	11,6	29,5
64	285	51,4	58,5	0	45,5	86,3	-2,1	10,2	77,3	27,7	39,9
71	285	53,0	58,3	230	7,4	87,7	-1,9	10,0	79,0	6,7	10,2
60	275				12,8	81,1	-1,4	2,3	78,7	14,8	25,3
65	275				25,5	82,2	-1,6	1,3	80,5	16,5	27,1
74	275	3,3	0	22,5	29,5	80,5	-1,7	1,4	78,7	18,6	32,1
104	275				20,5	81,9	-1,7	1,1	80,4	16,1	26,6

Amostra	Temp. (Deg C)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	DSC Tm1a (deg C)	DSC Tm1b (deg C)	DSC Tm1c (deg C)	DSC Tch2 (deg C)	DSC Tcc (deg C)
111	270	.	12,9	15,9	0	180	200	239	159	148
82	270	.	12,8	15,2	251,6	191,6	.	238	155,4	149,4
98	285	.	12,6	15,1	0	184	.	242	155,7	151,7
100	285	.	12,6	15,4	217,1	179	194	239	152	151
73	277,5	.	33,7	36,4	120,6	185,4	.	238	155	151,7
68	277,5	.	33,9	36,5	126,3	182,6	.	240	154,7	151
58	277,5	.	32,1	36,8	130,8	.	.	238	154,4	152,4
57	270	.	50,9	58,8	0	202	.	241	147,1	154,1
88	270	.	53,6	59,3	269,4	192,3	.	240	143,2	153,4
96	270	.	51,9	58,6	0	188	.	241	149,4	152,4
64	285	.	51,4	58,5	0	182,5	.	239	153,3	146,4
71	285	.	53	58,3	230	.	.	238	150,7	151,4
60	275	243	.	.	.	.	.	238	160,9	163,8
65	275	244	.	.	.	.	.	239	155,4	161,8
74	275	239	.	.	.	.	.	236	154	155,4
104	275	232	.	.	.	.	.	237	154	165,8

Com a adição do último fósforo, existem operações catalisadas com Li/Al que são mais rápidas, tem um nível de AA livre inferior, tem uma taxa de geração de AA inferior, tem um nível de turvação na solução inferior, e tem um L* ajustado similar, relativo aos controles Sb. Amostras das operações 58, 68 & 73 tem níveis de catalisador de cerca de 33 ppm de Al e cerca de 37 ppm de Li, uma temperatura de polimerização de cerca de 277,5° C, e cerca de 126 ppm de P adicionadas por último (P:M MR de cerca de 0,6). Na média, amostras das operações 58, 68 & 73 tem cerca de 35% de redução no tempo do finalizador, cerca de 73% de redução no AA livre, cerca de 71% de redução na taxa de geração de AA, cerca de 74% de redução na turvação da solução e cerca do mesmo L* ajustado, relativo aos controles Sb. Usando a mesma temperatura e níveis de catalisador mas sem a última adição de

fósforo, as amostras 48 na Tabela 3 tiveram um L^* ajustado de 77,8, inferior ao L^* ajustado para os controles Sb (cerca de 79,6).

A operação 71 tem níveis de catalisador de cerca de 53 ppm de Al e cerca de 58 ppm de Li, uma temperatura de polimerização de cerca de 285° C, e cerca de 230 ppm de P adicionadas por último (P:M MR de cerca de 0,7). A operação 71 tem cerca de 69% de redução no tempo do finalizador, cerca de 59% de redução no AA livre, cerca de 63% de redução na taxa de geração de AA, cerca de 66% de redução na turvação da solução e cerca de um L^* ajustado similar, relativo aos controles Sb.

As operações 82 e 100 têm níveis de catalisador de cerca de 13 ppm de Al e cerca de 15 ppm de Li, uma temperatura de polimerização de cerca de 270° C e 285° C, respectivamente, e cerca de 252 ppm de P e 217 ppm de P adicionadas por último, respectivamente (P:M MR de cerca de 3 e cerca de 2,6, respectivamente). O resíduo de AA e taxas de geração de AA são superiores nas operações 82 e 100 aos das operações 58, 68, 71 & 73. Operações 58, 68, 71 & 73 tem P:M MR na faixa ideal.

As amostras de PET catalisadas com os níveis de Li/Al estudados têm temperaturas de pico inferior para cristalização quando do resfriamento da massa fundida ($T_{cc} = 146-154^{\circ} \text{C}$) as dos controles Sb (ave. $\sim 162^{\circ} \text{C}$). Quando o T_{cc} diminui, isto indica que a taxa de cristalização da massa fundida está mais lenta. Taxas de cristalização mais lentas na fusão podem resultar em menos turvação em artigos moldados, como pré-formas. Taxas de cristalização mais lentas na fusão resultam em tempos de ciclo de moldagem por injeção mais curtos. Conversores irão valorizar o aumento da produtividade associado com tempos de ciclo de moldagem por injeção reduzidos.

Amostras de PET catalisadas com os níveis mais altos de Li e AL estudados com as temperaturas de polimerização mais baixas estudadas têm temperaturas de pico inferiores para cristalização quando do aquecimento

do vidro ($T_{ch2} = 143-149^{\circ} \text{C}$) as dos controles Sb (ave. $\sim 156^{\circ} \text{C}$). A amostra com o T_{ch2} (Amostra 88) mais baixo também tem um composto de fósforo adicionado por último. Quando o T_{ch2} diminui, isto indica que a taxa de cristalização do vidro é mais rápida. Cristalização mais rápida no vidro é
5 desejável em aplicações para bandejas termoconformadas e produtores de resina que cristalizem grânulos amorfos opcionalmente antes da polimerização no estado sólido.

Com a última adição de um composto de fósforo para o PET feito com catalisadores com Li 7 Al, pode ser possível alcançar a fase em
10 fusão somente o PET com taxas de geração de AA baixas o suficiente para uso no mercado de garrafas de água e/ou como uma resina para duplo uso. Além de taxas de geração de AA melhoradas, o PET feito com um sistema de catalisador com Li/Al com a adição de um composto de fósforo por último pode também ter taxas de produção superiores, AA livre mais baixo, turvação
15 inferior, taxas de cristalização mais lentas na fusão, e/ou cor equivalente ou melhorada, relativa ao PET feito com um sistema de catalisador Sb convencional.

Exemplo 3

Misturar em fusão um polímero pré-formado com um aditivo
20 em um frasco de vidro alcança uma distribuição uniforme de aditivo dentro do polímero como uma extrusora faria, somente com menos cisalhamento e mais tempo. Um polímero é o material de partida. Ele é catalisado por 16 ppm de Li e 21,5 ppm de Al adicionados logo depois da esterificação, é modificado por 1,4% em peso de IPA e 1,7% em peso de DEG, e tem um valor de
25 viscosidade intrínseca de 0,850 dL/g e um Ih.V. de 0,804 dL/g. Este polímero não contém quaisquer desativadores ou tonalizadores. Os grânulos são criogenicamente moídos para passar por uma peneira de 2 mm, e 100 gramas do pó de poliéster são pesadas dentro de um frasco de 50 mL com fundo redondo. O pó é seco a 150°C sob vácuo total (25-30 in. Hg) durante a noite

(cerca de 16 horas) em um forno a vácuo. Depois de resfriar o frasco até a temperatura ambiente em um dessecador, o aditivo desativador de catalisador é pesado dentro do frasco. O aditivo é 85% ou 95% ácido fosfórico (H_3PO_4). Uma cabeça de polímero com agitador é fixada e o frasco purgado duas vezes com nitrogênio. Um banho fundido de metal Belmonte é aumentado para rodear o frasco, e a disposição CAMILE™ seguinte é implementada.

Estágio	Tempo em min.	Temp °C	Vac Torr	Agitador RPM
1	1	275	730	0
2	5	275	730	0
3	5	275	730	0
4	5	275	730	15*
5	4	275	0,5*	35*
6	2	275	0,5	75*
7	5	275	0,5	75

* = declive

Uma purga moderada de nitrogênio foi empregada a 730 torr. Durante os estágios 2 & 3, o agitador é girado lentamente manualmente. seguindo o final da disposição, o polímero é resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e colocado imediatamente em nitrogênio líquido. Os polímeros são moídos criogenicamente para passar por uma peneira de 3 mm. A amostra de resíduo ou AA livre é mantida congelada até que o teste de resíduo de AA seja feito.

Tabela 5

Amostra	Tipo de Aditivo	L*	a*	b*	lh.V. (dL/g)	lt.V. (dL/g)	Li (ppm)	Al (ppm)	ICP P (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	% de Red. em AA GEN	AA Livre (ppm)	% de Red. em AA Livre
CB-12										18,6			
76	Nenhum	84,6	- 3,0	12,3	0,79	0,835	21,5	26,6		27,9	0	12,8	0
102	85% H_3PO_4	85,3	- 2,0	10,6	0,742	0,781	21,8	25,4	52,8	8,7	68,9	2,7	79,0
92	85% H_3PO_4	88,4	- 2,0	9,9	0,717	0,753	20,2	28,2	106,5	6,2	77,7	2,2	83,1
93	95% H_3PO_4	88,6	- 2,8	10,1	0,777	0,82	19,9	25,8	30,6	15,0	46,2	6,3	50,9
90	95% H_3PO_4	87,8	- 1,7	9,4	0,738	0,777	19,3	26,6	78,3	5,6	80,1	2,3	82,2
CB-12										18,1			

A Tabela 5 ilustra que a última adição de ácido fosfórico é efetiva para diminuir a geração de AA e de AA livre. Dentro da faixa estudada, o % de redução na geração de AA e no AA livre aumenta a medida que a relação molar de fósforo para metais (P:M MR) aumenta até uma P:M

MR de cerca de 0,69. Cerca de 46% de redução no AA GEM 295/5 e 51% de redução no AA livre é vista com uma P:M MR de cerca de 0,26 (Amostra 93). Cerca de 69% de redução no AA GEM 295/5 e 79% de redução no AA livre é vista com uma P:M MR de cerca de 0,42 (Amostra 102). Cerca de 80% de redução no AA GEM 295/5 e 82% de redução no AA livre é vista com uma P:M MR de cerca de 0,67 (Amostra 90). Cerca de 78% de redução no AA GEM 295/5 e 83% de redução no AA livre é vista com uma P:M MR de cerca de 0,87 (Amostra 92). Já que o valor de viscosidade intrínseca aumenta a medida que a P:M MR aumenta, o objetivo é usar o mínimo de P:M MR que irá resultar no % de redução na geração de AA e AA livre exigido; por meio disso, minimizando a perda de valor de viscosidade intrínseca.

De acordo com a Tabela 5, a última adição de um composto de fósforo também melhora a cor. A amostra 76 é mais escura (L^* inferior) e mais amarela (b^* superior) do que qualquer das amostras com ácido fosfórico adicionado por último (Amostras 90, 92, 93, 102).

Exemplo Comparativo 3

O oligômero e procedimento usado são descritos na introdução da seção de Exemplos. A solução de antimônio usada é descrita No Exemplo Comparativo 1.

Isopropóxido de alumínio e hidróxido de lítio são aquecidos a 125° C em uma garrafa aberta, que é provida com uma purga de nitrogênio, uma barra de agitação magnética e um termopar. A mistura é aquecida por 3,5 h até que seja alcançado 125° C. O nível alvo de Al é 0,3% em peso, e a relação molar alvo Li:Al é 3. De acordo com ICP-OES, a mistura tem 0,33% em peso de Al e 0,28% em peso de Li.

Isopropóxido de alumínio e hidróxido de sódio são aquecidos em uma garrafa aberta, que é provida com uma purga de nitrogênio, uma barra de agitação magnética e um termopar. Uma vez que a mistura alcance 121° C, ela é aquecida por 3 horas. O nível alvo de Al é 0,3% em peso, e a

relação molar alvo Na:Al é 3. De acordo com ICP-OES, a mistura tem 0,35% em peso de Al e 0,9% em peso de Na.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição. Para os controles Sb, as temperaturas dos estágios 5-12 são 275° C.

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

* = declive

Para controles Sb, uma solução de P, 1,07% peso/peso de um triéster de fosfato oligomérico em 80% de etileno glicol e 20% de n-BuOH é adicionado durante o estágio 6. O sistema de agitação é automaticamente calibrado com torque entre os estágios 4 e 5. O estágio finalizador (#12) é terminado quando o torque alvo do agitador é alcançado ou excedido em três ocasiões separadas. O controle Sb foi feito em um equipamento diferente. O equipamento em que as outras operações foram feitas mais tarde tinha seus torques alvo diminuídos.

Tabela 6

Amostras	Temp. (° C)	Tempo do Finalizador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP Li (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g
CB-12	.	.	.	.	.	.	.	.	.
6	285	46,5	34,7	.	28,8	.	.	0,898	0,957
189	285	86,2	40,8	91,1	0	.	.	0,921	0,983
7	285	82,9	41,8	101,9	.	.	.	0,912	0,973
188	275	150,7	.	.	.	240	17	0,841	0,892

Amostras	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP Li (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	L*	a*	b*	L* adj.	AA livre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turvação da solução (ntu)
CB-12										0,8	18,7	
6	34,7		28,8			86,6	-3,9	11,8	75,6	15,5	35,0	13,1
189	40,8	91,1	0			86,5	-2,4	7,2	79,8	29,6	26,8	40,5
7	41,8	101,9				89,6	-2,9	9,8	80,6	24,1	24,1	44,3
188				240	17	84,9	-1,7	1,9	82,6	16,4	16,4	17,1

De acordo com a Tabela 6, compostos de metal alcalino outros que não aqueles contendo lítio podem ser usados como parte de um sistema de catalisador com compostos de alumínio. Para as amostras 6, 189 e 7, o nível alvo para alumínio foi 40 ppm e a relação molar alvo de metal alcalino para alumínio foi 3. A operação com um catalisador de Li/Al é mais rápida do que aquela com um catalisador com Na/Al; entretanto, o catalisador com Na/Al poderia ainda prover taxas vantajosas para uma planta projetada para um caso Sb a 275° C, como a amostra 188. As amostras feitas com um catalisador de Na/Al, # 189 & 7, são menos amarelas, menos verde, e, na média, mais claras do que a amostra feita com um sistema de catalisador Li/Al comparável, # 6. Este melhoramento na cor é resumido por um L* ajustado superior para as amostras de catalisador com Na/Al do que para as amostras catalisadas com Li/Al. As amostras feitas com catalisador com Na/Al, também tem uma taxa de geração de AA inferior a das amostras feitas com um sistema de catalisador Li/Al comparável, # 6, e ao da amostra feita a uma temperatura de 10° C no resfriador. A turvação da solução é superior para amostras feitas com catalisador Na/Al a das amostras feitas com um sistema de catalisador Li/Al comparável ao da amostra de Sb.

Exemplo 4

O oligômero e procedimento usado são descritos na introdução da seção de Exemplos. A solução de antimônio usada é descrita No Exemplo Comparativo 1. a mistura de sódio/alumínio usada é descrita no exemplo comparativo 3. Nos casos indicados na Tabela 7, 85% de ácido fosfórico é adicionado puro no Estágio 14 da disposição seguinte.

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

disposição. A temperatura listada na Tabela 7 é a única usada na disposição.

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

* = declive

Para controles Sb, uma solução de P, 1,07% peso/peso de um triéster de fosfato oligomérico em 80% de etileno glicol e 20% de n-BuOH é adicionado durante o Estágio 6. O sistema de agitação é automaticamente calibrado com torque entre os estágios 4 e 5.

Tabela 7

Amostra	Temp. (°C)	Estg. de Tempo do Finalizador (min)	Tempo do Finalizador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP P (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g
CB-12										
47	285	85		35,65	103,5	103			0,843	0,894
50	285	85		36,6	104,2	101,9			0,852	0,905
12	275		171,42				237	19	0,861	0,915

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP P (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	L*	a*	b*	L* adj.	AA livre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turvação da solução (ntu)
CB-12											18,8	
47	35,65	103,5	103			88,2	-2,6	8,6	80,3	5,6	7,5	14,9
50	36,6	104,2	101,9			87,6	-2,4	8,8	79,6	7,5	7,5	18,8
12				237	19	83,6	-1,6	1,5	81,7	16,4	34,7	22,3

Existe cerca de 71% de redução na geração de AA das amostras 47 & 50 na Tabela 7, no PET catalisado com Na/Al com a última adição de P, quando comparado com as amostras 189 & 7 na Tabela 6, do PET catalisado com Na/Al sem a última adição de P. A grande magnitude desta redução pode possibilitar a entrada nas aplicações para garrafas de água sensíveis ao AA e aplicações de duplo uso (água & CDS). Existe cerca de

78% de redução na geração de AA das amostras 47 & 50 feitas a 285° C na Tabela 7, no PET catalisado com Na/Al com a última adição de P, quando comparado com o controle Sb feito a 275° C, amostra 12 na Tabela 7. Existe cerca de 76% de redução de AA livre das amostras 47 & 50 na Tabela 7, no PET catalisado com Na/Al com a última adição de P, quando comparado com as amostras 189 & 7 na Tabela 6, do PET catalisado com Na/Al sem a última adição de P. Menos extração de AA irá ser necessária, se presente. Existe cerca de 60% de redução na turvação das amostras 47 & 50 na Tabela 7, no PET catalisado com Na/Al com a última adição de P, quando comparado com as amostras 189 & 7 na Tabela 6, do PET catalisado com Na/Al sem a última adição de P. O sistema de catalisador com Na/Al com a última adição de um composto de fósforo ainda não foi aperfeiçoado ao máximo; conseqüentemente estas amostras não ilustram necessariamente o melhor que pode ser feito com o sistema de catalisador com Na/Al.

Exemplo comparativo 4

O oligômero e procedimento usado estão descritos na introdução da seção de Exemplos. Uma solução de Sb, 0,94% peso/peso é feita a partir de triacetato de antimônio com etileno glicol.

Isopropóxido de alumínio e hidróxido de lítio são aquecidos a 125° C em uma garrafa aberta, que é provida com uma purga de nitrogênio, uma barra de agitação magnética e um termopar. A mistura é aquecida por 3,5 h até que seja alcançado 125° C. O nível alvo de Al é 0,3% em peso, e a relação molar alvo Li:Al é 1, 3, ou 5. De acordo com ICP-OES, a mistura com a relação molar Li/Al de 1 tem 0,33% em peso de Al e 0,084% em peso de Li. De acordo com ICP-OES, a mistura com uma relação molar de Li/Al de 3 tem 0,33% em peso de Al e 0,28% em peso de Li. De acordo com ICP-OES, a mistura com uma relação molar de Li/Al de 5, que é aquecida por cerca de 3 horas, tem 0,38% em peso de Al e 0,45% em peso de Li.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema

de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição. Para os controles Sb, as temperaturas dos estágios 5-12 são 280° C. A temperatura listada na Tabela 8 é a única usada da disposição para os estágios 5-12. O alvo para alumínio é 10 ou 25 ou 40 ppm. O alvo para relação molar Li/Al é 1, 3 ou 5.

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

* = declive; # = terminação com torque

O sistema de agitação é automaticamente calibrado com torque entre os estágios 4 e 5. O estágio do finalizador (# 12) é terminado quando o torque alvo do agitador é alcançado ou excedido em três ocasiões separadas. nenhum composto de fósforo é adicionado a qualquer das operações no exemplo.

Tabela 8

ItV (dL/g)	Amostra	Ave ICP Al (ppm)	Ave ICP Li (ppm)	Ave ICP Li:Al MR	XRF Sb (ppm)	L* Novo	a* Novo	b* Novo
0,889	184	11,8	2,65	0,87		89,58	-2,11	5,3
0,936	185	11,7	2,65	0,88		87,72	-2,21	5,59
0,939	196	11,35	2,55	0,87		87,93	-2,62	7,31
0,932	127	9,6	7,4	3		86,67	-2,47	6,88
0,934	119	10,35	11,75	4,41		88,63	-2,94	8,44
0,923	112	11,7	11,35	3,77		85,02	-2,63	6,61
0,917	137	24,8	6,15	0,96		83,41	-2,72	5,54
0,987	131	23,75	19,95	3,27		85,41	-3,4	9,04
0,912	113	22,35	18,05	3,14		87,95	-3,37	10,66
0,976	114	21,7	18,3	3,28		88,21	-3,36	10,34
0,969	115	20,85	18,5	3,45		88,15	-3,14	9,24
0,936	124	25	19,8	3,08		85,61	-3,7	10,03
0,898	116	23,35	29,55	4,92		88,82	-3,01	9,51
0,956	199	45,1	18,5	1,59		87,31	-3,26	9,39
0,935	5	39,25	9,8	0,97		88,87	-3	8,78
0,875	121	35,8	30,5	3,31,		88,66	-3,29	11,13

0,93	120	34,9	44,95	5,01		88,83	-3,48	11,34
0,922	111	36,85	46,25	4,88		86,42	-3,17	12,43
0,909	132				243,9	83,98	-1,15	4,23
0,896	135				247,2	81,63	-1,2	4,6
0,884	136				239,1	82,42	-1,45	4,18

* O dado de ICP registrado na - 199 é uma medição única.

Amostra	Ave ICP Li (ppm)	Ave ICP Li:Al MR	XRF Sb (ppm)	L* Novo	a* Novo	b* Novo	L* Novo Adj
184	2,65	0,87		89,6	-2,1	5,3	84,5
185	2,65	0,88		87,7	-2,2	5,6	82,4
196	2,55	0,87		87,9	-2,6	7,3	81,0
127	7,4	3		86,6	-2,5	6,9	80,2
119	11,75	4,41		88,6	-2,9	8,4	80,7
112	11,35	3,77		85,0	-2,6	6,6	78,7
137	6,15	0,96		83,4	-2,7	5,5	77,9
131	19,95	3,27		85,4	-3,4	9,0	76,8
113	18,05	3,14		88,0	-3,4	10,7	78,1
114	18,3	3,28		88,2	-3,4	10,3	78,6
115	18,5	3,45		88,2	-3,1	9,2	79,5
124	19,8	3,08		85,6	-3,7	10,0	76,1
116	29,55	4,92		88,8	-3,0	9,51	80,0
199	18,5	1,59		87,3	-3,3	9,4	78,5
5	9,8	0,97		88,9	-3,0	8,8	80,6
121	30,5	3,31,		88,7	-3,3	11,1	78,4
120	44,95	5,01		88,8	-3,5	11,3	81,2
111	46,25	4,88		86,4	-3,2	12,4	75,2
132			243,9	84,0	-1,2	4,2	80,1
135			247,2	81,6	-1,2	4,6	77,5
136			239,1	82,4	-1,5	4,2	78,5

Exemplo 5:

O oligômero e procedimento usado estão descritos na introdução da seção de Exemplos. A solução de antimônio e as misturas de lítio/alumínio usadas são descritas no Exemplo Comparativo 4. O alvo para alumínio é 10 ou 25 ou 40 ppm. A relação molar alvo Li:Al é 1, 3 ou 5. O alvo para P:M MR é 0, 0,5 ou 1.

Nos casos indicados na Tabela 9, 85% de ácido fosfórico é adicionado no Estágio 14 da disposição seguinte. 85% de ácido fosfórico é adicionado puro ou como uma solução de 50:50 ou 1:1 de 85% de ácido fosfórico e água Millipore. Uma exceção é a Amostra 12 onde uma 72:25 de ácido fosfórico (85%0: solução de água Millipore é usada.

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

disposição. A temperatura listada na Tabela 9 é a única usada nos estágios de 5 a 16 da disposição. Os tempos do finalizador usados no estágio 12 são com base nos tempos do finalizador do Exemplo Comparativo 4.

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

* = declive

5

O sistema de agitação é automaticamente calibrado com torque entre os estágios 4 e 5. Calibração com torque significa que o torque antecedente, que é o torque antes de que o polímero comece a se acumular apreciavelmente, é determinado e subtraído da medida de torque a medida que o polímero acumula.

10

Tabela 9

Amostra	Relação Molar Li:Al	Temp. (°C)	Relação Molar P:M	Tempo do Finalizador (min.)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP Li:AL MR (ppm)	ICP P (ppm)	ICP P:M MR
21	1	275	0	274	9,2	2,4	1,01	0	0,0
71	1	275	1	274	10,6	2,5	0,92	21,1	0,9
10	1	285	0	174	9,6	2,5	1,01	3,4	0,2
39	1	285	1	174	10,8	2,5	0,9	12,9	0,5
68	1	285	1	174	10,6	2,4	0,88	30,3	1,3
49	3	280	0,5	182	9	8	3,46	26,7	0,6
50	5	275	0	189	10,9	11,4	4,07	2	0,0
72	5	275	1	189	13,4	11,9	3,45	55,4	0,8
25	5	285	0	90	11,4	11,1	3,78	1,9	0,0
67	5	285	1	90	9,5	11,1	4,54	62,4	1,0
66	1	280	0,5	143	26,3	6	0,89	29,8	0,5
19	3	275	0,5	164	22,8	18,5	3,15	54,2	0,5
26	3	280	0	114	21,2	17,2	3,15	1,8	0,0
1	3	280	0,5	114	23,2	19,3	3,23	50,2	0,4
2	3	280	0,5	114	24,6	19,6	3,1	61,6	0,5
3	3	280	0,5	114	24,8	19,5	3,06	59,5	0,5
27	3	280	0,5	114	24,7	18,5	2,91	46,3	0,4
28	3	280	0,5	114	22	17,7	3,13	44,7	0,4
29	3	280	0,5	114	22,8	18,3	3,12	55,3	0,5
57	3	280	0,5	114	23	18,3	3,09	43,7	0,4
58	3	280	0,5	114	22,8	18,9	3,22	51,3	0,5
59	3	280	0,5	114	24,5	18,5	2,94	54,4	0,5
52	3	280	1	114	22,1	18,8	3,31	116,4	1,1

73	3	285	0,5	64	24	18,6	3,01	47,6	0,4
69	5	280	0,5	84	25	28,4	4,42	85,4	0,5
20	1	275	0	163	36,7	9,2	0,97	0	0,0
65	1	275	1	163	39,8	9,8	0,96	115,7	1,3
48	1	285	0	63	37,6	9,7	1	2	0,0
47	1	285	1	63	40,4	9,95	0,96	123,4	1,3
76	1	285	1	63	37,8	9,9	1,02	99,4	1,1
12	3	280	0,5	96	37,6	30,8	3,18	92,2	0,5
51	5	275	0	129	35,3	44,8	4,93	2	0,0
24	5	275	1	129	37	45	4,73	258,2	1,1
56	5	285	0	29	37,7	45,7	4,71	2	0,0
11	5	285	1	29	35,2	45,3	5	289,2	1,2
77	5	285	1	29	36,8	42,85	4,53	299,4	1,3
6		280		100					
7		280		100					
8		280		100					
31		280		100					
32		280		100					
33		280		100					
60		280		100					
61		280		100					
64		280		100					

Amostra	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	lh. V. (dL/g)	lt. V. (dL/g)	L* Novo	a* Novo	b* Novo	L* Novo Adj
21			0,784	0,828	88,3	-1,9	4,8	83,7
71			0,775	0,818	85,9	-1,5	4,2	82,0
10			0,86	0,914	85,2	-2,4	5,5	79,8
39			0,823	0,872	88,2	-2,4	6,2	82,3
68			0,828	0,877	79,8	-1,8	3,3	76,5
49			0,895	0,953	90,2	-2,7	8,8	82,1
50			0,876	0,932	86,2	-2,8	7,5	79,1
72			0,781	0,825	82,9	-1,9	5,0	78,2
25			0,87	0,925	88,4	-3,2	9,1	79,9
67			0,775	0,818	85,8	-1,8	5,6	80,6
66			0,843	0,894	89,1	-2,8	8,4	81,3
19			0,818	0,866	88,9	-2,7	9,5	80,2
26			0,889	0,947	81,9	-3,5	7,8	74,3
1			0,869	0,924	86,5	-3,0	9,3	77,8
2			0,824	0,873	87,5	-3,0	10,1	78,2
3			0,83	0,88	86,5	-2,1	9,7	77,9
27			0,813	0,861	86,1	-3,4	10,0	76,8
28			0,813	0,861	88,2	-3,2	11,0	78,1
29			0,82	0,868	84,6	-3,3	8,6	76,4
57			0,812	0,859	88,7	-2,8	10,3	79,3
58			0,841	0,892	88,9	-3,0	11,2	78,8
59			0,818	0,866	87,6	-2,9	8,6	79,6
52			0,828	0,877	84,0	-2,5	9,2	75,6
73			0,822	0,871	86,1	-2,2	9,1	78,0
69			0,773	0,816	88,5	-2,1	10,7	79,1
20			0,855	0,908	85,8	-2,9	7,4	78,7
65			0,809	0,856	84,3	-2,5	6,9	77,8
48			0,835	0,885	83,3	-3,1	6,6	76,8
47			0,714	0,75	88,7	-2,4	7,4	81,8
76			0,723	0,76	88,9	-1,8	7,7	82,0
12			0,837	0,888	85,7	-3,1	12,9	74,1
51			0,89	0,948	85,1	-3,6	10,5	75,3
24			0,712	0,748	86,7	-1,9	9,0	78,7
56			0,804	0,85	84,0	-3,6	10,1	74,5
11			0,633	0,661	86,4	-2,1	9,9	77,6
77			0,658	0,688	87,3	-1,8	9,9	78,7
6	238,6	74,5	0,728	0,766	83,1	-0,8	4,0	79,5
7	242,1	72,1	0,746	0,786	82,8	-1,2	3,0	79,9
8	226,4	65,8	0,763	0,804	82,1	-1,2	3,5	78,9
31	229,8	92,8	0,708	0,743	80,3	-1,4	3,7	76,9
32	238	57,2	0,769	0,811	82,6	-1,3	3,6	79,2
33	234,9	65,3	0,764	0,806	81,0	-1,2	3,2	78,0
60	241,8	110,4	0,758	0,799	83,6	-1,0	5,0	79,2
61	245,9	119,2	0,792	0,837	83,3	-1,4	3,3	80,0
64	245,3	104,2	0,776	0,819	81,4	-1,2	4,3	77,5

Amostra	Ave ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Disco L*	Disco a*	Disco ab	Disco L* Adj	Turvação do disco moldado	Disco moldado RHI
21	9,2	2,4	0	85,3	-2,0	10,0	76,52	7,6	0,993
71	10,6	2,5	21,1	84,2	-1,4	7,6	77,57	12,2	1,013
10	9,6	2,5	3,4	83,0	-2,7	12,9	71,59	10,3	1,035
39	10,8	2,5	12,9	85,5	-1,7	9,1	77,53	9,3	0,984
68	10,6	2,4	30,3	73,7	-2,0	10,9	64,13	22,1	1,114
49	9	8	26,7	86,4	-2,4	11,2	76,43	7,0	0,988
50	10,9	11,4	2	83,8	-3,0	14,0	71,40	6,9	1,017
72	13,4	11,9	55,4	81,6	-2,1	9,5	73,20	12,0	1,034
25	11,4	11,1	1,9	85,6	-3,6	15,7	71,65	5,4	0,98
67	9,5	11,1	62,4	83,4	-2,0	9,8	74,76	13,8	1,006
66	26,3	6	29,8	86,5	-2,1	9,8	77,87	9,1	0,967
19	22,8	18,5	54,2	85,6	-3,2	14,9	72,36	9,1	0,977
26	21,2	17,2	1,8	77,6	-4,0	22,9	57,65	21,4	1,064
1	23,2	19,3	50,2	84,3	-3,6	16,4	69,78	13,2	1,009
2	24,6	19,6	61,6	85,1	-3,4	15,3	71,54	14,4	1,009
3	24,8	19,5	59,5	83,3	-2,7	17,1	68,48	12,6	0,987
27	24,7	18,5	46,3	83,4	-3,4	17,1	68,43	16,4	0,998
28	22	17,7	44,7	85,7	-3,4	15,9	71,67	12,8	0,976
29	22,8	18,3	55,3	81,9	-3,1	15,2	68,45	19,8	1,04
57	23	18,3	43,7	84,8	-3,2	19,0	68,28	15,9	0,964
58	22,8	18,9	51,3	85,2	-3,5	17,0	70,13	17,9	0,987
59	24,5	18,5	54,4	84,3	-3,1	14,8	71,22	15,2	0,967
52	22,1	18,8	116,4	82,9	-2,8	15,4	69,47	18,0	0,977
73	24	18,6	47,6	83,8	-3,4	16,4	69,34	17,2	1,002
69	25	28,4	85,4	83,6	-2,9	16,5	69,22	19,3	0,982
20	36,7	9,2	0	83,9	-3,4	16,6	69,29	11,5	0,992
65	39,6	9,8	115,7	81,8	-1,9	10,9	72,26	16,6	1,028
48	37,6	9,7	2	79,3	-3,3	17,2	64,20	16,4	1,061
47	40,4	9,95	123,4	85,5	-2,1	10,5	76,19	11,4	0,992
76	37,8	9,9	99,4	86,7	-2,1	9,8	78,06	8,9	0,97
12	37,6	30,8	92,2	84,1	-4,1	21,0	65,68	13,4	0,979
51	35,3	44,8	2	80,8	-4,0	23,6	60,35	26,7	1,015
24	37	45	258,2	84,1	-2,6	16,9	69,56	7,3	0,98
56	37,7	45,7	2	79,5	-4,0	26,6	56,58	20,2	1,015
11	35,2	45,3	289,2	83,4	-3,1	19,0	66,96	12,3	0,995
77	36,8	42,85	299,4	84,7	-3,4	17,2	69,55	9,4	0,982
6				77,9	-0,2	13,1	67,39	18,1	1,018
7				79,5	-0,5	10,0	71,31	12,3	1,007
8				77,6	-0,5	11,4	68,24	17,0	1,024
31				75,0	-0,5	13,1	64,34	17,2	1,044
32				80,9	-0,5	11,5	71,42	9,2	0,986
33				77,8	-0,4	11,6	68,38	14,0	1,023
60				81,4	-0,6	11,6	71,86	6,8	0,998
61				78,8	-0,9	9,4	70,93	7,5	1,005
64				79,1	-0,4	10,4	70,60	9,3	1,023

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	DSC Tm 1a (C)	DSC Tm 1b (C)	DCS Tch 2 (C)	DCS Tcc (C)	% Crist.
21	9,2	2,4	0	200	241	157	148	39,6
71	10,6	2,5	21,1	179	241	156	149	37,1
10	9,6	2,5	3,4	175	239	154	145	34,4
39	10,8	2,5	12,9	192	239	161	148	34,8
68	10,6	2,4	30,3	196	238	158	149	32,7
49	9	8	26,7	193	233	161	150	34,3
50	10,9	11,4	2	194	242	160	147	32,7
72	13,4	11,9	55,4	186	240	157	149	33,9
25	11,4	11,1	1,9	191	239	159	146	39,3
67	9,5	11,1	62,4	200	240	156	147	38,9
66	26,3	6	29,8	185	238	157	155	36,5
19	22,8	18,5	54,2	189	235	158	155	37,4
26	21,2	17,2	1,8		239	158	147	50,4
1	23,2	19,3	50,2		234	156	168	38
2	24,6	19,6	61,6	191	240	158	150	35,2
3	24,8	19,5	59,5		236	156	162	35,1

27	24,7	18,5	46,3		236	155	168	40,4
28	22	17,7	44,7		238	153	170	41,9
29	22,8	18,3	55,3		235	157	158	32,6
57	23	18,3	43,7		239	154	164	30,9
58	22,8	18,9	51,3	235	195	158	156	41,9
59	24,5	18,5	54,4		237	153	169	40,3
52	22,1	18,8	116,4		239	157	149	39
73	24	18,6	47,6	197	236	153	172	36,3
69	25	28,4	85,4		238	150	160	37,1
20	36,7	9,2	0		239	158	151	30,8
65	39,8	9,8	115,7	196	240	157	148	32,6
48	37,6	9,7	2	190	240	160	147	36,4
47	40,4	9,95	123,4	208	241	153	149	39,4
76	37,8	9,9	99,4	191	240	155	151	49,2
12	37,6	30,8	92,2		234	152	168	36,5
51	35,3	44,8	2		238	151	145	38,8
24	37	45	258,2	196	241	153	150	36,9
56	37,7	45,7	2		240	151	145	39,2
11	35,2	45,3	289,2	190	242	151	151	40
77	36,8	42,85	299,4		241	151	153	36,8
6					236	156	170	40,4
7					235	160	164	38,3
8				194	235	158	159	39,6
31					238	155	168	37,3
32					237	161	161	38,2
33					239	159	161	37,3
60				195	236	164	156	39,6
61				177	237	159	150	41,3
64				189	238	158	151	37,2

Amostra	DiscoL*	Disco a*	Disco b*	Disco L* Adj	Turvação do disco moldado	Disco moldado RHI
CM-1	84,6	-0,6	2,3	82,5	7,8	1,0
CM-1	84,9	-0,5	2,5	82,7	6,9	1,0
CM-1	85,2	-0,6	2,4	83,0	10,5	1,0
CM-1	85,4	-0,5	2,3	83,4	6,2	1,0
CM-1	84,9	-0,5	2,5	82,7	6,9	1,0
CM-1	85,1	-0,4	2,2	83,2	7,0	1,0
CM-1	85,1	-0,5	2,3	83,1		1,0

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Resíduo de AA (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	AA Gen 275/10 (ppm)	Turvação da solução (ntu)
21	9,2	2,4	0	21,0	18,5	15,4	7,2
71	10,6	2,5	21,1	11,8	9,4	7,3	11,3
10	9,6	2,5	3,4	37,7	22,7	22,9	10,4
39	10,8	2,5	12,9	18,1	12,7	10,5	5,8
68	10,6	2,4	30,3	20,2	22,2	19,5	25,3
49	9	8	26,7	17,6	8,7	6,0	2,8
50	10,9	11,4	2	25,6	22,1	16,9	5,7
72	13,4	11,9	55,4	11,0	10,0	6,6	13,4
25	11,4	11,1	1,9	38,0	22,9	20,0	2,4
67	9,5	11,1	62,4	21,8	12,7	9,8	8,8
66	26,3	6	29,8	17,0	9,5	6,0	11,1
19	22,8	18,5	54,2	12,8	8,5	6,1	4,4
26	21,2	17,2	1,8	35,9	25,6	17,5	14,1
1	23,2	19,3	50,2	4,9	9,8	6,7	15,2
2	24,6	19,6	61,6	4,1	8,1	6,1	11,0

3	24,8	19,5	59,5	4,1	9,7	5,7	11,2
27	24,7	18,5	46,3	12,8	9,7	7,2	6,2
28	22	17,7	44,7	15,1	9,3	7,4	4,4
29	22,8	18,3	55,3	16,5	9,0	9,6	9,9
57	23	18,3	43,7	15,4	10,5	8,2	4,2
58	22,8	18,9	51,3	16,6	8,7	5,8	3,9
59	24,5	18,5	54,4	12,8	8,5	7,9	6,5
52	22,1	18,8	116,4	21,4	13,9	10,5	8,0
73	24	18,6	47,6	22,9	10,3	7,3	7,2
69	25	28,4	85,4	21,7	9,4	6,2	4,5
20	36,7	9,2	0	24,0	23,0	18,9	22,0
65	39,8	9,8	115,7	14,5	18,1	12,2	21,3
48	37,6	9,7	2	44,7	27,6	21,0	20,5
47	40,4	9,95	123,4	35,5	21,7	20,6	28,5
76	37,8	9,9	99,4	30,7	17,5	15,8	12,2
12	37,6	30,8	92,2	21,7	10,8	8,4	8,3
51	35,3	44,8	2	26,2	34,2	22,6	39,3
24	37	45	258,2	28,2	15,0	10,8	5,7
56	37,7	45,7	2	65,4	41,0	25,7	38,5
11	35,2	45,3	289,2	55,2	22,2	14,7	7,5
77	36,8	42,85	299,4	41,6	18,6	13,8	6,5
6				22,9	31,7		21,0
7				30,1	33,4	25,0	16,6
8				29,4	33,3	23,6	18,5
31				28,2	28,2	20,8	29,8
32				34,2	34,1	26,9	15,3
33				36,6	34,9	18,2	23,5
60				25,6	31,0	22,5	5,5
61				33,6	33,7	15,9	9,8
64				31,3	34,4	22,2	8,5

Amostra	Resíduo de AA	AA GEN 295/5 (ppm)	AA GEN 275/10 (ppm)
CB-12	0,8	17,6	14,7
CB	0,7	16,9	14,7
CB	0,7	16,0	14,2
CB	0,9	18,2	19,3
CB	0,8	16,5	14,2
CB			14,8
CB			14,7
CB	0,8	17,3	14,9
CB		18,8	16,0

Exemplo 6:

O oligômero e procedimento usado são descritos na introdução da seção de Exemplos. As misturas de lítio/alumínio usadas são descritas no Exemplo Comparativo 4. O alvo para alumínio é 10 ou 18 ou 24 ppm. A relação molar alvo para Li:Al é 1:1, 3:1 ou 5:1.

O alvo para P:M MR é 0,6. No Estágio 14 da disposição

seguinte, 85% de ácido fosfórico é adicionado. 85% de ácido fosfórico é adicionado como uma solução 50:50 ou 1:1 de 85% de ácido fosfórico e água Millipore. A amostra 111 não contém muito, se presente, fósforo. O limite de detecção para fósforo é cerca de 2 ppm. A amostra 111 serve como um exemplo P:M MR ~ 0 para Li:Al MR de 1:1.

O reator de polimerização é operado de acordo com o sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição. A temperatura nos estágios de 5 a 16 da disposição é 280° C. O tempo do finalizador usado no estágio 12, 140 minutos, é prognosticado a partir dos tempos do finalizador do Exemplo Comparativo 4.

Estágio	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Vácuo (torr)	Agitação (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	280*	30*	300
6	2	280	30	300
7	1	280	30	200*
8	20	280	30	200
9	2	280	4*	200
10	60	280	4	200
11	2	280	0,5*	30*
12	140	280	0,5	30
13	3	280	650*	30
14	2	280	650	30
15	1	280	140*	45*
16	5	280	140	45

* = declive

O sistema de agitação é automaticamente calibrado com torque entre os estágios 4 e 5.

Tabela 10

Amostra	Relação molar Li:Al	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP Li:Al MR	ICP P (ppm)	P:M MR act.	lhV (dL/g)
111	1	22,2	5,8	1,02	2,9	0,1	0,857
116	1	26,5	6,3	0,92	44,7	0,8	0,845
119	1	23,8	5,7	0,93	43,7	0,8	0,809
112	3	16	13,7	3,33	37,3	0,5	0,873
120	3	17,2	13,9	3,14	47	0,6	0,84
114	3	17,2	13,6	3,07	56,3	0,7	0,822
115	5	11,6	11,8	3,95	51,5	0,8	0,834
118	5	9,6	12	4,86	38,7	0,6	0,835

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	L* Novo	a* Novo	b* Novo	L* Novo Adj
111	22,2	5,8	2,9	87,6	-2,9	8,3	79,9
116	26,5	6,3	44,7	88,1	-2,5	6,7	81,7
119	23,8	5,7	43,7	88,0	-2,8	7,7	80,7
112	16	13,7	37,3	89,2	-3,1	11,0	79,1
120	17,2	13,9	47	85,0	-3,0	8,9	76,7
114	17,2	13,6	56,3	86,3	-2,8	8,1	78,7
115	11,6	11,8	51,5	86,2	-2,6	9,5	77,6
118	9,6	12	38,7	85,4	-2,8	8,7	77,3
113	9,5	11,5	41,6	88,0	-3,0	9,4	79,3

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Disco L*	Disco a*	Disco b*	Disco L* Adj	Disco moldado RHI
111	22,2	5,8	2,9	86,2	-2,9	11,8	75,7	0,990
116	26,5	6,3	44,7	86,6	-2,0	8,7	78,8	0,987
119	23,8	5,7	43,7	86,4	-1,9	8,3	78,9	0,996
112	16	13,7	37,3	86,7	-3,4	13,8	74,3	0,976
120	17,2	13,9	47	83,7	-3,0	13,7	71,5	1,031
114	17,2	13,6	56,3	84,6	-2,8	12,3	73,6	1,031
115	11,6	11,8	51,5	86,3	-2,6	11,2	76,4	0,997
118	9,6	12	38,7	86,3	-2,6	10,9	76,5	0,998
113	9,5	11,5	41,6	86,8	-2,6	10,7	77,2	0,991
CM-01				85,1	-0,5	2,3	83,1	0,981
CB-12								
CM-01				85,4	-0,6	1,8	83,7	1,011

Amostra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	AA Gen 275/10 (ppm)	Turvação da solução (ntu)
111	22,2	5,8	2,9	20,1	18,2	11,6
116	26,5	6,3	44,7	12,4	8,8	9,1
119	23,8	5,7	43,7	11,6	9,2	13,6
112	16	13,7	37,3	10,3	7,4	4,0
120	17,2	13,9	47	9,4	7,6	9,4
114	17,2	13,6	56,3	9,3	7,6	7,0
115	11,6	11,8	51,5	11,1	8,3	3,4
118	9,6	12	38,7	8,5	6,4	3,9
113	9,5	11,5	41,6	8,8	8,4	3,9
CM-01						
CB-12				18,8	16,0	
CM-01						

REIVINDICAÇÕES

- 5 1. Composição de polímero de poliéster, caracterizada pelo fato de que compreende: polímeros de poliéster compreendendo unidades de repetição de arilato de alquileno, e átomos de alumínio em uma quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero tendo um It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido através de uma polimerização da fase em fusão, e um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.
- 10 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem unidades de repetição compreendendo tereftalato de etileno, naftalato de etileno, ou tereftalato de trimetileno.
- 15 3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido polímero tem unidades de repetição de tereftalato de etileno.
- 15 4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a referida composição compreende ainda átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino.
- 20 5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a referida composição compreende ainda átomos de fósforo.
- 20 6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que a composição contém átomos de lítio.
- 25 7. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que a composição contém átomos de sódio.
- 25 8. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que a composição contém átomos de potássio.
9. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a composição contém átomos de alumínio em uma quantidade na faixa de 3 ppm a 100 ppm com base no peso do polímero de

poliéster.

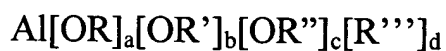
10. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a composição compreende átomos de alumínio e átomos de metal alcalino compreendendo átomos de lítio, átomos de sódio, ou átomos de potássio, e a quantidade de alumínio está dentro de uma faixa de 3 ppm a 100 ppm com base no peso do polímero de poliéster, e a relação molar dos referidos átomos de metal alcalino para átomos de alumínio está dentro de uma faixa de 0,1 a 75.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os polímeros de poliéster têm um It.V. de pelo menos 0,76 dL/g obtidos no processo de polimerização da fase em fusão.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição tem uma taxa de geração de acetaldeído de 13 ppm ou menos.

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio são derivados de compostos de alumínio tendo pelo menos um substituinte orgânico.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os compostos de alumínio tendo pelo menos um substituinte orgânico são representados pela formula:



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

15. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio são obtidos a partir de compostos de alumínio dispersos ou dissolvidos em um diluente ou um veículo reativo com um ou mais ingredientes formando poliéster ou estão

contidos dentro de um concentrado de polímero de poliéster.

5 16. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliéster é feito sem a adição de cobalto ao processo da fase em fusão para a fabricação do referido polímero de poliéster.

17. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição contém menos do que 5 ppm de átomos de titânio cataliticamente ativos.

10 18. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliéster é feito sem a adição de quaisquer átomos de metais catalisadores a não ser uma ou mais fontes de átomos de alumínio e uma ou mais fontes de átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino a um processo da fase em fusão para fabricar os polímeros de poliéster.

15 19. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda átomos de fósforo, preferivelmente obtidos a partir de ácido fosfórico, ácido de fósforo, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfônicos, derivados de ácido fosfônico, ou cada de seus sais e ésteres e derivados.

20 20. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda metal alcalino terroso ou metais alcalinos, em que a relação molar dos átomos de metal alcalino para átomos de alumínio é de 0,1 a 75 e átomos de fósforo, em que a relação molar de moles de fósforo P para os moles totais cumulativos M de alumínio, metais
25 alcalinos terrosos e metais alcalinos está na faixa de 0,1 a 3.

21. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a referida composição tem um grau de cristalinidade de pelo menos 30%, uma taxa de geração de AA de 15 ppm ou menos, um L* de pelo menos 60, e um It.V. de pelo menos 0,76 dL/g obtido

em uma polimerização da fase em fusão.

22. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente com ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90 % 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

(b) um componente com hidroxila compreendendo pelo menos 90 % em mol dos resíduos de etileno glicol ou 1,3-propanodiol,

com base em 100 % em mol de resíduos do componente com ácido carboxílico e 100 % em mol de resíduos do componente com hidroxila no polímero de poliéster, e a quantidade de alumínio está dentro de uma faixa de 3 ppm a 100 ppm com base no peso do polímero de poliéster, a referida composição compreendendo ainda átomos de metal alcalino e átomos (P) de fósforo, e a relação molar de metal alcalino para alumínio está dentro de uma faixa de 0,1 a 10, e a relação molar de fósforo para os moles cumulativos de átomos de alumínio e átomos alcalinos (P:M) está na faixa de 0,1 a 3.

23. Pré-forma de garrafa, caracterizada pelo fato de que foi obtida a partir da composição como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 22.

24. Processo contínuo para a fabricação de polímeros de poliéster como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de que compreende a adição de átomos de fósforo a uma massa fundida de poliéster, a referida massa fundida de poliéster contendo a) átomos de alumínio e b) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, em que os referidos átomos de fósforo são adicionados à massa fundida de poliéster quando uma ou mais das seguintes condições são satisfeitas ou depois ou antes da solidificação da massa fundida de poliéster:

a) a massa fundida de poliéster alcança um It.V. de pelo menos 0,50 dL/g ou

b) vácuo aplicado à massa fundida de poliéster, se presente, é pelo menos parcialmente liberado, ou

5 c) se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização da fase em fusão, adicionar o composto de fósforo dentro de um reator final para fazer o polímero de poliéster ou depois do reator final e antes do cortador para cortar a massa fundida de poliéster, ou

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

e) o It.V. da massa fundida de poliéster está dentro de +/- 0,15 dL/g do It.V. obtido durante a solidificação; ou

15 f) a um ponto dentro de 20 minutos ou menos da solidificação da massa fundida de poliéster.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que os átomos de fósforo são adicionados à massa fundida de poliéster depois que a massa fundida de poliéster obtém um It.V. de pelo menos 0,74 dL/g.

20 26. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que os átomos de fósforo são adicionados à massa fundida de poliéster depois de levar a pressão do reator final a um nível de 600 mm Hg ou maior e antes que a massa fundida de poliéster seja solidificada.

25 27. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o processo compreende um processo de polimerização contínua da fase em fusão tendo uma produção de pelo menos 1 tonelada/dia em uma operação em estado estacionário.

28. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o tempo de reação da massa fundida de poliéster a partir de

um It.V. de 0,40 dL/g através de até um It.V. na faixa de pelo menos 0,68 dL/g é 150 minutos ou menos.

29. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o It.V. da massa fundida de poliéster durante a solidificação é entre 0,82 dL/g e 0,92 dL/g antes da adição de átomos de fósforo.

30. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o vácuo é aplicado em um reator de policondensação final com uma pressão entre 0,5 e 1,0 torr e a uma temperatura entre 270° C a 285°C.

31. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente com ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80 % em mol dos resíduos de ácido tereftálico e derivados de ácido tereftálico, e

(b) um componente com hidroxila compreendendo pelo menos 80 % em mol dos resíduos de etileno glicol,

com base em 100 por cento em mol de resíduos do componente com ácido carboxílico e 100 por cento em mol de resíduos do componente com hidroxila no polímero de poliéster.

32. Artigo, caracterizado pelo fato de que é obtido por alimentação de grânulos para uma zona de processamento de massa fundida, fundindo os grânulos para formar uma massa fundida de poliéster, e formar um artigo a partir da massa fundida de poliéster, os referidos grânulos tem um It.V. de pelo menos 0,72 dL/g e não foram polimerizados no estado sólido, os referidos grânulos compreendendo polímeros de poliéster e:

a) átomos de alumínio; e

b) átomos alcalinos terrosos ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino; e

c) átomos de fósforo

em que o referido artigo tem um nível de acetaldeído menor do que 11 ppm.

33. Artigo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o referido artigo é uma pré-forma de garrafa.

5 34. Artigo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa é feita sem a adição de removedores de acetaldeído orgânico.

35. Artigo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o It.V. dos grânulos é pelo menos 0,76 dL/g.

10 36. Artigo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que os grânulos contêm átomos de fósforo em uma quantidade de pelo menos 20 ppm.

37. Artigo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o artigo tem um L* de pelo menos 70.

RESUMO

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

5 Composição de polímero de poliéster contendo polímeros de poliéster tais como polímeros tendo unidades de repetição de tereftalato de etileno, átomos de alumínio em uma quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, os polímeros de poliéster tendo um It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtidos na polimerização da fase em fusão e um nível de
10 resíduo de acetaldeído de 10 ppm ou menos. Também são providas composições de polímero de poliéster contendo polímeros de poliéster e:

(i) átomos de alumínio

(ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, e

15 (iii) um desativador de catalisador tal como um composto de fósforo. O composto de fósforo é adicionado à massa fundida de poliéster ou mais tarde na policondensação ou quando da re-fusão do polímero de poliéster sólido. O polímero de poliéster exibe um bom brilho L*, limpidez, e níveis baixos de acetaldeído gerado quando da fusão.