

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

(21) **PI0616029-8 A2**

(22) Data de Depósito: 05/09/2006
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 3/20 2006.01
C08J 3/205 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA A ADIÇÃO DE UM ADITIVO EM UMA MASSA FUNDIDA DE POLÍMERO**

(30) Prioridade Unionista: 08/08/2006 US 11/500862,
16/09/2005 US 60/717985

(73) Titular(es): EASTMAN CHEMICAL COMPANY

(72) Inventor(es): Bruce Roger Debruin, Kenrick Lyle Venett

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006034524 de 05/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/035249 de 29/03/2007

(57) Resumo: METODO PARA A ADIÇÃO DE UM ADITIVO EM UMA MASSA FUNDIDA DE POLÍMERO Método para adicionar um aditivo em uma massa fundida de polímero, de preferência, uma massa fundida de polímero de poliéster como polietileno tereftalato (PET), que é composto de: a. descarga de uma massa fundida de polímero de um reator para formar uma corrente de massa fundida de polímero descarregada, e b. solidificar a referida corrente de massa fundida de polímero descarregada, e e. antes da solidificação, alimentar uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada para uma corrente de escoamento para formar uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento, e d. alimentar um aditivo na referida massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo um aditivo, e e. alimentar a corrente de escoamento contendo um aditivo para um local a montante do local de alimentação da formação da referida corrente de escoamento.

“MÉTODO PARA A ADIÇÃO DE UM ADITIVO EM UMA MASSA FUNDIDA DE POLÍMERO”

1. CAMPO DA INVENÇÃO

5 A invenção pertence à adição de aditivos em uma corrente de massa fundida de polímero, e mais especialmente, à adição de aditivos em uma corrente de massa fundida de polímero, como um polímero de poliéster, por intermédio de uma corrente de escoamento.

2. FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10 Os polímeros, e especialmente, os polímeros de poliéster, com frequência, são feitos contendo um ou mais aditivos, dependendo do uso final desejado do polímero. Por exemplo, no caso do polímero de poliéster, é comum ele incorporar um ou mais inibidores de ultravioleta, partículas para melhorar o reaquecimento de pré-formas de garrafas que são feitas a partir do polímero de poliéster, tonalizantes ou pigmentos de partículas coloridas, 15 removedores ou inibidores de acetaldeído, desativadores ou estabilizadores de catalisador, material de barreira de oxigênio, e auxiliares de redução de atrito, auxiliares de cristalização, modificadores de impacto, e assim por diante. Em alguns casos, estes aditivos são insolúveis no polímero e requerem uma boa mistura. Adicionalmente, alguns aditivos poderão ser sensíveis à exposição a 20 altas temperaturas por períodos prolongados de tempo, conforme tipicamente é visto em um processo de policondensação. Em outros casos, alguns aditivos poderão inibir a atividade dos catalisadores.

Assim sendo, existe um desejo de se produzir um método para a adição de aditivos em uma corrente de massa fundida de polímero de uma 25 forma que pelo menos minimize o tempo de exposição a altas temperaturas, ou não iniba a atividade dos catalisadores, ou produza uma boa mistura, ou uma combinação dos mencionados anteriormente.

São conhecidos métodos para adicionar dispersões ou soluções de aditivos em veículos de baixo peso molecular como etileno glicol, ou em

veículos reativos de peso molecular maior, como polioxialquilenos polióis, em uma reação em fase em fusão após a esterificação e para a policondensação. Estes processos, no entanto, resultam na adição extra de glicol em uma mistura de oligômeros ou para dentro da massa fundida de polímero, o que é indesejável em alguns casos, especialmente se a pessoa prossegue adiante visando concluir a reação de policondensação. A adição do aditivo puro sem um veículo, usualmente é muito difícil de medir-se ou adicionar-se na quantidade desejada.

3. BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 É agora apresentado um método para adicionar um aditivo em uma massa fundida de polímero, de preferência, uma massa fundida de polímero de poliéster, composto de:

- a. descarga de uma massa fundida de polímero de um reator para formar uma corrente de massa fundida de polímero descarregada, e
- 15 b. solidificar a referida corrente de massa fundida de polímero descarregada, e
- c. antes da solidificação, alimentar uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada para uma corrente de escoamento, para formar uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento, e
- 20 d. alimentar um aditivo na referida massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo um aditivo, e
- e. alimentar a corrente de escoamento contendo um aditivo para um local a montante do local de alimentação que forma a referida
- 25 corrente de escoamento.

O aditivo é líquido ou sólido, e pode ser adicionado puro ou com quantidades mínimas de fluido de veículo, e pode ser bombeado para a corrente de escoamento de polímero ou alimentado através de uma extrusora para dentro da corrente de escoamento de polímero.

4. BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um diagrama de fluxo de processo ilustrando um método de corrente de escoamento para a adição de aditivos em uma corrente de massa fundida de polímero.

5 A figura 2 é uma realização alternativa para ilustrar um método de corrente de escoamento para a adição de aditivos e polímeros ou segundo aditivos em uma corrente de massa fundida de polímero.

5. DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 Deve-se notar que, conforme usado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares (um), (uma) e (o) incluem os equivalentes no plural, a não ser que o contexto dite claramente de outra forma. Por exemplo, a referência ao processamento ou produção de um "polímero", uma "pré-forma", "artigo", "recipiente", ou "garrafa" se destina a incluir o processamento ou produção de uma quantidade de polímeros, pré-

15 formas, artigos, recipientes ou garrafas. As referências a uma composição contendo "um" ingrediente ou "um" polímero se destina a incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, além daquele mencionado.

 "Composto de" ou "contendo" ou "tendo", significa que pelo menos o composto, o elemento, a partícula, ou etapa de método, etc.,

20 mencionado deve estar presente na composição ou artigo ou método, mas não exclui a presença de outros compostos, catalisadores, materiais, partículas, e etapas de métodos, etc., mesmo se esses outros compostos, materiais, partículas, etapas de método, etc têm a mesma função daquele que foi mencionado, a não ser que seja expressamente excluído nas reivindicações.

25 Deve-se também entender que a menção a uma ou mais etapas do método não prevê a presença de etapas adicionais do método antes ou após as etapas citadas combinadas ou etapas do método de intervenção entre aquelas etapas expressamente identificadas. Além disso, a utilização de letras nas etapas de processo é um meio conveniente para a identificação de

atividades ou etapas distintas, e a não ser que seja especificado de outra forma, as etapas do processo citadas podem ser arranjadas em qualquer seqüência.

5 A expressão de uma faixa inclui todos os números inteiros e frações da mesma, dentro da faixa. A expressão de uma temperatura ou de uma faixa de temperaturas em um processo, ou de uma mistura de reação, ou de uma massa fundida ou aplicado a uma massa fundida, ou de um polímero ou aplicado a um polímero, significa em todos os casos que a limitação foi satisfeita se a temperatura aplicada, a temperatura real da massa fundida ou
10 polímero, ou ambas são a temperatura especificada ou estão dentro da faixa especificada.

A palavra "composição" significa que cada ingrediente listado está presente na composição e não significa que qualquer ingrediente na composição não está ligado ou não reagiu. A composição poderá ser sólida ou
15 líquida. Os ingredientes mencionados na composição poderão estar ligados, não ligados, reagidos, não reagidos, e a não ser que seja especificado de outra forma, em um estado de oxidação.

Composição polimérica "acabada" ou corrente de massa fundida de polímero significa a composição polimérica obtida a partir da policondensação em fase em fusão de uma massa fundida de polímero, sem
20 quaisquer alterações adicionais na composição. As alterações e modificações na composição poderão ser feitas na composição polimérica acabada, após a solidificação do processo de policondensação em fase em fusão.

Os valores It.V. descritos em toda esta descrição são
25 apresentados em unidades dL/g conforme calculado da viscosidade inerente medida a 25 ° C e 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano por peso. As amostras de polímero são dissolvidas no solvente em uma concentração de 0,25 g/50 ml. A viscosidade das soluções poliméricas é determinada utilizando-se um viscosímetro diferencial modificado Viscotek. Uma

descrição do princípio de operação dos viscosímetros diferenciais pode ser encontrada na ASTM D 5225. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade medida da solução. As seguintes equações descrevem tais medições de viscosidade da solução e cálculos posteriores para o Ih.V. e do

5 Ih.V. para o It. V:

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_0)]/C$$

onde

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

10 $\ln$ = logaritmo natural

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

t_0 = tempo de escoamento do solvente puro através de um tubo capilar

15 c = concentração de polímero em g/100 ml de solvente (0,50%)

A viscosidade intrínseca é o valor limite em diluição infinita da viscosidade específica de um polímero. Ele é definido pela seguinte equação:

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

20 onde

η_{int} = viscosidade intrínseca

η_r = viscosidade relativa = t_s/t_0

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

25 A calibração do instrumento envolve um teste triplo de um material de referência standard e então a aplicação das equações matemáticas apropriadas para produzir os valores Ih,V "aceitos". Os três valores usados

para a calibração devem estar dentro de uma faixa de 0,010; se não, corrigir os problemas e repetir o teste do standard até que sejam obtidos três resultados consecutivos dentro desta faixa.

Fator de calibração = Ih.V. aceito do material de referência/média das três determinações

5 A viscosidade inerente incorreta (η_{inh}) de cada amostra é calculada a partir do viscosímetro relativo modelo Y501 Viscotek utilizando-se a seguinte equação:

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

onde

P_2 = a pressão no capilar P_2

P_1 = a pressão no capilar P_1

10 $\ln$ = logaritmo natural

K = constante de viscosidade obtida pela leitura da linha de referência

C = concentração do polímero em g/100 ml de solvente

15 O ih.V. corrigido, com base na calibração com materiais de referência standard, é calculado como se segue:

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

A viscosidade intrínseca (It. V. ou η_{int}) poderá ser estimada utilizando-se a equação de Billmeyer como se segue:

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

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

20 "Átomos" conforme usado em conjunto com um metal de transição significa que o átomo de metal de transição ocupa qualquer estado de oxidação, qualquer estado morfológico, qualquer estado estrutural, e qualquer estado químico, se é adicionado ou está presente no polímero ou composição do material.

A corrente de massa fundida de polímero é qualquer polímero que está em um estado líquido e que é adequado para receber um aditivo. Exemplos de tais correntes de massa fundida de polímero são polímeros termoplásticos, e mais de preferência, os polímeros de poliéster, e mais especialmente, os polímeros de poliéster contendo unidades de repetição de tereftalato ou naftalato.

O "polímero de poliéster" é qualquer polímero de poliéster termoplástico. Os polímeros de poliéster termoplásticos da invenção são distintos dos polímeros de cristal líquido e dos polímeros termocurados pelo fato dos polímeros termoplásticos não terem nenhuma estrutura ordenada apreciável enquanto que na fase líquida (em fusão), eles podem ser fundidos outra vez e moldados outra vez em um artigo moldado, e os polímeros de cristal líquido e os polímeros termocurados não são adequados para as utilizações pretendidas, tais como embalagem ou estiramento em um molde para produzir um recipiente.

O polímero de poliéster contém unidades de repetição arilato de alquilenos, como alquilenos tereftalato ou alquilenos naftalato, na cadeia polimérica. Mais exemplos específicos destas unidades de repetição incluem etileno tereftalato, etileno naftalato, e trimetileno tereftalato. São mais preferidos os polímeros de poliéster que são compostos de:

(i) um componente de ácido carboxílico composto pelo menos de 80% em moles de resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6-di- carboxílico, ou mistura dos mesmos, e

(ii) um componente hidroxila composto pelo menos de 40% em moles, ou pelo menos 60% em moles, ou pelo menos 80% em moles dos resíduos de etileno glicol ou propano glicol ou cicloexano dimetanol, de preferência, etileno glicol, baseado em 100% em moles de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100% em moles de resíduos do

componente hidroxila do polímero de poliéster.

Tipicamente, os poliésteres tais como polietileno tereftalato, são feitos pela reação de um diol como etileno glicol com um ácido dicarboxílico, como o ácido livre ou seu dialquil éster C_1-C_4 para produzir um monômero e/ou oligômeros de éster, que são então policondensados para produzirem o poliéster. Mais de um composto contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico podem ser reagidos durante o processo. Todos os compostos que entram no processo contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico que se tornam parte do referido produto de poliéster fazem parte do "componente de ácido carboxílico". A % em moles de todos os compostos contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico que estão no produto é completada até 100. Os "resíduos" de compostos contendo grupos ou derivados de ácido carboxílico que estão no referido produto de poliéster referem-se à porção do referido composto que permanece no referido produto de poliéster depois que o referido composto é condensado com um composto contendo grupos hidroxila e adicionalmente é policondensado para formar cadeias de polímero de poliéster com comprimentos variados.

Mais de um composto contendo grupos ou derivados de hidroxila pode tornar-se parte do produto de polímero de poliéster. Todos os compostos que entram no processo contendo grupos hidroxila ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto de poliéster, fazem parte do componente hidroxila. A % em moles de todos os compostos contendo grupos ou derivados de hidroxila que se tornam parte do referido produto de poliéster é completada até 100. Os "resíduos" do composto hidroxila funcional ou derivados do mesmo que fazem parte do referido produto de poliéster referem-se à porção do referido composto que permanece no referido produto de poliéster depois que o referido composto é condensado como um composto contendo grupos de ácidos carboxílico ou derivados do mesmo e além disso, são policondensados para formar cadeias de polímero de poliéster com

comprimentos variados.

A % em moles de resíduos de hidroxila e resíduos de ácido carboxílico no produto pode ser determinada através de NMR de prótons.

Em outra realização preferida, o polímero de poliéster é composto de:

(a) um componente de ácido carboxílico composto pelo menos de 90% em moles, ou pelo menos 92% em moles, ou pelo menos 96% em moles de resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(b) um componente hidroxila composto pelo menos de 90% em moles, ou pelo menos 92% em moles, ou pelo menos 96% em moles de resíduos de etileno glicol ou propanodiol, mais de preferência, etileno glicol, com base em 100% em moles de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100% em moles de resíduos do componente hidroxila no polímero de poliéster.

A reação do componente de ácido carboxílico com o componente hidroxila durante a preparação do polímero de poliéster não é limitada às percentagens molares mencionadas, porque pode se utilizar um grande excesso do componente hidroxila, se desejado, como por exemplo, da ordem de até 200% em moles em relação a 100% em moles do componente de ácido carboxílico utilizado. O polímero de poliéster feito pela reação, no entanto, conterá as quantidades mencionadas de resíduos de ácido dicarboxílico aromático e resíduos de etileno glicol.

Os derivados de ácido tereftálico e do ácido naftaleno dicarboxílico incluem dialquil tereftalatos C_1 - C_4 e dialquil naftalatos C_1 - C_4 , como dimetil tereftalato e dimetil naftalato.

Modificadores podem estar presentes em quantidades de até 40% em moles, ou até 20% em moles, ou até 10% em moles, ou até 8% em

moles, ou até 4% em moles, com base no número total de moles dos seus respectivos componentes no polímero. Mono, tri e modificadores funcionais maiores, de preferência, e estão presentes em quantidades somente de até cerca de 8% em moles, ou até 4% em moles.

5 Além do componente diácido de ácido tereftálico, os derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, os componentes de ácido carboxílico no poliéster atual poderão incluir um ou mais compostos modificadores adicionais de ácido carboxílico. Tais compostos modificadores
10 adicionais de ácido carboxílico incluem compostos de ácido monocarboxílico, compostos de ácido dicarboxílico, e compostos com um número maior de grupos de ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos, de preferência, tendo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos, de preferência, tendo 4 a 12 átomos de
15 carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, de preferência tendo 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores úteis como um componente ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido cicloexano-1,4-dicarboxílico, ácido cicloexano diacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico,
20 ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e semelhantes, com o ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico e o ácido cicloexano-1,4-dicarboxílico sendo os mais preferidos. Deve-se entender que o uso de anidridos do ácido correspondente, ésteres, e cloretos ácidos destes ácidos são incluídos no termo "ácido carboxílico". Também é
25 possível que agentes e compostos de ramificação de composto tricarboxílico com um número maior de grupos de ácido carboxílico possam modificar o poliéster, juntamente com os terminadores de cadeia de ácido monocarboxílico.

Além de um componente hidroxila composto de etileno glicol,

o componente hidroxila do poliéster atual poderá incluir modificadores adicionais mono-óis, dióis, ou compostos como um número maior de grupos hidroxila. Exemplos de compostos modificadores de hidroxila incluem dióis cicloalifáticos, de preferência, tendo 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos, de preferência, tendo 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos mais
 5 específicos de tais dióis incluem dietileno glicol; trietileno glicol; 1,4-cicloexano di- metanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5- diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metil pentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etil- hexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-
 10 (1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroximetoxi)-benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxi-cicloexil)-propano; 2,4-diidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano; Como modificadores, o polímero de poliéster, de preferência, poderá conter tais comonômeros como ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, 1,4-
 15 cicloexano dimetanol, e dietileno glicol.

A composição de poliéster poderá incluir misturas de polialquileno tereftalato e/ou polialquileno naftalatos juntamente com outros polímeros termoplásticos, tais como policarbonatos (PC) e poliamidas. É preferível que a composição de poliéster seja composta de uma maioria de
 20 polímeros de poliésteres, mais de preferência, em uma quantidade pelo menos de 80% em peso, ou pelo menos 95% em peso, e mais de preferência, 100% em peso, com base no peso de todos os polímeros termoplásticos (excluindo cargas, compostos ou partículas inorgânicas, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros que possam formar uma fase descontínua). É
 25 também preferível que os polímeros de poliéster não contenham nenhuma carga, fibras, ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formem uma fase descontínua.

Em uma realização, a composição contém polímeros de poliéster de reciclo após consumo ("PCR") presentes na composição que são

adicionados na corrente de escoamento e que poderão ser a massa fundida de polímero em um concentrado que carrega os aditivos para incorporação na corrente de escoamento. Desta forma, é apresentado um meio conveniente, tanto para a adição como para a mistura ou transesterificação de PCR no polímero de poliéster virgem assim como a adição dos aditivos desejados no polímero virgem em uma etapa. Em uma realização, a composição de polímero acabado contém pelo menos 5% em peso de PCR, ou pelo menos 10% em peso de PCR, ou pelo menos 15% em peso de PCR. Em outra realização, sucata, rejeitos, ou polímero de poliéster virgem moído novamente, podem ser adicionados na corrente de escoamento, de tal forma que a composição polimérica acabada também contenha pelo menos 0,5% em peso, ou pelo menos 1% em peso, ou pelo menos 5% em peso de sucata, polímero moído novamente, ou descartado, ou mesmo polímero fora de especificação.

A massa fundida de polímero de poliéster pode ser preparada por qualquer procedimento de esterificação e polimerização conhecido na arte que seja suficiente para efetuar a esterificação e a policondensação para produzir um polímero de poliéster com o It.V. desejado. Os processos de produção da fase da massa fundida de poliéster incluem a condensação direta de um ácido dicarboxílico com o diol, opcionalmente na presença de catalisadores de esterificação, na zona de esterificação, seguido pela policondensação no pré-polímero, pré-acabamento, e/ou zonas de acabamento e na presença de um catalisador de policondensação. Catalisadores de policondensação típicos incluem quaisquer daqueles conhecidos na arte, como aqueles baseados nos átomos de antimônio, germânio, titânio, metais alcalino terrosos ou metais alcalinos, alumínio, magnésio, manganês, zinco, cobalto, estanho, e outros átomos de metal conhecidos.

Na invenção, uma massa fundida de polímero é descarregada de um reator para formar uma corrente descarregada de massa fundida de

polímero. A massa fundida de polímero é feita em um processo de fase em fusão para a produção do polímero de poliéster. O processo de fase em fusão inclui todo o equipamento e processos usados para a produção de um isolado de um polímero sólido obtido de reagentes utilizados para a produção do polímero.

O reator poderá ser qualquer reator usado no processo de fase em fusão para a produção do polímero de poliéster, desde que uma massa fundida de polímero de poliéster esteja presente. Os reatores, desejosamente, são reatores de policondensação, e se enquadram em uma variedade de um ou mais nomes, incluindo um reator de pré-polimerização, um reator de pré-acabamento, um reator do primeiro estágio, um reator do segundo estágio, ou um reator de acabamento ou seus equivalentes. A policondensação tipicamente é continuada em um ou mais vasos de acabamento e geralmente, mas não necessariamente, elevada para temperaturas mais altas do que aquelas presentes na zona de pré-polimerização, até um valor dentro de uma faixa de 250 ° C a 310 ° C, mais genericamente, de 270 a 300 ° C, até que o It.V. da massa fundida seja aumentado para um It.V. final desejado. O vaso final, geralmente conhecido na indústria como um "polimerizador maior", "equipamento de acabamento", ou "policondensador", usualmente é também operado em uma pressão inferior àquela utilizada na zona de pré-polimerização para expulsar ainda mais o diol e/ou outros subprodutos e aumentar o peso molecular da massa fundida de polímero. A pressão na zona de acabamento poderá estar dentro da faixa de cerca de 0,2 a 20 mm de Hg, ou 0,2 a 10 mm de Hg, ou 0,2 a 2 mm de Hg. Apesar da zona de acabamento tipicamente envolver a mesma química básica que a zona do pré-polímero, o fato do tamanho das moléculas, e portanto da viscosidade ser diferente, significa que as condições da reação também são diferentes. No entanto, conforme o reator de pré-polímero, cada um dos vasos de acabamento é operado a vácuo ou com gás inerte, e cada um é tipicamente, mas não

necessariamente agitado mecanicamente para facilitar a remoção do diol e/ou outros subprodutos. Embora tenha sido feita referência a uma variedade de condições de operação com valores distintos de It.V., poderão ser implementadas condições diferentes de processo dentro ou fora dos valores de It.V. mencionados, ou as condições de operação mencionadas poderão ser aplicadas em pontos de It.V. na massa fundida de forma diferente das mencionadas. Além disso, as condições de processo poderão ser ajustadas, com base no tempo de reação ao invés de se medir ou prever o It.V. da massa fundida. O processo também não é limitado ao uso de reatores de tanques em série ou em paralelo ou ao uso de vasos diferentes para cada zona. Por exemplo, os reatores poderão ser um ou mais reatores de tubo. Nem é necessário dividir-se a reação de policondensação em uma zona de pré-polímero e uma zona de acabamento, porque a reação de policondensação pode acontecer com pequenas variações nas condições de operação ao longo do tempo em um reator de policondensação ou em vários reatores em série, em uma batelada, semi-batelada, ou em um processo contínuo.

A massa fundida de poliéster deve ter uma It.V. pelo menos de 0,2 dL/g, ou pelo menos 0,3 dL/g, ou pelo menos 0,4 dL/g, ou pelo menos 0,5 dL/g, ou pelo menos 0,60 dL/g, ou pelo menos 0,68 dL/g, e desejavelmente 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, na corrente de massa fundida de polímero descarregada. De preferência, a massa fundida de polímero é descarregada do reator final usado no processo de fase em fusão, tipicamente conhecido como o equipamento de acabamento ou reator final de policondensação. Mais de preferência, a massa fundida de polímero é descarregada do fundo ou último estágio do reator final do processo de fase em fusão. Conforme mostrado na figura 1, uma massa fundida de polímero 101, como uma massa fundida de polímero de poliéster, é alimentada para um vaso de reator final de acabamento (ou policondensação final) onde a

policondensação é continuada, e é descarregado no vaso 102 como uma corrente de massa fundida de polímero 103 através de uma bomba de engrenagens 104 ou com outra força motriz adequada. Em uma realização, o polímero de poliéster na corrente de massa fundida de polímero de poliéster é tem uma It.V. pelo menos de 0,60 dL/g, ou pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,74 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g. No momento em que a massa fundida de polímero é descarregada do reator final 102 ele poderá ou não conter o aditivo que é fornecido pela corrente de escoamento. Conforme mostrado na figura 1, a corrente de massa fundida de polímero descarregada 103 conterá o aditivo fornecido pela corrente de escoamento através da linha 112 que alimenta o reator final 102.

Na etapa b), a corrente de massa fundida de polímero descarregada é finalmente solidificada por qualquer técnica. No momento em que a corrente de massa fundida de polímero descarregada é solidificada, ela conterá o aditivo fornecido através da corrente de escoamento conforme descrito adicionalmente abaixo. O método para solidificar o polímero de poliéster do processo de fase em fusão não é limitado. Qualquer método e aparelho convencional de pelletização ou de corte pode ser utilizado, incluindo, mas não limitado a corte, pelletização e pelletização em tiras (convergência forçada), equipamento de produção de pastilhas, pelletizadores de anel de água, pelletizadores de face quente, pelletizadores submarinos (cortadores) e pelletizadores centrífugos. Por exemplo, a massa fundida de polímero de poliéster da fase em fusão poderá ser direcionada através de uma matriz, ou meramente cortada, ou ambos, direcionada através de uma matriz seguido por corte da massa fundida de polímero. Uma bomba de engrenagens poderá ser utilizada como a força motriz para conduzir a massa fundida de polímero de poliéster através da matriz. Ao invés de se utilizar uma bomba de engrenagens, a massa fundida de polímero de poliéster poderá ser alimentada em uma extrusora de parafusos simples ou gêmeos e extrusado através de uma

matriz, opcionalmente em uma temperatura de 190 ° C ou maior do orifício da extrusora. Tão logo ele passe através da matriz, o polímero de poliéster pode ser estirado em tiras, contatado com um fluido frio, e cortado em grânulos, ou o polímero pode ser pelletizado na cabeça da matriz, 5 opcionalmente embaixo d'água. A massa fundida de polímero de poliéster opcionalmente é filtrada através dos filtros 104 para remover os particulados acima de um tamanho designado, antes de ser cortada.

O produto de fase em fusão é processado até uma forma desejada, como partículas amorfas. O formato das partículas do polímero de 10 poliéster não é limitado, e pode incluir partículas distintas com formato regular ou irregular sem limitação nas suas dimensões, incluindo estrelas, esferas, esferóides, globóides, grânulos com formato cilíndrico, grânulos convencionais, pastilhas, e qualquer outro formato.

Na etapa c), uma porção da corrente de massa fundida de 15 polímero descarregada 103 é alimentada ou é desviada para uma corrente de escoamento 105 para formar uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento, antes da solidificação. A quantidade desviada pode ser controlada por uma válvula ou outro meio adequado conhecido para o controle de fluxo. Uma válvula da corrente de escoamento 106 é detalhada 20 para permitir a remoção de uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada na corrente de escoamento 105. Se desejado, poderá ser utilizada uma bomba opcional para produzir a força motriz para direcionar a massa fundida de polímero de corrente de escoamento de volta para o reator ou qualquer outro reator a montante do reator do qual o polímero 25 descarregado foi retirado.

Na etapa d), é alimentado um aditivo na referida massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de massa fundida de polímero contendo um aditivo. Por exemplo, conforme detalhado na figura 1, um aditivo na corrente de aditivo 107 é alimentado a

partir de uma carga através de uma bomba (não mostrada) ou de qualquer outra fonte, através de bombas como com outros dispositivos para a produção da força motriz para alimentar o aditivo para dentro da corrente de escoamento através de um ponto de injeção de aditivo comum uma válvula de aríete 108 para dentro da linha da corrente de escoamento 105. A quantidade de aditivo utilizada poderá ser regulada através de um regulador. É detalhada uma válvula de aríete 108 de aditivo como um meio para fornecer um fluxo de corrente de aditivo para a corrente de escoamento. A corrente de aditivo adicionada na corrente de escoamento forma uma corrente de massa fundida de polímero contendo um aditivo 109.

O bocal de injeção de aditivo (não detalhado) que fornece o aditivo a partir da linha 107 e alimentando a linha 105 deve ser de um projeto para evitar o entupimento. Por exemplo, o bocal de injeção poderá ter uma porção do orifício que penetra na linha de centro da tubulação da corrente de escoamento. A abertura na ponta do orifício é limitada a um diâmetro suficientemente pequeno para evitar que a massa fundida de polímero da corrente de escoamento penetre no orifício. A pequena restrição cria uma perda de pressão ao longo da ponta quando a composição do aditivo é injetada na massa fundida de polímero de corrente de escoamento. Quando a válvula de aríete é fechada, uma extensão do pistão é inserida no orifício e se estende através da ponta do orifício evitando que o polímero penetre no orifício.

A vazão de alimentação de aditivo para dentro da corrente de escoamento dependerá da concentração desejada do aditivo na corrente de massa fundida de polímero acabado 120 pronta para solidificação.

O aditivo pode ser um aditivo líquido ou um aditivo sólido. Um exemplo de um aditivo líquido é um composto baseado em fósforo utilizado para estabilizar ou desativar os catalisadores de policondensação presentes no reator 102. Um exemplo de um aditivo sólido poderá incluir pós ou dispersões metálicas utilizados como aditivos de reaquecimento ou agentes

de deslizamento, ou de barreira ou de material de varredura que opcionalmente pode ser fundido antes de ser alimentado. De preferência, qualquer aditivo sólido é primeiramente composto de um polímero semelhante ou do mesmo tipo feito no reator para formar um concentrado, e este concentrado é alimentado na forma fundida para a corrente de escoamento.

Por exemplo, um concentrado sólido composto de um aditivo e um polímero de poliéster tendo uma It.V. de pelo menos 0,60 dL/g poderá ser fundido e bombeado (adicionado ou extrusado ou alimentado através de uma bomba de engrenagens para dentro da linha da corrente de escoamento 105 como uma quantidade previamente definida correspondente a uma concentração previamente determinada de aditivo na corrente de massa fundida de polímero descarregada 103 ou na composição de polímero acabado 120. A vazão será determinada pela concentração de aditivo do concentrado, a concentração desejada do aditivo da corrente de massa fundida de polímero descarregada 103 ou na composição de polímero acabado 120, e a vazão da corrente de escoamento. Os meios pelos quais a composição de aditivo sólido pode ser feita e alimentada podem variar. Por exemplo, conforme mencionado acima, grânulos de concentrado sólido pré-fabricados contendo uma quantidade concentrada de aditivo poderão ser alimentados para uma extrusora de um só parafuso, serem fundidos, e alimentados para dentro da linha da corrente de escoamento 105. Alternativamente, o aditivo poderá ser composto e alimentado para dentro da corrente de escoamento. Isto poderá ser feito compondo-se o aditivo puro para dentro de grânulos de polímero de poliéster sólidos em uma extrusora de um só ou de parafusos gêmeos, e alimentando a composição resultante de aditivo fundido para dentro da corrente de escoamento.

A composição da corrente de escoamento na linha 105 conterá aditivo fornecido através da linha 107 porque a corrente de escoamento é

retirada continuamente e a corrente de massa fundida de polímero descarregada contém o aditivo fornecido através da linha 104. No entanto, como somente uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada é alimentada para uma corrente de escoamento, e a corrente de massa fundida de polímero descarregada é descarregada continuamente, o aditivo é fornecido através da linha 107 para dentro da massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo aditivo. A corrente de escoamento contendo aditivo é enriquecida na concentração de aditivo fornecido através da linha que 107 em relação à concentração de aditivo da massa fundida de polímero de corrente de escoamento antes da adição do aditivo. A concentração de aditivo na massa fundida de polímero de corrente de escoamento é menor do que a concentração do aditivo na corrente de escoamento contendo aditivo. Em uma realização, a concentração de aditivo na corrente de escoamento contendo aditivo é aumentada pelo menos em 5%, ou pelo menos 10%, ou pelo menos 20%, ou pelo menos 25%, ou pelo menos 50%, ou pelo menos 75%, em relação à concentração do aditivo da massa fundida de polímero de corrente de escoamento.

O aditivo poderá ser alimentado para dentro da massa fundida de polímero de corrente de escoamento continuamente ou intermitentemente, conforme seja necessário, para elevar a concentração do aditivo na composição de polímero acabado. De preferência, o aditivo é alimentado continuamente.

As vazões de corrente de escoamento poderão ser controladas por uma bomba em linha com a corrente de escoamento 105 (não mostrada) ou pela pressão criada na linha da corrente de massa fundida de polímero descarregada 103 pela bomba de engrenagens 104, ou por uma válvula de controle de fluxo, ou pelo dimensionamento das linhas de tubulação para a queda de pressão desejada.

Detalhada na figura 1 está uma linha de corrente de escoamento 105 impulsionada por pressão. A vazão da corrente de escoamento através da linha 105 e para dentro da 109 e 112 poderá ser determinada pela concentração de aditivo utilizada para alimentar a corrente de escoamento e a concentração desejada de aditivo na corrente de massa fundida de polímero descarregada. Em uma realização, a vazão da corrente de escoamento pode variar de 2% a 50%, ou 5% a 25% da vazão de produção da corrente de massa fundida de polímero descarregada, dependendo do tipo de aditivo que está sendo adicionado e da concentração desejada de aditivo da composição de polímero acabado 120 ou na corrente de massa fundida descarregada 103. Em uma vazão da corrente de escoamento impulsionada pela pressão, a vazão da corrente de escoamento 105 será auto-equilibrada aumentando-se a vazão da corrente de escoamento para acomodar quedas de pressão no circuito.

Alternativamente, pode ser instalada uma bomba na linha da corrente de escoamento 105 para determinar uma vazão fixa ou constante, opcionalmente uma vazão predeterminada. A válvula de controle 106 não necessita ser fornecida se é utilizada uma bomba de engrenagens na linha de saída da corrente de escoamento. A bomba de engrenagens da corrente de escoamento pode atuar tanto como um dispositivo de redução de pressão como controlando a vazão.

Depois que o aditivo é adicionado na corrente de escoamento, poderá ser considerado desejável utilizar-se opcionalmente um dispositivo de mistura para obter-se uma boa mistura entre o aditivo e a massa fundida de polímero de corrente de escoamento, especialmente entre fluidos com viscosidade dramaticamente diferente ou entre sólidos e líquidos. Poderá ser utilizado um misturador em linha em uma tubulação, ou poderão ser utilizadas anteparas ou chicanas, ou conforme detalhado na figura 1, poderá ser utilizado um misturador estático 110. O tipo de dispositivo de mistura

utilizado não é limitado.

No o caso do tipo de aditivo utilizado ser corrosivo, o metal da tubulação, mexedores, válvulas, e bombas, poderá ser Hastelloy ou titânio ou outro material adequado resistente à corrosão.

5 Ainda em outra realização, é apresentado um processo no qual uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento no qual foi adicionado um primeiro aditivo, é alimentada para uma extrusora de parafusos gêmeos, e uma segunda composição de aditivo é alimentada para a mesma extrusora de parafusos gêmeos, as composições são misturadas e
10 descarregadas da extrusora de parafusos gêmeos como uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento contendo dois ou mais aditivos. Opcionalmente, poderá ser fornecida uma bomba de engrenagens na descarga da extrusora, para fornecer a pressão necessária para o retorno da composição de polímero na corrente de escoamento para o reator.

15 Tão logo os aditivos tenham sido adicionados na linha da corrente de escoamento 105 para formar uma corrente de escoamento contendo aditivo, a corrente de escoamento é alimentada para uma etapa e) para um local a montante do local de alimentação que forma a corrente de escoamento. Isto incluiria o a alimentação da corrente de escoamento
20 contendo o aditivo para a linha 103 antes da válvula da corrente de escoamento 106, até a entrada de uma bomba de engrenagens 104 para o reator 102 do qual o polímero fundido foi descarregado, ou para uma tubulação ou reator a montante do reator 102 em qualquer local no processo de fase em fusão, incluindo para ou na zona de pré- polimerização ou entre a
25 zona de pré-polimerização e a policondensação final ou zona de acabamento. Conforme detalhado na figura 1, a corrente de escoamento contendo aditivo é alimentada de volta para o reator 102 através de um válvula de ariete 112. Opcionalmente, a corrente de escoamento contendo aditivo poderá ter sido bem misturada através de um misturador, como um misturador estático 110.

Desejavelmente, a corrente de escoamento contendo aditivo é alimentada para o fundo do reator 102. Desta forma, o aditivo, e especialmente um desativador e/ou estabilizador de catalisador, é adicionado mais tarde no processo, depois do término substancial da policondensação, que é quando uma ou mais das seguintes condições são satisfeitas, ou posteriormente, antes da solidificação da massa fundida de poliéster:

a) a massa fundida de poliéster alcança uma It.V. pelo menos de 0,50 dL/g, ou pelo menos 0,60, ou pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,74 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g, ou

b) o vácuo aplicado na massa fundida de poliéster, se algum, é liberado ou reduzido, ou

c) se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização em fase em fusão, a adição do aditivo dentro de um reator final para a produção do polímero de poliéster ou entre o reator final e o ponto de retirada para a formação de uma corrente de escoamento, ou

d) após pelo menos 85% do tempo para a policondensação da massa fundida de poliéster; ou

e) a It.V. da massa fundida de poliéster está dentro $\pm 0,10$ dL/g, ou dentro de 0,05 dL/g da It.V. mais elevada obtida antes da solidificação; ou

f) em um ponto dentro de 20 minutos ou menos antes da solidificação do poliéster.

Se desejado, a corrente de escoamento contendo aditivo pode ser alimentada para o reator final de policondensação 102 e distribuída na massa fundida de polímero dentro do reator 102 através de uma placa do distribuidor ou em qualquer outra forma que a pessoa deseje. A placa do distribuidor (não detalhada) poderá ser montada dentro do reator 102 e poderá ter um projeto circular com uma entrada para receber a corrente de

escoamento contendo aditivo. A corrente de escoamento contendo aditivo é dividida e distribuída ao longo da placa através de uma quantidade de canais na placa e sai no fundo da placa através das saídas do canal para dentro da massa fundida de polímero contida no reator final de policondensação 102.

5 A placa do distribuidor poderá ser composta de 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 quantidade de canais colocados na mesma, onde pelo menos um dos canais da primeira placa está em comunicação com a abertura, 10 e uma segunda placa ligada na primeira placa, a segunda placa tendo uma superfície interna e uma superfície externa, a superfície interna da segunda placa tendo uma quantidade de canais colocados na mesma, onde pelo menos um dos canais da quantidade de canais da segunda placa é alinhado com a referida quantidade de canais da primeira placa para formar canais internos 15 em comunicação com a abertura. Desejavelmente, pelo menos um da quantidade de canais da referida segunda placa tem orifícios de saída, onde os orifícios se estendem de pelo menos um dos canais da segunda placa para a superfície externa da segunda placa.

 Além do ponto de partida para a corrente de escoamento 105, 20 o polímero de poliéster descarregado é alimentado para um dispositivo de solidificação (não detalhado) e opcionalmente, é alimentado através dos filtros 104.

 O processo é um circuito contínuo de recirculação tal que em operação em um estado contínuo, a massa fundida de polímero da corrente de 25 escoamento 105 já conterà parte da quantidade de aditivo, com quantidades adicionais de aditivo sendo injetadas na linha da corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo aditivo enriquecida em relação à concentração de aditivo na corrente de escoamento antes do ponto de adição do aditivo. A composição da corrente de escoamento na linha 105 conterà um

- aditivo fornecido através da linha 107 porque a corrente de escoamento é retirada continuamente e a corrente de massa fundida de polímero descarregada contém o aditivo fornecido através da linha 104. No entanto, como somente uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada é alimentada para uma corrente de escoamento, e a corrente de massa fundida de polímero descarregada é descarregada continuamente, o aditivo é fornecido através da linha 107 para a massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo aditivo. A corrente de escoamento contendo aditivo é enriquecida na concentração de aditivo fornecida através da linha 107 em relação à concentração de aditivo na massa fundida de polímero de corrente de escoamento antes da adição do aditivo. A concentração de aditivo na massa fundida de polímero de corrente de escoamento é menor do que a concentração de aditivo da corrente de escoamento contendo aditivo. Em uma realização, a concentração de aditivo da corrente de escoamento contendo aditivo é aumentada em pelo menos 5%, ou pelo menos 10%, ou pelo menos 20%, ou pelo menos 25%, ou pelo menos 50%, ou pelo menos 75%, em relação à concentração do aditivo na massa fundida de polímero de corrente de escoamento.
- 20 O aditivo poderá ser alimentado para dentro da massa fundida de polímero de corrente de escoamento continuamente ou intermitentemente, conforme seja necessário, para elevar a concentração do aditivo na composição de polímero acabado. De preferência, o aditivo é alimentado continuamente.
- 25 Em outra realização, ambas, uma composição de aditivo líquido ou sólido podem ser alimentadas na corrente de escoamento em um primeiro ponto de adição, e a jusante do primeiro ponto de adição, uma segunda composição de aditivo pode ser alimentada para dentro da linha de uma forma semelhante, antes ou após um dispositivo de mistura. Esta

realização é detalhada na figura 2.

Uma massa fundida de poliéster 201 é alimentada para um reator 202 dentro do processo de fase em fusão, de preferência, para um reator final de policondensação, e é descarregado do fundo do reator 202 para formar uma corrente de massa fundida de polímero descarregada 203. A bomba de engrenagens 204 ou qualquer outro dispositivo de deslocamento positivo adequado bombeia a corrente de massa fundida de polímero descarregada através de um elemento misturador estático opcional em linha 205 para uma boa mistura da massa fundida de polímero, após o que ele prossegue através da linha 216 como composição de polímero acabado através de um ou mais filtros opcionais 217 e é enviado através da linha 218 para um dispositivo de corte (não detalhado) ou qualquer outro dispositivo de solidificação adequado, ou diretamente para uma máquina de moldagem por injeção ou outro dispositivo de extrusão para a produção de artigos, também conhecidos como massa fundida para processo de moldagem ou processo de desempenho direto.

Uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada é retirada e alimentada para uma corrente de escoamento para formar uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento em linha 206 que tem uma concentração de aditivo menor do que a concentração de aditivo na corrente de escoamento contendo aditivo. Um aditivo líquido é alimentado a partir de um tanque de suprimento de um primeiro aditivo 209 através da linha 207 para dentro de uma bomba de engrenagens 208 ou outro dispositivo de deslocamento positivo, produzindo uma força motriz e é alimentado para a massa fundida de polímero de corrente de escoamento da linha 206 para formar uma corrente de escoamento contendo aditivo na linha 211 e/ou 212. A corrente de escoamento contendo aditivo poderá ser alimentada através de um misturador estático opcional em linha 210 para misturar o aditivo com a massa fundida de polímero.

A corrente de escoamento contendo aditivo poderá ser alimentada através da linha 211 para um dispositivo de extrusão em linha 213 (como uma extrusora de parafusos único ou gêmeos). O dispositivo de extrusão 213 é fornecido com um segundo aditivo a partir do tanque de suprimento do segundo aditivo 214. Conforme ilustrado, as partículas poliméricas sólidas do tanque 214 são alimentadas para o dispositivo de extrusão 213, juntamente com a corrente de escoamento contendo aditivo 211, são fundidas e compostas para formarem uma corrente de escoamento contendo um primeiro e um segundo aditivos através da linha 215 e são alimentados para dentro do reator 202. A concentração do segundo aditivo na corrente de escoamento contendo o primeiro e o segundo aditivos é maior do que a sua concentração na corrente de escoamento contendo o primeiro aditivo, desejavelmente pelo menos 10% maior, ou pelo menos 20% maior, ou pelo menos 40% maior, ou pelo menos 50% maior, ou pelo menos 75% maior, ou pelo menos 90% maior.

Os aumentos de percentagem nas concentrações, conforme usado no total, é determinada tomando-se a concentração de aditivo na corrente de amostra menos a concentração de aditivo na corrente de referência, a diferença é dividida pela concentração na corrente de referência, com o produto sendo multiplicado por 100.

Ao invés de utilizar um dispositivo de extrusão em linha, a produção do dispositivo de extrusão 213 poderá ser alimentada para uma corrente de escoamento contendo o primeiro aditivo através da linha 212. A realização fornece a flexibilidade para ligar o dispositivo de extrusão quando é desejado um segundo aditivo, e ao contrário, desligá-lo. Nesta realização, a corrente de suprimento contendo o primeiro aditivo não necessita ser alimentada através de um dispositivo de extrusão quando não é requerido um segundo aditivo. Quando é desejado um segundo aditivo, o segundo aditivo do tanque de suprimento 214 é alimentado para o dispositivo de extrusão 213,

é fundido, e então é alimentado para a corrente de escoamento contendo o primeiro aditivo para criar uma corrente de escoamento contendo um primeiro e um segundo aditivo da linha 215 alimentada para dentro do reator 202.

Através do método da invenção, pode-se formar partículas amorfas de polímero de poliéster, opcionalmente com It.V. elevada, sem a necessidade de polimerização no estado sólido para aumentar ainda mais o seu peso molecular, que contém os aditivos adicionados posteriormente para minimizar a degradação térmica, para desativar ou estabilizar os catalisadores de policondensação, e os quais são também bem misturados na massa fundida de polímero final. O uso de veículos reativos, se desejado, pode ser disponibilizado, dessa forma permitindo um melhor controle da estrutura e das propriedades do polímero e no caso de veículos com peso molecular menor, a redução dos voláteis retirados sob condições de pressão reduzida vistas durante a policondensação, se adicionados no início do processo.

Exemplos de aditivos que podem ser incorporados na corrente de massa fundida de polímero descarregada, como um primeiro aditivo ou como um segundo aditivo, incluem auxiliares de cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes de liberação, compostos, antioxidantes, agentes de absorção de luz ultra-violeta, desativadores de metal do catalisador, colorantes, agentes nucleantes, compostos oxidáveis ou de redução de acetaldeído, auxiliares da velocidade de reaquecimento, aditivos de adesão para garrafas que reduzem o coeficiente de atrito entre as garrafas ou chapas sopradas com outros artigos, tais como aditivo de talco, e cargas, materiais de barreira de oxigênio, polímeros de poliéster que são diferentes no peso molecular ou modificação do que o polímero de poliéster produzido no reator 202 antes da introdução da corrente de escoamento contendo aditivo, e semelhantes. Especialmente, é desejável utilizar-se um estabilizador e/ou desativador de catalisador como um primeiro aditivo, e opcionalmente, utilizar-se um segundo aditivo.

Exemplos ilustrativos do segundo aditivo incluem quaisquer daqueles mencionados acima. Poderá ser feita menção especial a polímeros de poliéster como aqueles descritos acima, mas tendo uma quantidade molar de resíduos do composto modificador que são diferentes da quantidade molar dos mesmos resíduos do composto modificador no polímero de poliéster encontrado na corrente de escoamento contendo o primeiro aditivo ou tendo um tipo de resíduo de composto modificador que não é encontrado no polímero de poliéster na corrente de escoamento contendo o primeiro aditivo. Outros exemplos do segundo aditivo incluem polímeros de poliamida e polímeros de policarbonato.

Em uma realização, o aditivo, como um primeiro ou como um segundo aditivo, é um desativador de catalisador. Desativador de catalisador significa um composto que é efetivo para desativar ou inibir pelo menos parcialmente a atividade do sistema catalítico na massa fundida de polímero. Um composto é efetivo para desativar pelo menos parcialmente o sistema catalítico quando através da sua adição em um determinado nível, e somente para testar a eficiência de um composto em um determinado nível, cada um deles ou ambos a) a velocidade de polimerização em estado sólido nas condições reais de operação é reduzida em relação ao mesmo polímero sem o desativador ("caso sem aditivo") e/ou b) quando adicionado no início, a velocidade da policondensação em fase em fusão nas condições reais de operação para um objetivo de It.V. constante é reduzida, isto é, ela leva mais tempo para alcançar o It.V. objetivado, com o It.V. do polímero sendo reduzido em um tempo constante em relação ao caso sem aditivo. De preferência, o desativador de catalisador também reduz a velocidade de geração de acetaldeído (AA) com a fusão das partículas em relação ao caso de sem aditivo, para reduzir a contribuição da geração de AA nos níveis de AA em um artigo moldado, como uma pré-forma, em relação ao caso de sem aditivo, e mais de preferência, com a fusão das partículas tendo uma It.V. pelo

menos de 0,72 dL/g, obtidas de uma polimerização em fase em fusão.

Aditivos adequados de desativação de catalisador, de preferência, são compostos contendo fósforo. Os compostos contendo fósforo contêm um ou mais átomos de fósforo. São preferidos os fosfatos tri-ésteres, compostos fosforosos ácidos ou seus derivados éster, e sais de amina de compostos contendo fósforo ácidos. Os compostos fosforosos ácidos têm pelo menos um grupo oxi-ácido, isto é, pelo menos um átomo de fósforo com dupla ligação com oxigênio, e ligação simples, pelo menos com um grupo hidroxila ou OH. O número de grupos ácidos aumenta quando o número de grupos hidroxila, ligados no átomo de fósforo e tendo uma dupla ligação com oxigênio, aumenta.

Exemplos específicos de compostos fosforosos incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido carboxi-fosfônico, ácidos alquil- fosfônicos, derivados de ácido fosfônico, e cada um dos seus sais acidulados e ésteres e derivados acidulados, incluindo fosfato ésteres acidulados, tais como fosfato mono- e di- ésteres e fosfato ésteres não-acidulados (por exemplo, fosfato tri-ésteres) como trimetil fosfato, trietil fosfato, tributil fosfato, tributoxiethyl fosfato, tris(2-etilexil) fosfato, fosfato tri-ésteres oligoméricos, trioctil fosfato, trifenil fosfato, tritolil fosfato, (tris)etileno glicol fosfato, trietil fosfonoacetato, dimetil metil fosfonato, tetraisopropil metilenodifosfonato, mono-, di-, e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etil- exanol, ou misturas de cada um deles. Outros exemplos incluem diestearil pentaeritritol difosfito, compostos mono- e di-hidrogeno fosfato, compostos de fosfito, certos compostos fosforosos inorgânicos que de preferência são solúveis na massa fundida de polímero, poli(etileno)hidrogeno fosfato, e silil fosfato. A turbidez em soluções de partículas ou em peças moldadas é uma indicação da falta de solubilidade ou solubilidade limitada de um aditivo na massa fundida de polímero. Aditivos solúveis são mais propensos a desativarem/estabilizarem o

sistema catalítico.

Outros compostos fosforosos que poderão ser adicionados incluem os sais de amina de compostos fosforosos acidulados. As aminas poderão ser cíclicas ou acíclicas, poderão ser monoméricas, oligoméricas, ou poliméricas, e devem ser escolhidas para minimizarem a turbidez e/ou maximizarem a solubilidade quando estas são preocupações. Os constituintes orgânicos de amina, em princípio, poderão ser qualquer grupo orgânico. Amônia e compostos relacionados, como hidróxido de amônio, são adequados.

10 Grupos orgânicos adequados sobre a amina incluem alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alcarila, heteroarila, lineares e ramificados, etc. Cada um destes tipos de grupos orgânicos poderá ser hidróxi, carbóxi, alcóxi, substituído ou não substituído, i.e. com grupos halogênio, e semelhantes. Os grupos orgânicos poderão também conter ligações de carbonato, ceto, éter, e 15 tioéter, assim como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epóxi, e semelhantes. Esta lista é ilustrativa e não limitante.

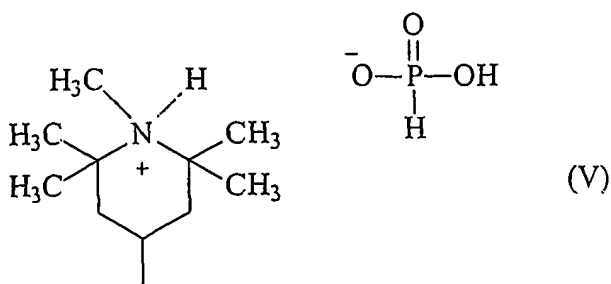
Exemplos de aminas são aminas cíclicas tendo um anel com 5 a 7 membros, de preferência, um anel com 6 membros. Estes anéis poderão constituir uma só espécie "monomérica" ou poderão ser partes de um 20 oligômero ou polímero maior.

Exemplos de aminas cíclicas são aminas obstruídas que têm grupos orgânicos substituídos nas posições do anel adjacente ao nitrogênio do anel. O nitrogênio do anel, ele próprio, poderá também ser substituído, i.e., por grupos alquila, arila, aralquila, alcarila, e outros grupos. As aminas 25 obstruídas poderão também ser compostas de uma porção de um radical oligomérico ou radical polimérico.

Outros tipos de aminas são aminoácidos. Aminoácidos com pontos de decomposição pouco acima das temperaturas de polimerização são especialmente preferidos. Os enanciômeros L, ou enanciômeros D, ou

qualquer mistura dos mesmos, incluindo misturas racêmicas, poderão ser utilizados. O grupo amina e o grupo de ácido carboxílico não têm que ser ligados ao mesmo carbono. Os aminoácidos poderão ser alfa, beta ou gama. Poderão ser utilizados aminoácidos substituídos. Os aminoácidos com alguma solubilidade em água são especialmente preferidos porque isto permite que a síntese do sal seja feita em água, isto é, sem os VOC's (compostos orgânicos voláteis).

Aminas adequadas contêm pelo menos um nitrogênio capaz de formação de sal com um ácido contendo fósforo. Em aminas obstruídas contendo radicais piperidinila N- alquilada, por exemplo, a formação de sal poderá envolver o nitrogênio da piperidinila, gerando espécies, tais como (mas não limitado a):



Quando existe um oxigênio no composto amina que pode formar um sal, um mol de ácido contendo fósforo é utilizado por mol de composto de amina. Quando existem dois ou mais átomos de nitrogênio no composto amina que podem formar sais, podem ser utilizados dois ou mais moles de ácido por mol de composto de amina, até uma quantidade de ácido, que cria sais, não tendo nenhum nitrogênio restante neutralizante, ou ligeiramente em excesso desta quantidade.

O grupo de ácido carboxílico do aminoácido abre a possibilidade da porção de amina do sal poder reagir dentro da cadeia de poliéster. A reação dentro da cadeia de poliéster deve resultar em menos volatilidade e menos capacidade de extração. A reação dentro da cadeia de poliéster também pode ser feita se a porção de amina do sal contém um grupo

hidroxila e/ou um grupo carboxila. Se existe somente um grupo carboxila ou hidroxila, o sal poderia funcionar como uma cobertura na extremidade. Se existe um total de 2 ou mais grupos reativos (carboxila ou hidroxila), o sal nem sempre poderá estar na extremidade da cadeia. A reação dentro da cadeia de poliéster também é possível para a porção do sal que contém fósforo. Por exemplo, o ácido fosfórico pode reagir com compostos hidroxila para formar fosfato ésteres. A extremidade da cadeia de poliésteres, com frequência é um grupo final hidroxietila. O ácido fosfórico também pode reagir no meio de uma cadeia de poliéster.

10 O precursor do radical fosforoso do sal fosforoso poderá ser qualquer oxi-ácido de fósforo incluindo, mas não limitado a, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácidos polifosforosos, ácido pirofosfórico, ácidos fosfínicos, ácidos fosfônicos, fosfato mono-ésteres, fosfato di-ésteres, fosfonato mono-ésteres, pirofosfato

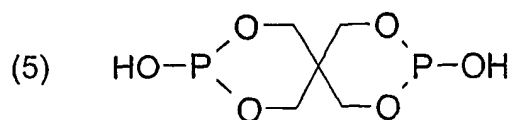
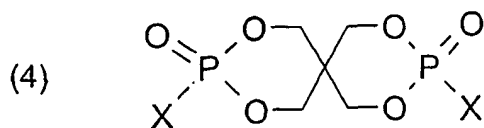
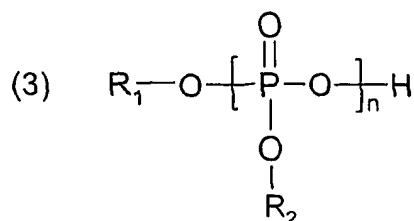
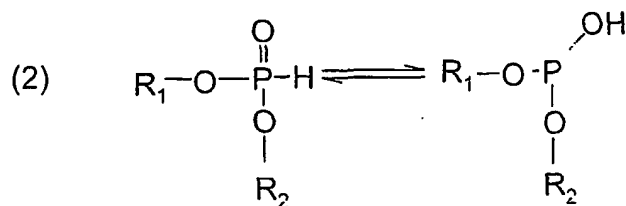
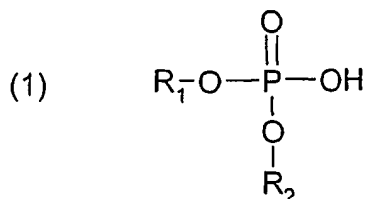
15 mono- ésteres, pirofosfato di-ésteres, pirofosfato tri-ésteres, ou sais ou compostos que contêm ainda pelo menos um hidrogênio ácido, etc. O hidrogênio em qualquer grupo OH ligado diretamente no grupo $P=O$ é ácido. Compostos com mais de um hidrogênio ácido poderão ter um ou mais hidrogênios ácidos substituídos com grupos orgânicos, tais como alquila,

20 arila, aralquila, alcarila, etc, por oligômeros de poliéter, oligômeros de poliéster, etc. Pelo menos, no entanto, deve restar um hidrogênio ácido de formação de sal. Os oxi-ácidos de fósforo com um ou mais hidrogênios ligados diretamente no grupo $P=O$ poderão ter um ou mais destes hidrogênios substituídos com grupos orgânicos, tais como alquila, arila, aralquila, alcarila,

25 etc. Exemplos destes compostos incluem, mas não são limitados a, ácidos alquil fosfônicos, ácidos alquil fosfínicos e ácidos dialquilfosfínicos. Assim como com as aminas, os grupos orgânicos poderão ser substituídos.

Em uma realização, os sais são preparados pela reação de um ou mais compostos contendo fósforo com um ou mais compostos orgânicos

contendo nitrogênio, onde os compostos contendo fósforo são, de preferência, escolhidos de compostos tendo as fórmulas:



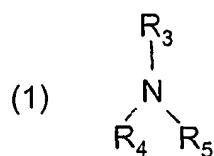
onde

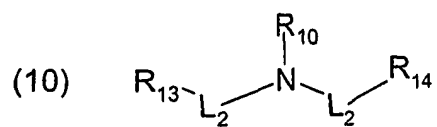
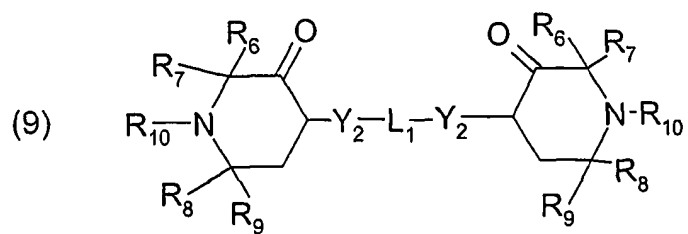
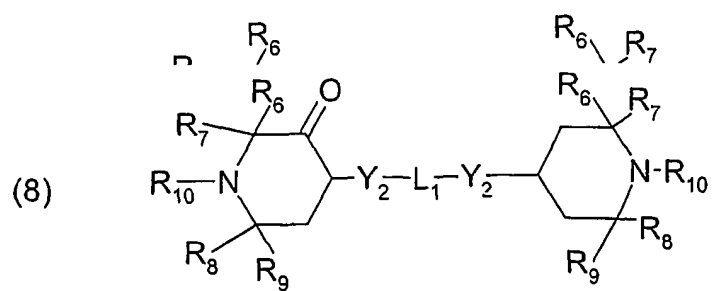
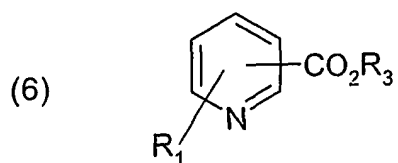
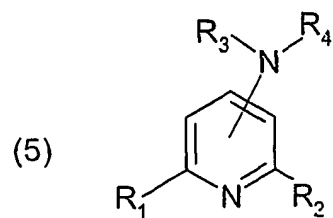
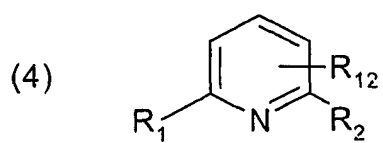
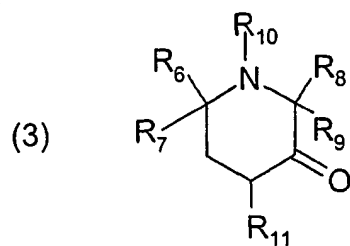
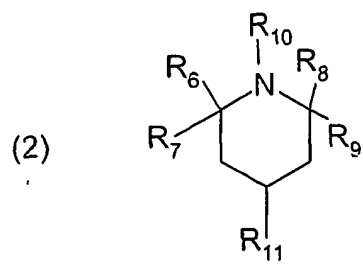
5 R_1 e R_2 são escolhidos, independentemente, de hidrogênio, alquila $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alquila $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ não substituída, cicloalquila $\text{C}_3\text{-C}_8$, cicloalquila $\text{C}_3\text{-C}_8$ substituída, heteroarila, e arila;

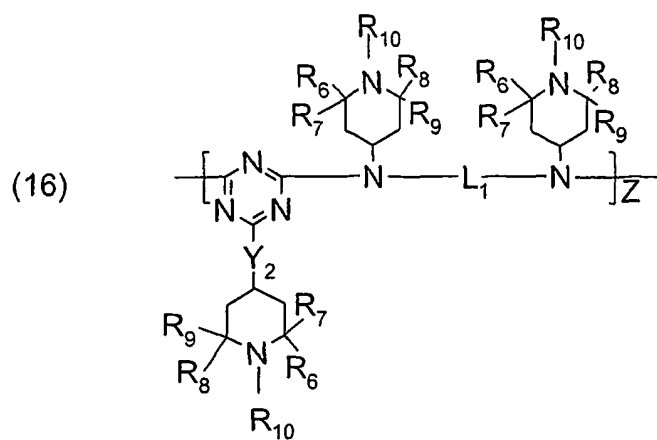
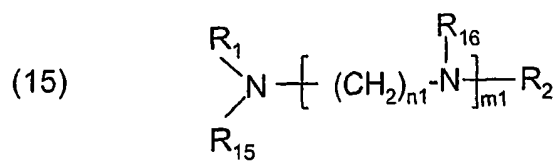
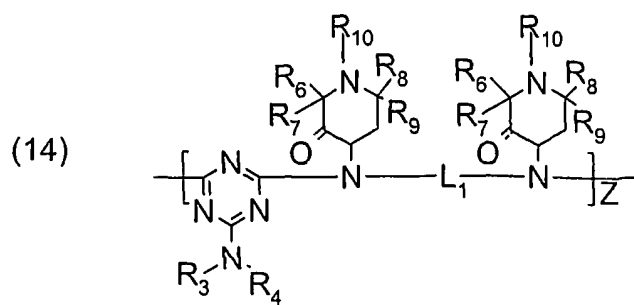
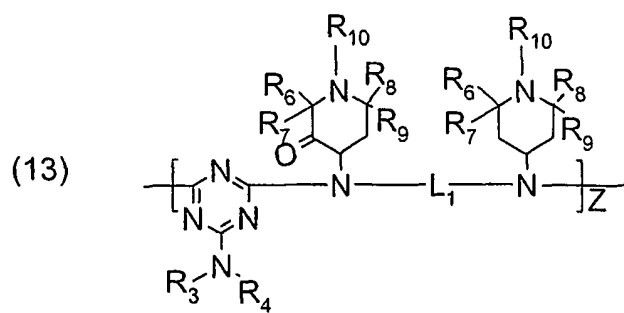
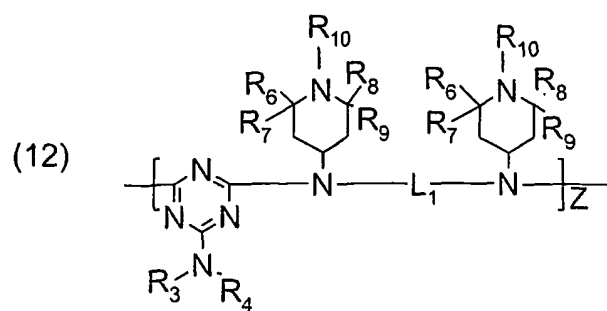
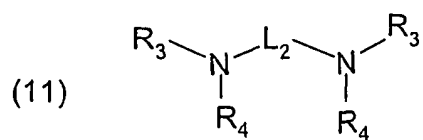
n é 2 a 500; e

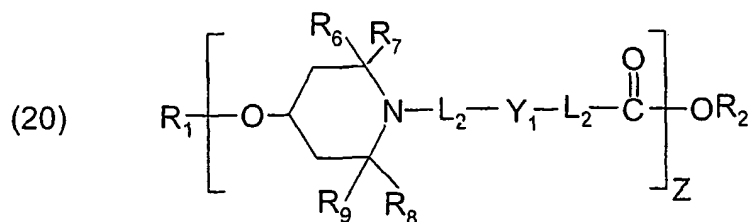
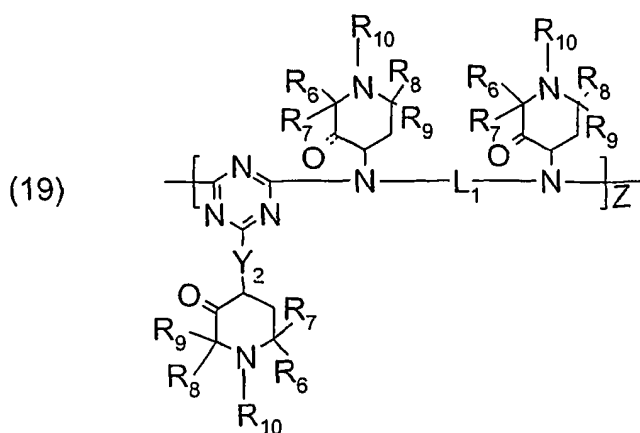
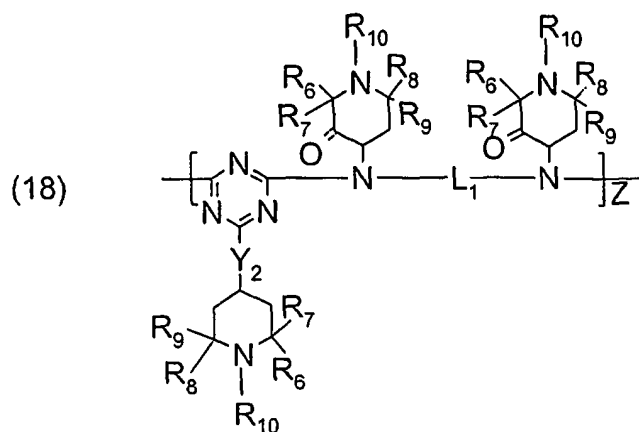
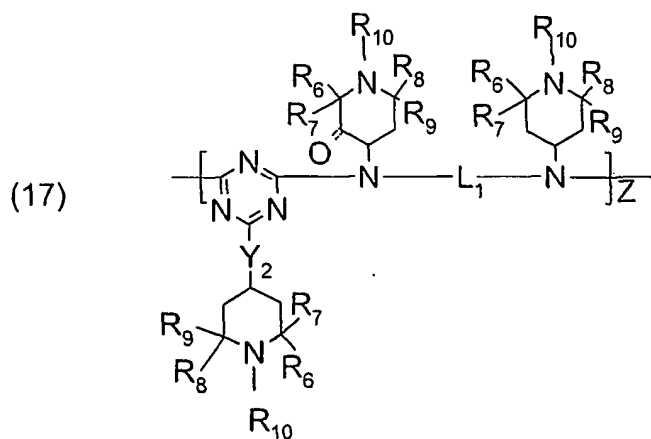
X é escolhido de hidrogênio e hidroxila;

10 e onde os compostos orgânicos básicos contendo nitrogênio, desejavelmente, são escolhidos de compostos tendo as fórmulas:









onde

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

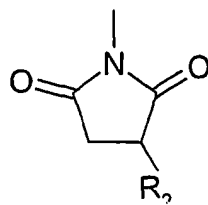
Cada um dos seguintes tipos de grupos orgânicos poderá ser substituído ou não substituído, i.e., com hidróxi, carbóxi, alcóxi, halogênio, e/ou grupos semelhantes, e qualquer combinação dos mesmos. Os grupos orgânicos poderão também conter ligações de carbonato, ceto, éter, e tioéter, assim como amidas, éster, sulfóxido, sulfona, epóxi, e semelhantes. Esta lista é ilustrativa e não limitante.

R_3 , R_4 e R_5 são escolhidos independentemente de hidrogênio, alquila C_1 - C_{22} , alquila C_1 - C_{22} substituída, cicloalquila C_3 - C_8 , e cicloalquila C_3 - C_8 substituída onde de preferência, pelo menos um dos R_3 , R_4 , e R_5 é um substituinte diferente de hidrogênio; no entanto, no caso em que R_3 , R_4 , e R_5 são todos hidrogênio, o hidróxido de amônio é a forma preferida; R_3 e R_4 ou R_4 e R_5 coletivamente poderão representar um grupo divalente formando um anel com o átomo de nitrogênio no qual eles são ligados, por exemplo, morfolino, piperidino e semelhantes;

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

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

R_{11} é escolhido de hidrogênio, alquila C_1 - C_{22} , alquila C_1 - C_{22} substituída, cicloalquila C_3 - C_8 , cicloalquila C_3 - C_8 substituída, heteroarila, arila, $-Y_1R_3$ ou um grupo succinimido tendo a fórmula



onde

R_{12} é escolhido de hidrogênio, alquila C_1 - C_{22} , alquila C_1 - C_{22} substituída, cicloalquila C_3 - C_8 , cicloalquila C_3 - C_8 substituída, heteroarila, arila e poderão ser localizados nas posições 3, 4 ou 5 no anel aromático;

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

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

5 L_1 é um grupo de ligação divalente escolhido de alquilenos C_2-C_{22} ; $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$; cicloalquilenos C_3-C_8 ; arileno; $COO-CO-L_2-OC-$;

L_2 é escolhido de alquilenos C_1-C_{22} , arileno, $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ e cicloalquilenos C_3-C_8 ;

10 Y_1 é escolhido de $-OC(O)-$, $-NHC(O)-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R_1)-$;

Y_2 é escolhido de $-O-$ ou $-N(R_1)-$;

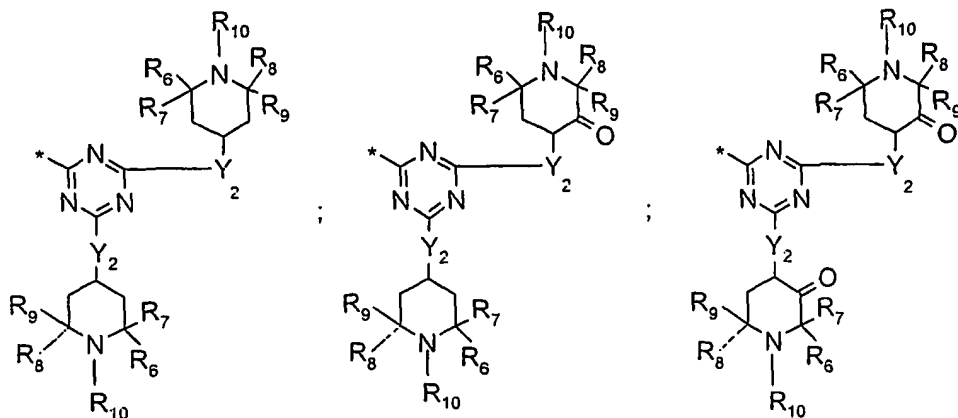
R_{13} e R_{14} são escolhidos independentemente de $-OR_2$ e $-N(R_2)_2$;

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

m_1 é escolhido de 0 a cerca de 10;

n_1 é um número inteiro positivo escolhido de 2 a cerca de 12;

20 R_{15} e R_{16} são escolhidos independentemente de hidrogênio, alquila C_1-C_{22} , alquila C_1-C_{22} substituída, cicloalquila C_3-C_8 , cicloalquila C_3-C_8 substituída, heteroarila, arila, e o radical A, onde o radical A é escolhido das seguintes estruturas:



As estruturas do radical A onde * designa a posição de ligação.

Pelo menos um dos R_{15} e R_{16} desejavelmente é um radical A; e onde a relação entre o número de átomos de fósforo no composto acidulado contendo fósforo e o número de átomos básicos de nitrogênio no composto orgânico básico é em torno de 0,05 a cerca de 2, de preferência, cerca de 0,25 a cerca de 1,1.

O termo "alquila C_1-C_{22} " representa um radical de hidrocarbonetos saturados que contém 1 a 22 átomos de carbono e que poderá ser de cadeia linear ou ramificada. Tais grupos alquila C_1-C_{22} podem ser metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, isopropila, isobutila, terc- butila, neopentila, 2-etileptila, e semelhantes. O termo "alquila C_1-C_{22} substituída" refere-se a radicais alquila C_1-C_{22} conforme descrito acima, que poderão ser substituídos com um ou mais de substituintes escolhidos de hidróxi, carbóxi, halogênio, ciano, arila, heteroarila, cicloalquila C_3-C_8 , cicloalquila C_3-C_8 substituída, alcóxi C_1-C_6 , alcanoilóxi C_2-C_6 e semelhantes.

O termo "cicloalquila C_3-C_8 " é usado para representar um radical de hidrocarbonetos cicloalifático contendo 3 a 8 átomos de carbono. O termo "cicloalquila C_3-C_8 substituída" é utilizado para descrever um radical cicloalquila C_3-C_8 conforme detalhado acima, contendo pelo menos um grupo escolhido de alquila C_1-C_6 , alcóxi C_1-C_6 , hidróxi, carbóxi, halogênio, e semelhantes.

O termo "arila" é utilizado para representar um radical aromático contendo 6, 10 ou 14 átomos de carbono na estrutura de anel aromático conjugado e estes radicais opcionalmente são substituídos com um ou mais grupos escolhidos de alquila C_1-C_6 ; alcóxi C_1-C_6 ; fenila, e fenila substituída com alquila C_1-C_6 ; alcóxi C_1-C_6 ; cicloalquila C_3-C_8 ; halogênio; hidróxi, carbóxi, ciano, trifluorometila e semelhantes. Grupos arila típicos incluem fenila, naftila, fenilnaftila, antrila (antracenila) e semelhantes. O termo "heteroarila" é utilizado para descrever radicais cíclicos conjugados

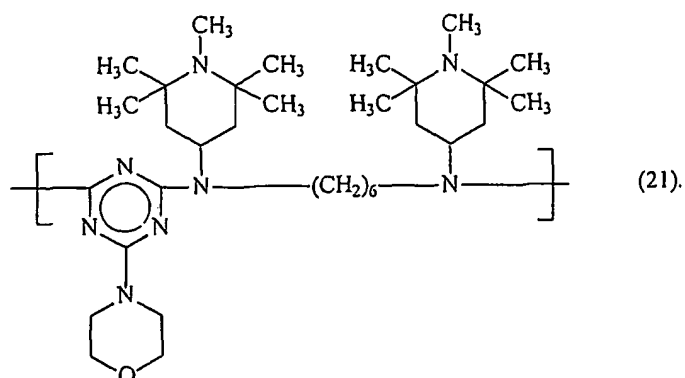
contendo pelo menos um heteroátomo escolhido de enxofre, oxigênio, nitrogênio ou uma combinação destes em combinação com 2 a cerca de 10 átomos de carbono e estes radicais heteroarila substituídos com os grupos mencionados acima como substituintes possíveis no radical arila. Radicais heteroarila típicos incluem: 2- e 3-furila, 2- e 3-tienila, 2- e 3-pirrolila, 2- 3-, e 4-piridila, benzotiofen-2-ila; benzotiazol-2-ila, benzoxazol-2-ila, benzimidazol-2-ila, 1, 3, 4-oxadiazol-2-ila, 1, 3, 4-tiadiazol-2-ila, 1, 2, 4-tiadiazol-5-ila, isotiazol-5-ila, imidazol-2-ila, quinolila e semelhantes.

Os termos "alcóxi C_1-C_6 " e "alcanoilóxi C_2-C_6 " são utilizados para representarem os grupos alquila $-O-C_1-C_6-$ e alquila $-OCOC_1-C_6$, respectivamente, onde "alquila C_1-C_6 " representa um hidrocarboneto saturado que contém 1-6 átomos de carbono, que poderá ser de cadeia linear ou ramificada, e que poderá ser adicionalmente substituído com um ou mais grupos escolhidos de halogênio, metóxi, etóxi, fenila, hidróxi, carbóxi, acetilóxi e propionilóxi. O termo "halogênio" é utilizado para representar flúor, cloro, bromo, e iodo; no entanto, são preferidos o cloro e o bromo.

O termo "alquilenos C_2-C_{22} " é utilizado para representar um radical de hidrocarbonetos divalente que contém 2 a 22 carbonos e o qual poderá ser de cadeia linear ou ramificada e que poderá ser substituído com um ou mais substituintes escolhidos de hidróxi, carbóxi, halogênio, alcóxi C_1-C_6 , alcanoilóxi C_2-C_6 e arila. O termo "cicloalquilenos C_3-C_8 " é utilizado para representar radicais cicloalifáticos divalentes contendo 3 a 8 átomos de carbono e estes opcionalmente são substituídos com um ou mais grupos alquila C_1-C_6 . O termo "arileno" é utilizado para representar radicais 1,2-, 1,3-, e 1,4-fenileno e estes opcionalmente são substituídos com alquila C_1-C_6 , alcóxi C_1-C_6 e halogênio.

Exemplos de amins obstruídas contêm radicais piperidinila alquil substituídos e/ou radicais triazinas, mais de preferência, amins obstruídas, onde pelo menos um grupo amina é substituído por ambos um

radical triazina e um radical piperidina alquil substituído. Nas aminas obstruídas mais preferidas, os radicais contendo grupo amino são ligados por intermédio de um grupo alquilenos, de preferência, um grupo $(-CH_2-)_n$ onde n é 2 a 12, de preferência, 4 - 10, e mais de preferência, 6 ou 8. A amina obstruída mais preferida é a Cyasorb® UV 3529, contendo unidades de repetição da fórmula:



O sal do componente amina poderá ser preparado juntando-se o composto contendo fósforo e o composto orgânico contendo nitrogênio ou hidróxido de amônio de uma forma adequada. Uma forma adequada é qualquer procedimento que envolva o contato do ácido contendo fósforo acidulado com o composto orgânico básico ou hidróxido de amônio. Por exemplo, o composto contendo fósforo acidulado e o composto orgânico contendo nitrogênio básico ou hidróxido de amônio poderão ser dissolvidos em solventes apropriados e as soluções serem misturadas, seguido por precipitação do produto da reação; a mistura do ácido contendo fósforo e o composto básico orgânico ou hidróxido de amônio sem solvente; e semelhantes.

Como o sistema catalítico usado na invenção pode ser pelo menos parcialmente facilmente desativado, os compostos de fósforo que anteriormente eram considerados menos efetivos com sistemas catalisados por antimônio, como os ésteres completos de compostos de fósforo ácidos, como fosfato tri- ésteres, podem agora ser utilizados na massa fundida de polímero e no processo da invenção. Além disso, descobriu-se que os compostos de

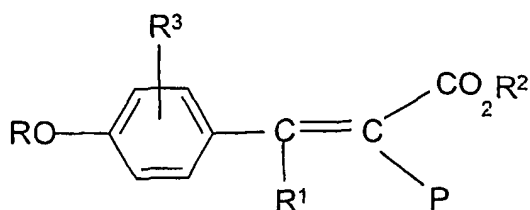
fósforo que causam um aumento na turbidez com sistemas catalisados por antimônio, como o ácido fosforoso, poderão ser utilizados como desativadores com o sistema catalítico da invenção atual, sem atuarem para aumentar a turbidez devido à redução de um metal, o qual, no caso de sistemas catalisados por antimônio, fornece uma cor cinza ou preta para o poliéster.

A relação entre os átomos de fósforo e o total acumulado de átomos metálicos no sistema catalítico("P:M") desejavelmente é suficiente para se conseguir um objetivo, como a redução de geração de AA ou a desativação parcial ou completa do catalisador. Em um exemplo, a relação molar P:M é 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, com mais de preferência, até cerca de 3:1, ou até 2:1, ou até 1,8:1, ou até 1,5:1. Quantidades excessivamente grandes de compostos fosforosos acidulados devem ser evitadas para minimizar a perda na It.V. do polímero com a adição do composto de fósforo na corrente de escoamento de massa fundida de poliéster.

Exemplos de aditivos de aumento da velocidade de reaquecimento, incluem carvão ativo, negro de fumo, metal de antimônio, estanho, cobre, prata, ouro, paládio, platina, óxido de ferro negro, compostos e ligas de ferro, e compostos de titânio, metais, e ligas; de preferência, grafite e titânio, compostos de titânio, nitreto de titânio, boreto ou carbureto e ligas de titânio. Também são incluídos os colorantes de absorção próximos do infravermelho, incluindo, mas não limitados àqueles apresentados na patente US 6.197.851, que é incorporada aqui como referência.

Exemplos de compostos de absorção de UV são aqueles que se ligam ou não se ligam covalentemente com a molécula de poliéster como um comonômero, um grupo lateral, ou um grupo final. Os compostos de absorção de UV adequados são estáveis termicamente nas temperaturas de

processamento de poliéster, absorvem na faixa de cerca de 320 nm a cerca de 380 nm, e são difíceis de serem extraídos ou não são extraíveis do referido polímero. Os compostos de absorção de UV, de preferência, produzem menos de cerca de 20%, mais de preferência, menos de cerca de 10%, de transmitância de luz UV, tendo um comprimento de onda de 370 nm através de uma parede de garrafa de 12 mils (espessura de 305 microns). Compostos adequados de absorção de UV quimicamente reativos incluem compostos de metina substituída da fórmula



onde:

R é hidrogênio, alquila, alquila substituída, arila, arila substituída, cicloalquila, cicloalquila ou alquenila substituída, ou uma cadeia de polioxialquilenos, como polímeros de polioxietileno ou polioxipropileno, cada um deles opcionalmente tendo algumas unidades de oxi-propileno ou oxi-metileno na cadeia polimérica como um copolímero em bloco ou aleatório, a cadeia de polioxialquilenos tendo um peso molecular médio variando de 500 a 10.000;

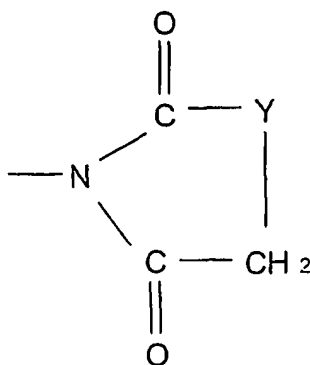
R¹ é hidrogênio, ou um grupo como alquila, arila, ou cicloalquila, todos esses grupos podendo ser substituídos;

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

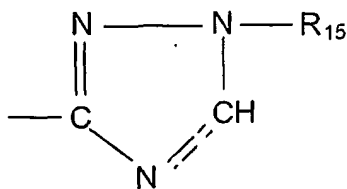
R³ é hidrogênio, ou 1-3 substituintes escolhidos de alquila, alquila substituída, alcóxi, alcóxi substituída e halogênio, e

P é ciano, ou um grupo como carbamila, arila, alquil-sulfonila, arilsulfonila, heterocíclico, alcanóila, ou aroila, todos esses grupos podendo ser substituídos.

Compostos metina preferidos são aqueles com a fórmula acima, onde: R^2 é hidrogênio, alquila, aralquila, cicloalquila, cianoalquila, alcoxialquila, hidroxialquila ou arila; R é escolhido de hidrogênio; cicloalquila; cicloalquila substituída com um ou dois de alquila, alcóxi ou halogênio; fenila; fenila substituída com 1-3 substituintes escolhidos de alquila, alcóxi, halogênio, alcanoilamino, ou ciano; alquenila menor linear ou ramificada; alquila linear ou ramificada e tal alquila substituída com 1-3 substituintes escolhidos dos seguintes: halogênio; ciano; succinimido; glutarimido; ftalimido; ftalimidino; 2-pirrolidono; ciclo-hexila; fenila; fenila substituída com alquila, alcóxi, halogênio, ciano, ou alquilsufamoila; vinil-sulfonila; ou acrilamido; sulfamila; benzoilsulfonicimido; alquil-sulfonamido; fenilsulfonamido; alquenilcarbonilamino; grupos da fórmula



Onde e Y é -NH-, -N-alquila, -O-, -S-, ou -CH₂O-; -S-R₁₄; SO₂CH₂CH₂SR₁₄; onde R₁₄ é alquila, fenila, fenila substituída com halogênio, alquila, alcóxi, alcanoilamino, ou ciano, piridila, pirimidila, benzoxazolila, benzimidazolila, benzotiazolila; ou grupos da fórmula



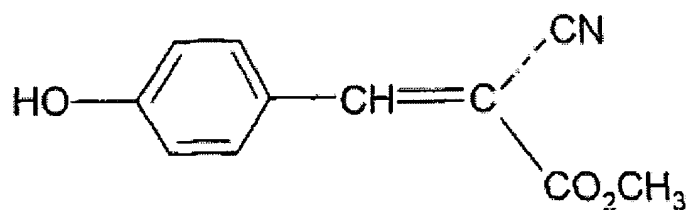
O-NHXR₁₆, -CONR₁₅R₁₅, e -SO₂NR₁₅R₁₅;

onde R₁₅ é escolhido de H, arila, alquila, alquila substituída com halogênio, fenóxi, arila, -CN, cicloalquila, alquil-sulfonila, alquiltio, ou alcóxi; X é -CO-, -COO-, ou -SO₂-, e R₁₆ é escolhido de alquila, alquila

substituída com halogênio, fenóxi, arila, ciano, cicloalquila, alquil- sulfonila, alquiltio, e alcóxi; e quando X é -CO-, R₁₆ também pode ser hidrogênio, amino, alquenila, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arila, ou furila; alcóxi; alcóxi substituída com ciano pouco alcóxi; fenóxi; ou fenóxi substituída com um 1-3 substituintes escolhidos de alquila, alcóxi, ou substituintes de halogênio; e

P é ciano, carbamila, N-alquilcarbamila, N-alquil-N-arilcarbamila, N,N-dialquilcarbamila, N,N-alquilarilcarbamila, N-arilcarbamila, N-cicloexilcarbamila, arila, 2-benzoxazolila, 2-benzotiazolila, 2-benzimidazolila, 1,3,4-tiadiazol-2-ila, 1,3,4-oxadiazol-2-ila, alquilsulfonila, aril- sulfonila ou acila.

Em todas as definições acima, os radicais alifáticos alquila ou divalentes ou porções dos vários grupos contêm uma cadeia linear ou ramificada de 1- 10 carbonos, de preferência, 1-6 carbonos. De preferência, os compostos de absorção de UV incluem aqueles onde R e R¹ são hidrogênio, R³ é hidrogênio ou alcóxi, R² é alquila ou uma alquila substituída, e P é ciano. Nesta realização, uma classe preferida de alquila substituída é alquila hidroxil substituída. Uma composição de poliéster mais preferida é composta de cerca de 10 a cerca de 700 ppm do resíduo da reação do composto



Estes compostos, seus métodos de produção e incorporação em poliésteres são adicionalmente apresentados na patente U.S. 4.617.374, a apresentação da qual é incorporada aqui como referência. O composto de absorção de UV poderá estar presente em quantidades entre cerca de 1 a cerca de 5000 ppm por peso, de preferência, cerca de 2 ppm a cerca de 1500 ppm, e mais de preferência, entre cerca de 10 e cerca de 500 ppm por peso. Os dímeros dos compostos de absorção de UV poderão também ser utilizados.

Misturas de dois ou mais compostos de absorção de UV poderão ser utilizadas. Além disso, como os compostos de absorção de UV são reagidos com, ou são copolimerizados na estrutura básica do polímero, os polímeros resultantes apresentam uma capacidade de processamento melhorada, incluindo uma perda reduzida do composto de absorção de UV, devido à deposição e/ou à volatilização e semelhantes.

As composições de polímero de poliéster da invenção são especialmente úteis para a produção de garrafas moldadas por sopro e estiramento, garrafas moldadas por sopro e extrusão, pré-formas de garrafa, fibras para tapete ou aparelho ou estofamento, chapas, filmes, bandejas, garrafas e bandejas cosméticas, ou garrafas e bandejas farmacêuticas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a adição de um aditivo em uma massa fundida de polímero, caracterizado pelo fato de ser composto de:

a. descarga de uma massa fundida de polímero de um reator para formar uma corrente de massa fundida de polímero descarregada, e

b. solidificação da referida corrente de massa fundida de polímero descarregada, e

c. antes da solidificação, alimentação de uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada para uma corrente de escoamento, para formar uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento, e

d. alimentação de um aditivo na massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo um aditivo, e

e. alimentação do aditivo contendo a corrente de escoamento para um local a montante do local de alimentação de formação da referida corrente de escoamento.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da referida massa fundida de polímero ser composta de um polímero de poliéster tendo unidades de repetição arilato de alquilenos.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato da referida massa fundida de polímero ser composta de um polímero de poliéster que é composto de: (i) um componente de ácido carboxílico composto pelo menos de 80% em moles de resíduos de ácido tereftálico, derivados do ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(ii) um componente hidroxila composto pelo menos de 40% em moles de resíduos de etileno glicol ou propanodiol ou cicloexano dimetanol,

com base em 100% em moles de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100% em moles de resíduos do componente hidroxila no polímero de poliéster.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato da referida massa fundida de polímero ser composta de um polímero de poliéster que é composto de:

(i) um componente de ácido carboxílico composto pelo menos de 90% em moles de resíduos de ácido tereftálico, derivados do ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, derivados do ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(ii) um componente hidroxila composto pelo menos de 92% em moles de resíduos de etileno glicol,

com base em 100% em moles de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100% em moles de resíduos do componente hidroxila no polímero de poliéster.

5. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato da massa fundida de polímero ser descarregada continuamente.

6. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do It.V. da massa fundida de polímero descarregada ser pelo menos 0,72 dL/g.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do referido It.V. ser pelo menos 0,76 dL/g.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da massa fundida de polímero ser descarregada de um reator final de policondensação.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato da corrente de massa fundida de polímero descarregada conter o referido aditivo.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato da corrente de massa fundida de polímero descarregada ser solidificada por intermédio de um pelletizador imerso na água.

5 11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato do formato das partículas solidificadas pelo referido pelletizador imerso na água ser esferóide.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da vazão da massa fundida de polímero de corrente de escoamento ser regulada por uma bomba, uma válvula, ou pelo tamanho da tubulação.

10 13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da vazão da massa fundida de polímero de corrente de escoamento ser auto-equilibrada.

15 14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido aditivo em uma corrente de aditivo ser alimentado a partir de um tanque de suprimento de aditivo para a massa fundida de polímero de corrente de escoamento através de um bocal de injeção.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato do aditivo ser adicionado para dentro da massa fundida de polímero de corrente de escoamento através de uma válvula de aríete.

20 16. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato da ponta do bocal de injeção ser uma ponta com uma abertura suficientemente pequena para evitar que a massa fundida de polímero de corrente de escoamento entre na abertura na ponta.

25 17. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser suprido a partir de um tanque de aditivo, e o referido aditivo do tanque de aditivo ser um líquido.

18. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser composto de um composto de fósforo.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato do composto de fósforo ser acidulado.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato do composto de fósforo ser composto de ácido fosfórico.

5 21. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser um sólido que é fundido antes da alimentação do aditivo na massa fundida de polímero de corrente de escoamento.

22. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser composto de um absorvente de luz ultravioleta.

23. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser composto de um colorante.

10 24. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da concentração do aditivo da corrente de escoamento contendo aditivo ser maior do que a concentração de aditivo da massa fundida de polímero de corrente de escoamento, pelo menos 20%.

15 25. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato da massa fundida de polímero de corrente de escoamento conter uma concentração do referido aditivo.

20 26. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da massa fundida de polímero de corrente de escoamento ter uma vazão variando de 2% a 50% da vazão da corrente de massa fundida de polímero descarregada.

27. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da vazão da massa fundida de polímero de corrente de escoamento ser controlada por uma bomba.

25 28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato da referida bomba atuar como um dispositivo de abaixamento de pressão, ao mesmo tempo controlando a vazão da referida massa fundida de polímero de corrente de escoamento.

29. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser ainda composto de um dispositivo de mistura em linha, na

corrente de escoamento contendo aditivo.

30. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser adicionado um segundo aditivo na corrente de escoamento contendo aditivo, através de um dispositivo de extrusão em linha da corrente de escoamento contendo aditivo ou através da saída de um dispositivo de extrusão que alimenta a corrente de escoamento contendo o aditivo.

31. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do segundo aditivo ser composto de um polímero fundido.

32. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da massa fundida de polímero ser composta de uma massa fundida de poliéster, e a referida corrente de escoamento contendo aditivo ser alimentada para o referido reator quando ou após:

a) a massa fundida de poliéster alcançar uma It.V. pelo menos de 0,72 dL/g, ou

b) o vácuo aplicado na massa fundida de poliéster, se algum, é liberado ou reduzido, ou

c) após pelo menos 85% do tempo para a policondensação da massa fundida de poliéster; ou

e) a IT.V. da massa fundida de poliéster está dentro $\pm 0,10$ dL/g do It.V mais elevado obtido antes da sua solidificação; ou

f) em um momento dentro de 20 minutos ou menos antes da solidificação do poliéster.

33. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do reator ser um reator de policondensação final, e a corrente de escoamento contendo aditivo, ser alimentada no referido reator e liberado dentro do reator através de uma placa distribuidora tendo uma quantidade de canais através dos quais a corrente de escoamento contendo aditivo escoar e escoar para dentro do reator.

34. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato do aditivo ser alimentado continuamente para dentro da massa fundida de polímero de corrente de escoamento.

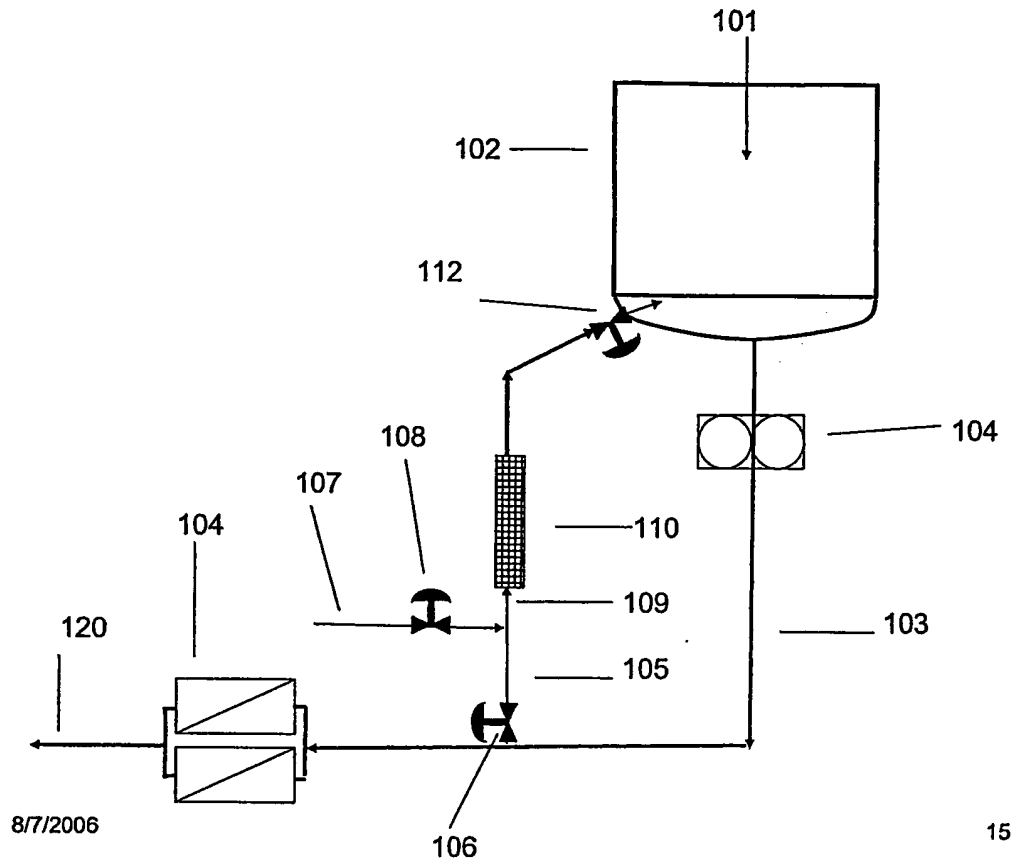
35. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser composto de antioxidantes, agentes de absorção de luz ultravioleta, desativadores de metal de catalisador, colorantes, compostos redutores ou oxidantes de acetaldeído, auxiliares de melhoria da velocidade de reaquecimento, aditivos para garrafa pegajosa, ou materiais de barreira de oxigênio, ou combinações dos mesmos.

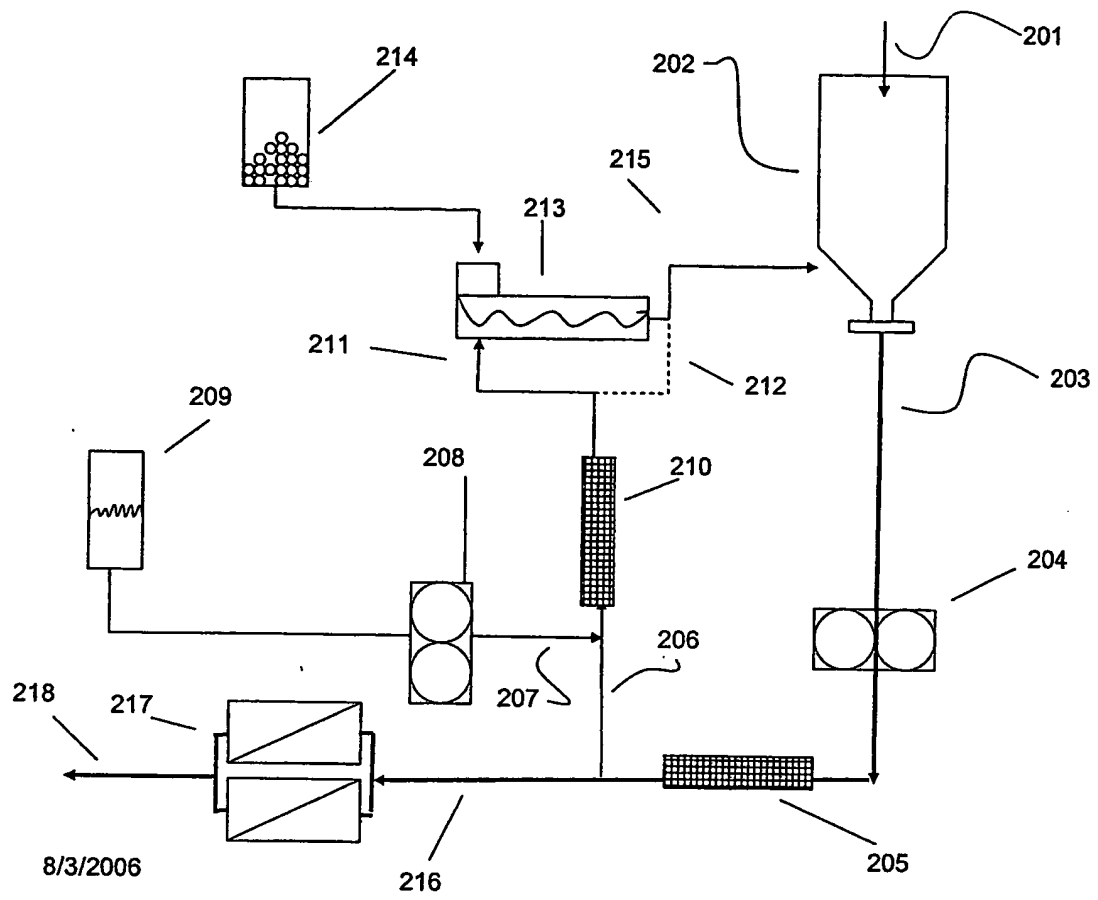
36. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser composto de um composto de fósforo, e a massa fundida de polímero conter átomos de metal do catalisador, e a relação entre os átomos de fósforo e o total acumulado de átomos de metal de catalisador (P:M) varia de 0,3: 1 até 5:1.

37. Método de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato da relação P:M variar de 0,7:1 até 2:1.

38. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo ser um sólido alimentado à massa fundida de polímero de corrente de escoamento através de uma extrusora como uma massa fundida.

39. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de escoamento contendo o aditivo é alimentada para o referido reator acima do nível de líquido no reator.

**Figura 1**

**Figura 2**

RESUMO**“MÉTODO PARA A ADIÇÃO DE UM ADITIVO EM UMA MASSA FUNDIDA DE POLÍMERO”**

Método para adicionar um aditivo em uma massa fundida de polímero, de preferência, uma massa fundida de polímero de poliéster como polietileno tereftalato (PET), que é composto de: **a.** descarga de uma massa fundida de polímero de um reator para formar uma corrente de massa fundida de polímero descarregada, e **b.** solidificar a referida corrente de massa fundida de polímero descarregada, e **c.** antes da solidificação, alimentar uma porção da corrente de massa fundida de polímero descarregada para uma corrente de escoamento para formar uma massa fundida de polímero de corrente de escoamento, e **d.** alimentar um aditivo na referida massa fundida de polímero de corrente de escoamento para formar uma corrente de escoamento contendo um aditivo, e **e.** alimentar a corrente de escoamento contendo um aditivo para um local a montante do local de alimentação da formação da referida corrente de escoamento.