



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

(21) **PI0612239-6 A2**

(22) Data de Depósito: 14/06/2006
(43) Data da Publicação: 04/01/2011
(RPI 2087)



* B R P I 0 6 1 2 2 3 9 A 2 *

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

(54) Título: **MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER SÓLIDAS E PARA A MANUFATURA DE ARTIGOS, PROCESSO PARA FABRICAR ARTIGOS, PARTÍCULAS ACABADAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, MÉTODO PARA FORMAR UMA PRÉ-FORMA DE GARRAFA**

(30) Prioridade Unionista: 16/06/2005 US 11/154,208

(73) Titular(es): EASTMAN CHEMICAL COMPANY

(72) Inventor(es): Mary Therese Jernigan

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006023207 de 14/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/138406 de 28/12/2006

(57) Resumo: METODOS PARA A PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER SÓLIDAS E PARA A MANUFATURA DE ARTIGOS, PROCESSO PARA FABRICAR ARTIGOS, PARTÍCULAS ACABADAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, MÉTODO PARA FORMAR UMA PRÉ-FORMA DE GARRAFA Um método para a produção de partículas de polímero de poliéster sólidas compreendendo: a) policondensação de uma composição de polímero de poliéster em fusão na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio; b) continuação da policondensação da composição de polímero de poliéster em fusão com um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior; e c) depois de alcançar um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior, adicionar um estabilizador ou desativador de catalisador no polímero em fusão; e d) depois de alcançar um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior, solidificar o fundido dentro de partículas de polímero de poliéster sólidas que não contenham removedores de acetaldeído orgânico. Em uma outra realização, depois da solidificação do poliéster do processo de policondensação da fase em fusão; e) a quantidade de resíduos de acetaldeído nas partículas no estado sólido é reduzida a um nível de 10 ppm ou menor sem aumentar o valor It.V. das partículas mais do que 0,03 dL/g. Tais partículas tendo uma taxa de geração de AA (acetaldeído) de 20 ppm ou menor durante a sua fusão depois da solidificação seguido da produção na fase em fusão e um nível de AA livre reduzido depois da produção da fase em fusão para 10 ppm ou menor é introduzido dentro da zona de processamento de fusão para fazer artigos tais como pré-formas de garrafa tendo níveis aceitáveis de resíduo de AA.

“MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER SÓLIDAS E PARA A MANUFATURA DE ARTIGOS, PROCESSO PARA FABRICAR ARTIGOS, PARTÍCULAS ACABADAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, MÉTODO PARA FORMAR UMA PRÉ-FORMA DE GARRAFA”

1. Campo da Invenção

A invenção se refere a polímeros de poliéster tendo uma viscosidade intrínseca alta obtida na fase em fusão, e mais particularmente a polímeros de poliéster com viscosidade intrínseca alta policondensados com um catalisador de antimônio na fase em fusão tendo um teor de acetaldeído aceitável depois do processamento em fusão sem a adição de um removedor de acetaldeído.

2. Antecedentes da Invenção

Polímero de poliéster feito em um processo de fabricação na fase em fusão contém acetaldeído, e tais polímeros subseqüentemente re-fundidos geram quantidades adicionais de acetaldeído. Acetaldeído é indesejável porque ele concede um sabor perceptível, problemático em refrigerantes gasosos e embalagens de água. A formação de acetaldeído é uma reação da segunda etapa. Na primeira etapa a degradação térmica da cadeia de poliéster resulta na criação de precursores de acetaldeído. Na segunda etapa, precursores de acetaldeído reagem para formar acetaldeído. A presença de acetaldeído (“AA”) em pré-formas e garrafas pode ser traçada por duas fontes. A primeira fonte de AA é produzida no processo da fase em fusão para fabricação do polímero. Esta classe de AA é chamada de resíduo ou AA livre e é a quantidade real medida de AA presente nos ou em pelotas de polímeros de poliéster que tenham passado por ambas as etapas de reação de AA na fase em fusão para fazer o polímero de poliéster. Entretanto, no processo da fase em fusão para fabricação do polímero, cadeias de poliésteres degradados termicamente (primeira etapa) produzem precursores de acetaldeído, por exemplo espécies tendo grupos terminais vinila, e nem todos destes precursores de AA progridem para a segunda etapa de reação para formar AA

na fabricação da fase em fusão. Estes precursores de AA como discutidos mais adiante abaixo, podem, entretanto, reagir para formar AA no último momento durante a re-fusão das pelotas de polímero de poliéster para fazer artigos moldados.

5 Com todos os outros parâmetros sendo iguais, a quantidade de AA gerado na fabricação na fase em fusão e o número de precursores de AA feitos na fabricação da fase em fusão aumentam dramaticamente quando o IV (ou peso molecular) do polímero aumenta. Para evitar o acúmulo de AA e precursores de AA em níveis inaceitáveis, a policondensação do polímero é
10 contínua até uma extensão limitada de forma que o polímero é feito com um baixo IV na fase em fusão, solidificado, e então adicionalmente polimerizado no estado sólido sob condições de oxigênio baixo e temperaturas suficientemente baixas para evitar a fusão do polímero.

A segunda fonte de AA é a quantidade de AA adicional gerado
15 quando os sólidos de poliésteres são fundidos em uma zona de processamento em fusão (por exemplo, extrusora ou máquina moldagem por injeção) por conversores para fazer pré-formas de garrafa. Precursores de AA presentes nos sólidos são convertidos para AA em condições de fusão para gerar mais AA do que originalmente presente nas partículas de poliéster sólido
20 alimentadas para a zona de processamento em fusão (segunda etapa de reação de AA). Além disso, a história da fusão adicional na zona de processamento pode resultar em mais degradação térmica da cadeia de poliéster (mais da primeira etapa de reação de AA); Por essa razão, precursores adicionais de AA podem ser formados e reagir para formar AA (mais da segunda etapa de
25 AA). Este fenômeno é conhecido como taxa de geração de AA. Conseqüentemente, é possível reduzir a quantidade de resíduo ou de AA livre presente nas pelotas para um valor de 5 ppm ou menos, ou ainda 3 ppm ou menos, ou ainda produzir uma pré-forma feita uma máquina de moldagem por injeção com uma temperatura no tambor de 285° C e um tempo de residência

na fusão de cerca de 108 segundos, contendo níveis superiores de AA a 13 ppm. Quando as pré-formas são sopradas dentro de garrafas, os níveis altos de AA podem adversamente impactar o sabor da bebida contida nas referidas garrafas.

5 Existem várias causas para a formação de resíduos de AA e precursores de AA que produzem taxas de geração de AA altas. Uma causa é que se o catalisador para policondensação usado na fase em fusão não é adequadamente estabilizado e/ou desativado no polímero de poliéster sólido, ele pode durante a re-fusão em uma zona de processamento em fusão,
10 continuar a catalisar a conversão dos precursores de AA presentes no polímero para formar AA durante o processamento em fusão. Adequadamente estabilizado e/ou desativado o catalisador para policondensação, conseqüentemente, reduz a quantidade de AA gerado durante o processamento em fusão (reduz a taxa de geração de AA), ainda que
15 precursores de AA possam estar presentes na fusão. Enquanto a estabilização e/ou desativação de catalisador reduz o AA gerado em etapas subseqüentes do processamento em fusão, algum AA é nesse meio tempo gerado devido ao calor aplicado para fundir o polímero causando mais degradação térmica e devido ao nível inferior de atividade catalítica que pode permanecer para
20 converter algumas das espécies precursoras de AA para AA. Além do mais, a facilidade com que os metais catalisadores podem ser desativados diferem de metal para metal. Por exemplo, catalisadores com base em metal Sb exigem ácidos mais fortes em níveis superiores para serem desativados.

25 Outra causa para a formação de resíduos de AA e precursores de AA é a degradação térmica dos polímeros de poliéster na fase em fusão que se torna mais predominante quando o IV do polímero é aumentado em temperaturas altas. Quando a polimerização no estado sólido não é usada para aumentar o peso molecular, um tempo de residência mais longo na fase em fusão pode ser necessário para produzir o peso molecular necessário para

soprar garrafas a partir das pré-formas tendo as propriedades exigidas. Esta exposição prolongada na fase em fusão aumenta a extensão da degradação térmica; conseqüentemente, a produção de PET exclusivamente na fase em fusão com taxa de geração de AA livre aceitável e/ou taxa de geração de AA aceitável durante moldagens subseqüentes é muito mais desafiante do que o cenário convencional onde uma porção do acúmulo molecular ocorre em um processo da fase sólida. Junto com uma etapa da fase em fusão mais curta, que gera menos precursores de AA, processos convencionais têm a vantagem adicional do gás em estado sólido varrer a maior parte do AA livre.

10 O problema para controlar a presença de AA e precursores de AA produzidos na fabricação da fase em fusão foi discutido em EP 1 188 783 A2, equivalente a Patente US N^o. 6.559.271 B2. Esta patente propõe que a quantidade de AA e precursores de AA podem ser limitadas mantendo a temperatura da reação durante toda etapa de policondensação abaixo de 280°
15 C, através do uso de um catalisador de titânio altamente ativo em baixas dosagens para limitar o tempo de residência do polímero na fabricação da fase em fusão, e usando um excesso de removedor de AA adicionado na fabricação da fase em fusão. Notando que foi particularmente importante usar catalisadores altamente ativos em temperaturas de reação baixa, verificou-se
20 que o uso de catalisadores Sb é um compromisso entre reatividade e seletividade, enquanto que, os catalisadores altamente ativos tal como Ti dão um melhor compromisso em dosagens baixas e temperaturas de reação baixas, como verificado. Para controlar a geração de acetaldeído a partir de precursores de AA produzidos na fabricação da fase em fusão, esta patente
25 ensina a desativar o catalisador com um composto de fósforo próximo ao final ou depois do final da policondensação a fim de permitir que o catalisador promova o acúmulo do peso molecular com uma viscosidade intrínseca (lt.V.) de 0,63 dL/g e superior. Finalmente, a quantidade de removedor de AA ou aglutinante adicionado deve ser em excesso a fim de aglutinar não somente o

resíduo ou AA livre produzido na fabricação da fase em fusão, mas para também aglutinar qualquer AA que seja gerado em etapas subsequentes de processamento em fusão.

O problema com a introdução do uso do removedor de acetaldeído é que eles são caros indiferente de quando eles sejam adicionados. O problema em adicionar removedores de acetaldeído na fabricação da fase em fusão é que uma porção do removedor é consumida pelo acetaldeído livre presente na fabricação da fase em fusão, em consequência disso exigindo a adição de uma quantidade em excesso de removedor para aglutinar o acetaldeído subsequentemente formado. Quando a quantidade de removedor de acetaldeído adicionado na fabricação da fase em fusão aumenta, aumentam os custos e o grau de coloração amarela concedido ao polímero pelo removedor, especialmente se a classe de removedores contendo grupos amina é usada. Além disso, a efetividade do removedor pode ser também prejudicada passando por duas histórias de aquecimento onde o poliéster é fundido, especialmente quando uma das histórias de aquecimento é sob condições de vácuo alto, temperatura alta, e viscosidade alta (como na policondensação da fase em fusão) onde a estabilidade térmica de alguns tipos de removedores pode ser comprometida e podem existir perdas devido à volatilidade do removedor. Com alguns removedores, a quantidade de cor amarela concedida pelo removedor pode aumentar quando o número de histórias de aquecimento em fusão aumenta. Seria desejável, por essa razão, produzir partículas de polímero sólidas de elevado teor de poliéster IV que não contivessem removedores de acetaldeído adicionados na fase em fusão, ambos tendo ainda uma taxa de geração de AA baixa e níveis baixos de acetaldeído residual quando alimentados para uma zona de processamento em fusão subsequente.

Patente US 5.898.058 recomenda o uso de qualquer um de um grande número de catalisadores convencionais para policondensação (com

combinações de catalisadores Sb e um dentre os catalisadores com base em Co, Zn, Mg, Mn ou Ca exemplificados e/ou reivindicados) em que os catalisadores são desativados por último. Esta patente menciona que o catalisador para policondensação de antimônio tradicional começará a catalisar ou encorajar a degradação do polímero, levando a formação de acetaldeído e a um amarelamento do polímero. Uma vez que a reação de policondensação essencialmente alcance o término, uma reação adicional permite que o catalisador degrade o polímero e forme acetaldeído e a coloração amarela. A patente descreve a fabricação de precursores de poliéster com um valor de viscosidade intrínseca de cerca de 0,64 e 0,62 dL/g ou 0,60 dL/g que foi aumentado para um valor de viscosidade intrínseca de 0,81 dL/g pela polimerização do estado sólido. A patente menciona que técnicas de polimerização no estado sólido são úteis para aumentar o valor de viscosidade intrínseca do poliéster para estes níveis superiores.

É conhecido que a produção de polímeros de poliéster com IV alto na fase em fusão é problemático porque em temperaturas altas, reações de degradação levam a formação de acetaldeído e formação de precursor de acetaldeído, e se torna mais difícil remover AA da fusão quando a viscosidade da fusão aumenta. Conseqüentemente, o acúmulo de peso molecular na fusão tem no passado sido limitado a um número razoavelmente baixo (por exemplo valor de viscosidade intrínseca de cerca de 0,63 ou menor), seguido ainda pelo aumento do peso molecular do polímero no estado sólido.

Entretanto, seria desejável obter o IV alto desejado inteiramente na fase em fusão com a eliminação da etapa de polimerização no estado sólido a fim de evitar os custos significantes com equipamento e conversão associados com a esta etapa. Além disso, partículas sólidas com I.V. alto produzidas na fase em fusão deveriam ter uma taxa de geração aceitável de AA para aplicação sem a presença de uma substância que aglutine o AA durante o processamento em fusão para formar artigos.

Preferivelmente, a alimentação de sólidos para uma zona de processamento em fusão subsequente deveria ter um teor de acetaldeído residual aceitável para a aplicação sem a necessidade de adicionar um excesso de removedores de acetaldeído no processo de produção na fase em fusão.

5 3. Sumário da Invenção

É agora provido um processo simples e robusto para produzir um polímero de poliéster com IV alto sem a adição de removedores de acetaldeído na fase em fusão enquanto provê uma partícula apropriada como uma alimentação para uma zona de processamento em fusão subsequente para
10 produzir pré-formas tendo uma taxa de geração de acetaldeído aceitável para a aplicação e preferivelmente contendo acetaldeído residual aceitável para a aplicação. É agora provido um método para a produção de polímeros de poliéster sólido compreendendo a adição de um estabilizador e/ou desativador de catalisador Sb para uma fusão de polímero tendo um valor de viscosidade
15 intrínseca de 0,68 dL/g, preferivelmente um composto contendo fósforo; e subsequente solidificando a fusão dentro de partículas de polímero de poliéster sólido ou artigos moldados que não contenham removedores de acetaldeído orgânico.

É também provido um método para a produção de partículas
20 de poliéster sólido compreendendo:

a) policondensar uma composição de polímero de poliéster em fusão na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio;

b) continuar a policondensação da composição de polímero de
25 poliéster em fusão até um valor de viscosidade intrínseca de 0,68 ou maior; e

c) depois de alcançar um valor de viscosidade intrínseca de 0,68 dL/g ou maior, preferivelmente 0,70 dL/g ou maior, e mais preferivelmente 0,72 dL/g ou maior, adicionando um estabilizador e/ou desativador de catalisador Sb a fusão do polímero, preferivelmente um

composto contendo fósforo; e

d) depois de alcançar um valor de viscosidade intrínseca de 0,68 dL/g ou maior, solidificar a fusão dentro de partículas de polímero de poliéster sólidas que não contenham removedores de acetaldeído orgânico.

5 Comparada com as partículas onde a adição do desativador/estabilizador na etapa c) é omitida, as partículas produzidas por este processo preferivelmente tem uma redução na taxa de geração de AA de pelo menos 10% ou mais, preferivelmente 20% ou mais, mais preferivelmente pelo menos 30% ou mais, e mais preferivelmente pelo menos 40% ou mais
10 quando feita para valores de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g. A redução na taxa de geração de AA é calculada subtraindo a taxa de geração de AA das partículas com a etapa c) da taxa de partículas com a adição omitida do estabilizador/desativador juntos, e o resto sendo igual; dividindo aquela diferença pela taxa com a etapa c) omitida, e multiplicando por 100.

15 Preferivelmente é também provida uma etapa adicional ao processo depois da solidificação do poliéster do processo de policondensação da fase em fusão em que:

e) a quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzida para um nível de 10 ppm ou menos no estado sólido sem aumentar o
20 valor de viscosidade intrínseca das partículas para mais do que 0,03 dL/g.

É também provido um método para a fabricação de artigos compreendendo:

(i) introduzir partículas de polímero de poliéster sólido compreendendo:

25 um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão,

um nível de cristalinidade de pelo menos 20%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisar para policondensação

compreendendo espécies de antimônio,

uma redução na taxa de geração de acetaldeído de pelo menos 20% ou pelo menos 30% ou mais, ou a taxa de geração de AA medida a 295° C por 5 minutos é menor do que 18 ppm, e

5 falta de removedores de acetaldeído orgânico,

dentro de uma zona de processamento em fusão e fazendo a fusão das partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

10 (ii) formar um artigo compreendendo uma folha, fio, fibra, ou uma parte moldada a partir da composição de polímero em fusão.

Quando a temperatura de moldagem por injeção é 285° C e o tempo de residência em fusão é 108 segundos, pré-formas feitas a partir das partículas deste processo contém menos do que ou igual a 9 ppm de AA livre. Alternativamente, pré-formas feitas a partir das partículas deste processo tem
15 uma redução no desempenho de AA de pelo menos 10% ou mais, preferivelmente 20% ou mais, mais preferivelmente pelo menos 30% ou mais, e mais preferivelmente de pelo menos 40% ou mais. A redução no desempenho de AA é calculada subtraindo o desempenho de AA do desempenho obtido a partir das partículas com a etapa c) do desempenho de
20 AA da pré-forma feita a partir das partículas sem adição de estabilizadores e/ou desativadores de Sb e todo resto sendo igual, dividindo a diferença pelo desempenho de AA com a etapa c) omitida, e multiplicando por 100.

A invenção tem a vantagem de produzir polímeros com IV alto na fase em fusão enquanto evita a adição de removedores de acetaldeído em
25 excesso para a fase em fusão, que são caros e contribuem para a formação de corpos coloridos. Em vez de controlar a formação de acetaldeído na fabricação da fase em fusão adicionando um excesso de removedor de acetaldeído ou reduzindo o valor de viscosidade intrínseca para um nível baixo, sólidos de polímeros de poliéster são produzidos na fabricação da fase

em fusão por ter uma taxa de geração de acetaldeído baixa enquanto o resíduo de AA formado na fabricação da fase em fusão é preferivelmente reduzido nas partículas sólidas sem recorrer à polimerização no estado sólido do polímero. Os processos preferidos provêm partículas sólidas tendo um IV alto obtido na fabricação da fase em fusão sem removedores de acetaldeído e que são apropriados como uma alimentação para uma zona de processamento em fusão subsequente para fabricar pré-formas ou outros artigos.

Em realizações preferidas, outras vantagens alcançáveis empregam um processo robusto e simples que permite ao versado a flexibilidade de evitar a polimerização no estado sólido de modo que níveis altos de fósforo podem ser adicionados para promover estabilização e/ou desativação do catalisador sem se preocupar com o impacto na taxa de polimerização no estado sólido e permite também o uso de catalisadores contendo antimônio que podem produzir composições de polímeros apropriadas para fazer artigos tendo um bom brilho (cor L* alta) e amarelamento aceitável (cor b* baixa).

4. Descrição Detalhada da Invenção

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

Deve ser mencionado que, como usado aqui na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares “um”, “uma”, e “o, a” incluem referentes em plural a menos que o contexto declare claramente o contrário. Por exemplo, a referência ao processamento ou fabricação de um “polímero”, uma “pré-forma”, “artigo”, “recipiente”, ou “garrafa” é planejada para incluir o processamento ou fabricação de uma pluralidade de polímeros, pré-formas, artigos, recipientes ou garrafas. Referências a uma composição contendo “um” ingrediente ou “um” polímero são planejadas para incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, em adição ao que foi mencionado.

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

Deve ser entendido também que a menção a uma ou mais etapas do método não impedem a presença de etapas adicionais do método antes ou depois de repetir as etapas combinadas ou etapas que intervenham no método entre aquelas etapas expressamente identificadas. Além disso, o ato de marcar com letras as etapas do processo é um meio conveniente para identificar atividades ou etapas distintas, e a menos que de outra forma especificado, etapas repetidas do processo podem ser organizadas em qualquer seqüência. Expressar uma faixa inclui todos os números inteiros e frações dos mesmos dentro da faixa. Expressar uma temperatura ou uma faixa de temperatura no processo, ou de uma mistura da reação, ou da fusão, ou aplicada à fusão, ou de um polímero ou aplicada a um polímero significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se ou a temperatura aplicada, a temperatura real da fusão ou polímero, ou ambas estão na temperatura especificada ou dentro da faixa especificada.

Os valores de viscosidade intrínseca descritos em toda esta descrição são mostrados em unidades dL/g como calculado a partir da viscosidade inerente medida a 25° C em 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano em peso. Amostras de polímeros são dissolvidas no solvente com uma concentração de 0,25 g/50 mL. A viscosidade das soluções de polímero é determinada usando um viscosímetro diferencial modificado Viscotek. Uma descrição do funcionamento operacional de viscosímetros diferenciais pode ser encontrada em ASTM D 5225. A viscosidade inerente é

calculada a partir da viscosidade da solução medida. As equações seguintes descrevem tais medições de viscosidade da solução e cálculos subsequentes para lh.V. e a partir de lh.V. para um valor de viscosidade intrínseca:

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

onde

5 η_{inh} = Viscosidade inerente a 25° C com uma concentração no polímero de 0,5 g/100 ml de 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano em peso

ln = Logaritmo natural

t_s = Tempo de fluxo da amostra através do tubo capilar

10 t_o = Tempo de fluxo sem solvente através do tubo capilar

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

A viscosidade intrínseca é o valor limitante em uma diluição infinita da viscosidade específica de um polímero. É definida pela equação
15 seguinte:

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

onde

η_{inh} = Viscosidade inerente

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

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

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

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

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

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

onde

5 P_2 = A pressão no capilar P_2

P_1 = A pressão no capilar P_1

ln = Logaritmo natural

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

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

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

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

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

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

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

20 A cor L^* ou b^* pode ser medida a partir de espécimes moídos até virar pó ou feitos a partir de um disco ou a partir de uma pré-forma ou a partir de uma parede lateral da garrafa como explicado abaixo. Um espécime é considerado como estando dentro da faixa de cor L^* ou b^* especificada nas reivindicações anexas se o valor relatado L^* ou b^* obtido a partir do espécime medido por qualquer um destes métodos de teste está dentro das faixas expressas nas reivindicações anexas. Por exemplo, o valor da cor b^* fora da
25 faixa b^* especificada como medido por um método de teste mas dentro da faixa b^* especificada como medido por outro método de teste é julgado como

sendo um polímero dentro da faixa especificada porque ele satisfaz a faixa de cor b^* especificada por um dos métodos de teste.

As medições dos valores de cor L^* e b^* são conduzidas em espécimes preparados de acordo com qualquer um dos métodos seguintes.

5 Alternativamente, valores de cor são medidos em polímeros de poliéster moídos até virar pó passando em uma tela de 3 mm.

Para amostras em pó, as medições de cor foram executadas em refletância (incluída especular) usando um Ultrascan HunterLab XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emprega geometria óptica de esfera difusa/ 8° (iluminação/ângulo de visão). Os resultados foram relatados usando a escala CIELAB com o iluminador D65 e observador a 10° . O espectrofotômetro é padronizado regularmente e o controle UV foi empregado e mantido em calibração seguindo as recomendações HunterLab. Uma placa opcional com abertura de vidro é instalada na abertura de refletância para minimizar a contaminação da esfera. Pós são colocados em uma célula de vidro óptico. O vidro de tipo óptico tem um recesso da frente da célula em 0,062" e o vidro ele mesmo tem 0,092" de espessura. A área da amostra tem 0,71" de profundidade, 1,92" de largura e 2,35" de altura. É permitido que os pós se assentem através da vibração da amostra por 20 segundos usando um Mini-Vortexer (VWR International, West Chester, PA). A célula de vidro é mantida nivelada contra a abertura de refletância e coberta com uma cobertura preta opaca. Uma única célula embalada é avaliada e a célula é removida e recolocada para três medições repetidas para cada amostra. O valor relatado deveria ser a média das triplicatas.

25 A invenção se refere a um método para a produção de partículas de polímeros de poliéster sólido compreendendo:

a) policondensação de uma composição de polímero de poliéster em fusão na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio;

b) continuação da policondensação da composição de polímero de poliéster em fusão com um valor de viscosidade intrínseca de 0,68 dL/g ou maior; e

5 c) depois de alcançar um valor de viscosidade intrínseca de 0,68 dL/g ou maior, adicionar um estabilizador ou desativador de catalisador Sb a fusão de polímero, preferivelmente um composto contendo fósforo: e

10 d) depois de alcançar um valor de viscosidade intrínseca de 0,68 dL/g ou maior, solidificar a fusão dentro das partículas de polímero de poliéster sólido os quais não contém removedores de acetaldeído orgânico e opcionalmente mas preferivelmente

e) o nível de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido a um nível de 10 ppm ou menos no estado sólido sem aumentar o valor de viscosidade intrínseca das partículas mais do que 0,03 dL/g.

15 O “polímero de poliéster” desta invenção é qualquer polímero de poliéster termoplástico. Polímeros de poliéster termoplástico da invenção são distinguíveis de polímeros de cristal líquido e polímeros termocurados visto que polímeros termoplásticos não têm uma estrutura ordenada apreciável enquanto na fase líquida (fusão), eles podem ser re-fundidos e remodelados dentro de um artigo moldado, e polímeros de cristal líquido e

20 polímeros termocurados são inadequados para as aplicações planejadas tais como acondicionamento ou estiramento em um molde para fazer um recipiente. O polímero de poliéster desejável contém unidades repetidas de tereftalato de alquilenos ou naftalato de alquilenos na cadeia do polímero. Mais preferido são polímeros de poliéster que compreendem:

25 (i) um componente com ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80 mols% de resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(ii) um componente com hidroxila compreendendo pelo menos

80 mols% de resíduos de etileno glicol ou propano diol,

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

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

 Mais do que um composto contendo grupo (s) hidroxila ou derivados do mesmo pode se tornar parte do produto (s) de polímero de poliéster. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo (s)
25 hidroxila ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto (s) de poliéster compreende o componente hidroxila. A % de mols de todos os compostos contendo grupo (s) hidroxila ou derivados do mesmo que se tornam parte do referido produto (s) de poliéster adicionar até 100. Os “resíduos” de composto (s) de hidroxila funcional ou derivados do mesmo

que se tornam parte do referido produto de poliéster se referem à porção do referido composto (s) que permanece no referido produto de poliéster depois que o referido composto (s) é condensado com um composto contendo grupo (s) com ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo e policondensado adicionalmente para formar cadeias de polímero de poliéster com um comprimento variado.

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

Em uma realização preferida, o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente com ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90 mols%, ou pelo menos 92 mols%, ou pelo menos 96 mol% de resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, e

(b) um componente hidroxila compreendendo pelo menos 90 mols%, ou pelo menos 92 mols%, ou pelo menos 96mols% de resíduos de etileno glicol, com base em 100 por cento de mols de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento de mols de resíduos de componente hidroxila no polímero de poliéster.

A reação do componente com ácido carboxílico com o componente hidroxila durante a preparação do polímero de poliéster não é restrita as percentagens de mols especificadas desde que o versado possa utilizar um excesso grande do componente hidroxila se desejado, por exemplo em uma ordem de até 200 mols % relativa as 100 mols % de componente de ácido carboxílico usado. O polímero de poliéster feito pela reação irá, entretanto, conter as quantidades especificadas de resíduos de ácido carboxílico aromático e resíduos de etileno glicol.

Derivados de ácido tereftálico e ácido naftaleno dicarboxílico

incluem dialquiltereftalatos C_1-C_4 e dialquilnaftalatos C_1-C_4 , tais como dimetilreftalato e dimetilnaftalato.

Modificadores podem estar presentes em uma quantidade de até 40 mols%, ou até 20 mols%, ou até 10 mols%, ou até 8 mols%, ou até 4 mols%, com base nas mols totais de seu respectivo componente no polímero. Modificadores funcionais mono, tri e superior estão preferivelmente presentes em quantidades de somente até 8 mols%, ou até 4 mols%.

Em adição a um componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, o componente (s) do ácido carboxílico do presente poliéster pode incluir um ou mais compostos de ácido carboxílico com modificadores adicionais. Tais compostos de ácido carboxílico com modificadores adicionais incluem compostos de ácido mono carboxílicos, compostos de ácido dicarboxílico, e compostos com um número superior de grupos de ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente tendo de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos alifáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos preferivelmente tendo de 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de modificadores de ácido carboxílico apropriados como um componente (s) ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico, e similares, com ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, e ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico sendo os mais preferidos. Deveria ser entendido que o uso dos ácidos anidridos, ésteres, e ácidos clorídricos correspondentes destes ácidos está incluído no termo "ácido carboxílico". É também possível para agentes de ramificação do composto tricarboxílico e compostos com um número superior de grupos de ácido carboxílico modificar

o poliéster, junto com terminadores de cadeia de ácido monocarboxílico.

Em adição ao componente hidroxila compreendendo etileno glicol, o componente hidroxila do presente poliéster pode incluir modificadores adicionais monoóis, dióis, ou compostos com um número superior de grupos hidroxila. Exemplos de modificadores de compostos hidroxila incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente tendo de 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos preferivelmente tendo de 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de tais dióis incluem dietileno glicol; trietileno glicol; 1,4-ciclo-hexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etil-hexanodiol-(1,3); 2,2-dietil propano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano; 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Como modificadores, o polímero de poliéster pode preferivelmente conter tais comonômeros como ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, e dietileno glicol.

As composições de pelota de poliéster podem incluir misturas de tereftalatos de polialquilenos e/ou naftalatos de polialquilenos junto com outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato (PC) e poliamidas. É preferido que a composição de poliéster compreenda uma maioria de polímeros de poliéster, mais preferivelmente em uma quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 95% em peso, e mais preferivelmente 100% em peso, com base no peso dos polímeros termoplásticos (excluindo carregadores, compostos inorgânicos ou partículas, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros que possam formar uma fase descontínua). É também preferido que os polímeros de poliéster não contenham quaisquer carregadores, fibras, ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formem uma fase descontínua.

As composições de poliéster podem ser preparadas através de procedimentos de polimerização conhecidos na técnica o suficiente por afetar a esterificação e policondensação. Processos para fabricação de poliéster na fase em fusão incluem condensação direta de um ácido dicarboxílico com o diol, opcionalmente na presença de catalisadores para esterificação, na zona de esterificação, seguido pela policondensação no pré-polímero e zonas de acabamento na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio; ou troca de éster comumente na presença de um catalisador para transesterificação na zona de troca de éster, seguido pela pré-polimerização e acabamento na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio.

Para ilustrar adicionalmente, a mistura de um ou mais ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos dicarboxílicos aromáticos, ou éster formando derivados do mesmo, e um ou mais dióis são continuamente alimentados para um reator de esterificação operado a uma temperatura de entre cerca de 200° C e 300° C, e a uma pressão super-atmosférica de entre cerca de 1 psig (6,9 kPa man.) até cerca de 70 psig (482,6 kPa man.). O tempo de residência dos reagentes tipicamente está na faixa de entre cerca de uma a cinco horas. Normalmente, o ácido (s) dicarboxílico é esterificado diretamente com diol (s) com pressão elevada e a uma temperatura de cerca de 240° C a cerca de 285° C.

A reação de esterificação é contínua até que a conversão de um grupo éster ou ácido de pelo menos 70% seja alcançada, porém mais tipicamente até que uma conversão do grupo éster ou ácido de pelo menos 85% seja alcançada para fazer a mistura oligomérica desejada (ou de outra maneira também conhecido como o “monômero”). A reação para fazer a mistura oligomérica não é catalisada tipicamente no processo de esterificação direto e catalisada em processos de troca de éster. O catalisador contendo

antimônio pode ser opcionalmente adicionado na zona de esterificação junto com materiais crus. Catalisadores para troca de éster típicos que podem ser usados em uma reação para troca de éster entre dialquilterftalato e um diol incluem alcóxidos de titânio e dilaurato de dibutil estanho, compostos de zinco, compostos de manganês, cada usado sozinho ou em combinação com o outro. Quaisquer outros materiais catalisadores bem conhecidos dos versados na técnica são apropriados. Em uma realização mais preferida, entretanto, a reação de troca de éster prossegue na ausência de compostos de titânio. Catalisadores com base em titânio presentes durante a reação de policondensação impactam negativamente a b^* por fazer a fusão mais amarela. Embora seja possível desativar o catalisador com base em titânio com um estabilizador depois de completar a reação de troca de éster e antes de começar a policondensação, em uma realização mais preferida é desejável eliminar o potencial de influencia negativa do catalisador com base em titânio na cor b^* da fusão conduzindo a esterificação direta ou reações de troca de éster na ausência de quaisquer compostos contendo titânio adicionados. Alternativas apropriadas para catalisadores de troca de éster incluem compostos de zinco, compostos de manganês, ou misturas dos mesmos.

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

de troca de éster em que caso a quantidade relativa de BHET predomine sobre as espécies oligoméricas. A água é removida enquanto a reação de esterificação prossegue a fim de conduzir o equilíbrio na direção dos produtos desejados. A zona de esterificação tipicamente produz o monômero e espécies de oligômeros, se presentes, continuamente em uma série de um ou mais reatores. Alternadamente, o monômero e espécies de oligômeros na mistura oligomérica poderiam ser produzidos em um ou mais reatores de batelada. É entendido entretanto, que em um processo para fazer PEN, a mistura da reação irá conter as espécies monoméricas bis(2-hidroxi-*etil*)-2,6-naftalato e seus oligômeros correspondentes. Neste estágio, o valor da viscosidade intrínseca não é comumente medido ou é menor do que 0,1. O grau médio de polimerização da mistura oligomérica em fusão é tipicamente menor do que 15, e freqüentemente menor do que 7,0.

Uma vez que a mistura oligomérica é feita para a percentagem de conversão desejada dos grupos ácidos ou éster, ela é transportada da zona de esterificação ou reatores para a zona de policondensação. O começo da reação de policondensação é geralmente marcado ou por uma temperatura operacional real superior quanto pela temperatura operacional na zona de esterificação, ou uma redução marcada na pressão comparada à zona de esterificação, ou ambos. Em alguns casos, a reação de policondensação é marcada por temperaturas operacionais reais superiores e pressões inferiores (comumente sub-atmosféricas) quanto pela temperatura operacional real e pressão na zona de esterificação. Reações típicas de policondensação ocorrem em temperaturas na faixa de cerca de 260° C e 300° C, e com pressão sub-atmosférica de entre cerca de 350 mmHg a 0,2 mmHg. O tempo de residência dos reagentes tipicamente está na faixa entre cerca de 2 a cerca de 6 horas. Na reação de policondensação, quantidades significantes de glicóis são envolvidas pela condensação das espécies de éster oligomérico e durante o curso do acúmulo do peso molecular.

A zona de policondensação é tipicamente compreendida por uma zona de pré-polímero e uma zona de acabamento, embora não seja necessário ter zonas de divisão dentro da zona de policondensação. As reações de policondensação são iniciadas e continuadas na fase em fusão em uma zona de pré-polimerização e acabadas na fase em fusão em uma zona de acabamento, depois da qual a fusão é solidificada para formar um produto da fase em fusão do polímero de poliéster, geralmente na forma de lascas, pelotas, ou qualquer outro modelo.

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

fabricação do polímero de poliéster.

Na zona de pré-polimerização, também conhecida na indústria como o polimerizador baixo, os monômeros com peso molecular baixo e oligômeros na mistura oligomérica são polimerizados via policondensação para formar poliéster de tereftalato de polietileno (ou poliéster PEN) na presença de um catalisador contendo antimônio. A composição de catalisador compreendendo espécies Sb pode ser adicionada nas zonas de esterificação ou policondensação, tal como imediatamente antes de iniciar a policondensação, durante a policondensação, ou para a zona de esterificação antes de iniciar a esterificação ou troca de éster ou durante ou a partir do término da reação de esterificação ou troca de éster. Se o catalisador com antimônio não é adicionado no estágio de esterificação para a fabricação da mistura oligomérica, ele é adicionado depois da esterificação e antes ou durante a policondensação, e preferivelmente entre a esterificação e policondensação ou mais cedo na policondensação, de modo que a etapa de pré-polimerização (o primeiro estágio de policondensação) para catalisar a reação entre os monômeros e entre os oligômeros com peso molecular baixo e entre um e outro para acumular peso molecular e separar o diol (s) como um sub-produto. Se o catalisador contendo antimônio é adicionado para zona de esterificação, ele é tipicamente misturado com diol (s) e alimentado dentro de um reator (s) de esterificação e/ou dentro de um tanque para pasta contendo uma pasta de ácido tereftálico e glicol que é alimentada dentro do primeiro reator de esterificação.

Em outra realização, o catalisador contendo antimônio pode ser adicionado para a fase em fusão antes que o valor de viscosidade intrínseca da fusão exceda 0.30 dL/g. Ao adicionar o catalisador contendo antimônio antes que o valor de viscosidade intrínseca da fusão exceda 0.30 dL/g, tempos de reação incomumente longos são evitados. Preferivelmente, o catalisador contendo antimônio é adicionado antes que o valor de viscosidade

intrínseca da fusão exceda 0,2 dL/g.

O polímero de poliéster em fusão é policondensado na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio. Quando nos referimos a “antimônio”,
5 ou qualquer outro catalisador inorgânico, o antimônio ou outro átomo de catalisador inorgânico está presente em qualquer estado de oxidação. Quando nos referimos a “antimônio elementar” ou qualquer outro catalisador inorgânico em seu estado elementar, o estado de oxidação é zero.

Raios-X fluorescentes (XRF) é a técnica analítica usada para
10 relatar os níveis de catalisador nos polímeros. Por convenção, a técnica de XRF é referida como “análise elementar”. Na realidade, o teste com XRF não é afetado pelo estado de oxidação de espécies contendo inorgânicos; conseqüentemente, ele não pode diferenciar diferentes estados de oxidação. As quantidades especificadas de antimônio medido refletem o teor total de
15 antimônio, sem consideração com seu estado de oxidação no polímero. Níveis de antimônio medidos no poliéster são relatados como a quantidade de átomos de Sb em ppm com base no peso do polímero, e não em termos de níveis de composto de antimônio adicionados. A quantidade preferida de catalisador de antimônio adicionada é a que provê efetivamente um nível de
20 antimônio entre cerca de 100, ou pelo menos 180, ou pelo menos 200 ppm com base no peso do poliéster. Para propósitos práticos, não mais do que cerca de 500 ppm de antimônio por peso de poliéster resultante é necessária. Uma faixa preferida de antimônio é de 150 a menos do que 300 ppm com base no peso do poliéster, e uma faixa mais preferida de antimônio é de 175
25 ppm a 275 ppm de Sb.

Catalisadores apropriados contendo antimônio adicionados a fase em fusão são quaisquer catalisadores contendo antimônio efetivos para catalisar a reação de policondensação. Estes incluem, mas não estão limitados a, compostos de antimônio (III) e antimônio (V) reconhecidos na técnica e em

particular, compostos de antimônio (III) e antimônio (V) solúveis em diol, com antimônio (III) sendo mais comumente usado. Outros compostos apropriados incluem aqueles compostos de antimônio que reagem com, mas não são necessariamente solúveis nos dióis antes da reação, com exemplos de tais compostos incluindo óxido de antimônio (III). Exemplos específicos de catalisadores de antimônio apropriados incluem óxido de antimônio (III) e acetato de antimônio (III), glicolatos de antimônio (III), glicóxido de etileno de antimônio (III) e misturas dos mesmos, com óxido de antimônio (III) sendo preferido.

10 O uso de um catalisador com base em antimônio é vantajoso porque os artigos acabados feitos a partir de polímeros catalisados com antimônio são comumente mais claros (cor L^* superior) ou menos amarelos (cor b^* inferior) do que polímeros catalisados por um catalisador de titânio mais reativo. Além disso, a reação de policondensação da fase em fusão promovida por um catalisador de antimônio de acordo com a invenção é capaz de prosseguir dentro de uma faixa ampla de temperaturas operacionais e concentrações de catalisador, produzindo pelotas amorfas que, quando cristalizados mantém uma cor b^* aceitável do polímero de poliéster base abaixo de +5 (medida sem adicionar corantes ou tonalizantes), e com a adição

15 opcional de tonalizantes ou corantes, obtém um valor b^* não maior do que 3,0, enquanto mantém um brilho L^* de pelo menos 70, ou pelo menos 76, ou pelo menos 79. Conseqüentemente, o processo da invenção não está restrito a concentrações baixas de catalisador e temperaturas baixas para policondensação como no caso de catalisadores de titânio para manter uma

20 cor b^* aceitável.

Em uma realização, o polímero de poliéster cristalizado obtido através do processo da invenção tem um L^* de pelo menos 70, ou pelo menos 73, ou pelo menos 76, ou pelo menos 79.

Outros catalisadores que podem estar opcionalmente presentes

junto com espécies de antimônio incluem catalisadores contendo zinco, cobalto, manganês, estanho, germânia, e outros metais conhecidos. Em uma realização preferida, entretanto, a composição de catalisador para policondensação consiste essencialmente de espécies de antimônio, significando que a quantidade de outras espécies de metal em combinação com antimônio não deveriam aumentar o b^* das partículas de polímero de poliéster sólido por mais do que 0,5 unidade CIELAB sob as condições da reação usuais relativas à composição feita na ausência de qualquer metal que não Sb sob as mesmas condições de reação. Mais preferivelmente, já que titânio é um metal catalisador altamente ativo que conduz a uma cor aumentada e degradação no poliéster, a quantidade de titânio ativo presente na fusão da policondensação deveria ser menos do que 5 ppm, preferivelmente menos do que 3 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e mais preferivelmente nenhum catalisador de titânio é adicionado para a fusão da policondensação. A quantidade de titânio adicionada na zona de esterificação para promover reações de troca de éster não são contadas na limitação de 5 ppm pois o estabilizador adequado é adicionado antes de começar a policondensação da fusão como determinado através da adição de pelo menos uma quantidade molar estequiométrica de 2;1 de fósforo elementar no estabilizador para o titânio elementar no catalisador. Cálculos em termos de fósforo e titânio elementar não estão significando conter o estado de oxidação real destas espécies inorgânicas no polímero. Uma das vantagens do processo preferido encontra-se na simplicidade de fabricar um polímero de poliéster através da esterificação direta com taxas aceitáveis sem a necessidade de empregar mais do que um catalisador. Portanto, em ainda uma realização mais preferida, a policondensação acontece na presença de uma composição de catalisador para policondensação consistindo exclusivamente de espécies de antimônio, significando que nenhum outro composto de catalisador de metal, tais como titânio, gálio, germânia, zinco, manganês, ou magnésio, são

adicionados no processo de fabricação na fase em fusão para catalisar ativamente a reação de policondensação na fusão. Em ainda uma realização mais preferida, nenhum outro composto de metal, incluindo cobalto é adicionado. É para ser reconhecido entretanto, que um ou mais metais tais como cobalto ou manganês irá muito provavelmente estar presente em níveis baixos na fusão porque eles vêm como impurezas com a composição de ácido tereftálico feita a partir de um processo de oxidação em fase líquida catalisada por metal, mas na realização mais preferida, estes metais não são adicionados ao processo de produção na fase em fusão.

10 O estágio de policondensação do pré-polímero geralmente emprega uma série de um ou mais vasos e é operado a uma temperatura de entre cerca de 230° C a 305° C por um período entre cerca de 5 minutos a quatro horas. Durante este estágio, os valores de viscosidade intrínseca dos monômeros e oligômeros são aumentados geralmente até cerca de não mais que 0,45 dL/g. O subproduto do diol é removido da fusão do pré-polímero geralmente usando um vácuo aplicado na faixa de 4 a 200 torr para conduzir a policondensação da fusão. Em consideração a isto, a fusão de polímero é algumas vezes agitada para promover o escape do diol da fusão de polímero. Como a fusão de polímero é alimentada dentro de vasos sucessivos, o peso molecular e conseqüentemente a viscosidade da fusão, que está relacionada com a viscosidade intrínseca, da fusão de polímero aumenta. A pressão de cada vaso é geralmente diminuída para permitir um grau de polimerização maior em cada vaso sucessivo ou em cada zona sucessiva dentro do vaso. Para facilitar a remoção de glicóis, água, álcoois, aldeídos, e outros produtos da reação, os reatores são tipicamente operados a vácuo ou purgados com um gás inerte. Gás inerte é qualquer gás que não cause reações indesejadas ou características do produto nas condições da reação. Gases apropriados incluem, mas não estão limitados a, argônio, hélio e nitrogênio.

Uma vez que o valor de viscosidade intrínseca na zona de pré-

polimerização é obtido, geralmente não maior do que 0,45 dL/g, ou não maior do que 0,3 dL/g, ou não maior do que cerca de 0,2 dL/g, o pré-polímero é alimentado da zona de pré-polímero para a zona de acabamento onde o segundo estágio de policondensação é contínuo em um ou mais vasos de
5 acabamento, geralmente, mas não necessariamente, elevado a temperaturas superiores do que a presente na zona de pré-polimerização, para um valor dentro da faixa de 250° C a 310° C, mas geralmente de 270° C a 300° C, até que o valor de viscosidade intrínseca da fusão seja aumentado para um valor de viscosidade intrínseca na faixa de cerca de pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo
10 menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,75 dL/g e até cerca de 1,2 dL/g.

Em uma realização, a temperatura aplicada para fusão de polímero ou da fusão de polímero em pelo menos uma porção da zona de policondensação é maior do que 280° C e até cerca de 290° C. Em outra
15 realização, as temperaturas na zona de acabamento são, contrária à prática convencional, inferiores a 280° C a fim de evitar o rápido aumento na taxa de formação de precursor de AA. O último vaso, geralmente conhecido na indústria como “polimerizador superior”, “finalizador”, ou “policondensador”, é também geralmente operado a uma pressão menor do
20 que a usada na zona de polimerização para ainda expulsar o diol e/ou outros subprodutos e aumentar o peso molecular da fusão de polímero. A pressão na zona de acabamento pode estar dentro da faixa de cerca de 0,2 a 20 mm Hg, ou 0,2 a 10 mm Hg, ou 0,2 a 2 mm Hg. Embora a zona de acabamento envolva tipicamente a mesma química básica como a da zona de pré-
25 polímero, o fato de que o tamanho das moléculas, e portanto a viscosidade diferem, significa que as condições da reação também diferem. Entretanto, como no reator de pré-polímero, cada do vaso (s) de acabamento é operado a vácuo ou com gás inerte, e cada é tipicamente mas não necessariamente agitado mecanicamente para facilitar a remoção de diol e/ou outros

subprodutos.

No processo da invenção, o tempo de residência da fusão de polímero na zona de acabamento da policondensação é suficiente para fazer um polímero tendo um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g. O tempo de reação da fusão com um valor de viscosidade intrínseca de 0,40 dL/g sem interrupção e até um valor de viscosidade intrínseca na faixa de pelo menos 0,68 dL/g a 0,80 dL/g é 150 minutos ou menos, ou 100 minutos ou menos, ou 80 minutos ou menos, ou 50 minutos ou menos. Preferivelmente, a pressão aplicada dentro desta faixa é cerca de 2 mm Hg ou menor, e cerca de 0,05 mm Hg ou maior. Deve ser entendido que o processo descrito acima é um processo ilustrativo da fase em fusão, e que a invenção não está limitada a este processo ilustrativo. Por exemplo, enquanto referências têm sido feitas a uma variedade de condições operacionais com certos valores distintos de viscosidade intrínseca, condições diferenciadas do processo podem ser implementadas dentro ou fora dos valores de viscosidade intrínseca especificados, ou as condições operacionais especificadas podem ser aplicadas nos pontos de valor de viscosidade intrínseca na fusão diferente do que foi especificado. Além disso, um versado pode ajustar as condições do processo com base no tempo de reação em vez de medir ou predizer o valor de viscosidade intrínseca da fusão. O processo não está também limitado ao uso de reatores com tanques em série ou paralelos ou ao uso de diferentes vasos para cada zona. Também não é necessário separar a reação de policondensação dentro da zona de pré-polímero e da zona de acabamento porque a reação de policondensação pode acontecer em uma série contínua de variações leves em condições operacionais durante um tempo em um reator de policondensação ou em vários reatores em série, tanto em batelada, semi-batelada, ou um processo contínuo.

Na etapa c) do processo, um estabilizador ou desativador de catalisador é adicionado para a fusão de polímero. Um desativador de

catalisador significa um composto efetivo para pelo menos desativar parcialmente a atividade catalítica do Sb. Um composto é efetivo para pelo menos desativar parcialmente um catalisador de antimônio quando através da sua adição a um dado nível, a taxa de geração de AA nas partículas em fusão ou o nível de resíduo de AA na realização é reduzido relativo ao caso sem aditivo e/ou, sozinho para testar a funcionalidade de um composto a um dado nível, a) quando a taxa do estado sólido é reduzida relativo ao caso sem aditivo, ou b) quando adicionado mais cedo, a taxa da policondensação da fase em fusão é reduzida relativa ao caso sem aditivo. O estabilizador ou desativador de catalisador é adicionado mais tarde durante a fabricação para a fusão de polímero a fim de limitar a atividade de antimônio durante etapas subsequentes do processamento em fusão e que deveria por outro lado catalisar a conversão de precursores de acetaldeído presentes no polímero para acetaldeído. Deixado sem tratamento, o polímero deveria ter uma taxa de geração de acetaldeído alta durante a extrusão ou moldagem por injeção e produziria uma quantidade inaceitável de acetaldeído nas pré-formas e garrafas feitas a partir do polímero. O estabilizador ou desativador pode também ajudar a estabilizar termicamente a fusão de polímero perto do final da policondensação da fase em fusão e durante a re-fusão, por exemplo, processamento em fusão em artigos, sem o qual mais reações poderiam ocorrer para clivar as cadeias de polímeros na fusão altamente viscosa.

O composto com estabilizador/desativador é adicionado em qualquer ponto no processo da fase em fusão depois que polímero obtém um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g na realização mais preferida. Na fase em fusão, ele é preferivelmente adicionado em um ponto quando a fusão de polímero tenha obtido dentro +/- 0.05 dL/g do valor final desejado de viscosidade intrínseca ou o valor de viscosidade intrínseca usado para fazer a pré-forma. Isto é tipicamente na conclusão do processo de policondensação no finalizador ou depois do finalizador mas antes da

pelotização. Depois que o composto estabilizador/desativador é adicionado, é reconhecido que a fusão pode continuar a polimerizar e acumular peso molecular em uma pequena extensão, mas comumente não por mais do que umas unidades adicionais 0,05 dL/g. Em qualquer caso, a quantidade total de estabilizador/desativador é preferivelmente adicionada à fusão de polímero antes que a fusão de polímero esteja solidificada.

Em uma reação de troca de éster, o desativador de catalisador pode ser adicionado na conclusão da reação de troca de éster e antes da policondensação em quantidades molares suficientes para desativar o catalisador para troca de éster sem prejudicar significativamente a atividade catalítica do catalisador contendo antimônio adicionado depois de desativar o catalisador para troca de éster. Entretanto, o catalisador para troca de éster não tem que ser desativado antes da adição do catalisador contendo antimônio caso o catalisador para troca de éster não prejudique indevidamente a cor ou estabilidade térmica do produto da fase em fusão do polímero de poliéster resultante. Catalisadores contendo titânio, entretanto, são preferivelmente desativados tanto quanto possível antes de iniciar a policondensação, e quantidades adicionais são preferivelmente não depois disso adicionadas para as zonas de policondensação sob qualquer condição. No caso da esterificação direta, e na ausência de quaisquer compostos contendo titânio, estabilizadores podem ser adicionados depois que o valor desejado de viscosidade intrínseca seja obtido.

O estabilizador/desativador é preferivelmente um composto contendo fósforo. O composto com fósforo é preferivelmente adicionado à fusão de polímero depois de alcançar um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,068 dL/g. Os compostos de fósforo contêm um ou mais átomo de fósforo. Compostos de fósforo ácido são preferidos. Compostos de fósforo ácido são definidos como tendo pelo menos um grupo ácido oxifósforo, isto é, pelo menos um átomo de fósforo com ligação dupla para

um oxigênio e uma ligação única com pelo menos um grupo hidroxila ou OH. Exemplos específicos de estabilizadores incluem compostos de fósforo ácido tais como ácido fosfórico (também conhecido como ácido ortofosfórico), ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, e cada de seus sais 5 ácido e ésteres ácidos e derivados ácidos, incluindo ésteres de fosfato ácido tais como ésteres de mono- e di- fosfato, tais como misturas de mono- e di- ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol ou 2-etil-1-hexanol ou misturas de cada; ou ésteres de fosfato ácido de ácido pirofosfórico ou ácido polifosfórico com etileno glicol, dietileno 10 glicol, trietileno glicol ou 2-etil-hexanol ou misturas de cada; ou misturas disso com ou sem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico ou ácido polifosfórico. Exemplos específicos de estabilizadores que não são compostos de fósforo ácido incluem, tri-ésteres de fosfato oligomérico, fosfato de (tris)etileno glicol, tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol ou 15 misturas de cada.

Alguns tipos de compostos de fósforo deveriam ser evitados em grandes quantidades, e preferivelmente evitados conjuntamente. Estes tipos de compostos de fósforo são aqueles que reduzem o catalisador de antimônio para o antimônio elementar, isto é, para um estado de oxidação 20 zero. Exemplos de tais compostos de fósforo incluem ácido fosforoso (também conhecido como ácido fosfônico) e fosfitos. Enquanto Sb elementar é adequado para prover um nível de capacidade de re-aquecimento para o polímero, quantidades maiores do que a necessária de Sb elementar para reaquecer o polímero na forma de uma pré-forma não são desejáveis. 25 Quantidades crescentes de antimônio elementar escurecem o polímero e reduzem o brilho das pré-formas e garrafas feitas a partir do polímero. Já que a quantidade de composto de fósforo adicionado ao estabilizador/desativador de Sb é tipicamente muito maior do que a quantidade de fósforo necessária para prover a medida necessária de re-aquecimento, compostos de fósforos

que reduzem Sb para Sb elementar são desejavelmente usados, se de todo, na mistura com outros compostos de fósforo não redutores e em quantidades estequiométricas necessárias para prover o nível necessário de reaquecimento na pré-forma e não mais.

5 Além disso, os requerentes verificaram que triésteres de fosfato não são tão efetivos para estabilizar/desativar catalisadores de antimônio (“Sb”) como um composto de fósforo ácido tal como ácido fosfórico.

10 Em alguns casos, entretanto, um triéster de fosfato é preferido em vez de ácido fosfórico. Por exemplo, quantidades grandes de ácido fosfórico podem promover a corrosão de tremonhas, bombas e vasos do reator caso o equipamento não tenha a metalurgia apropriada, tal como titânio ou Hastalloy.

15 A quantidade de fósforo adicionado mais tarde relativa aos átomos de antimônio usados neste processo não é limitada, mas considerações são tomadas para a quantidade de metal de antimônio e outros metais presentes na fusão. A relação de mols de fósforo para mols de antimônio é desejavelmente pelo menos 0.15:1, 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 3.0:1, preferivelmente
20 até 2.5:1, ou até 2:1, ou até 1.5:1, ou até 1.2:1. A extremidade mais baixa da faixa é definida pelos aditivos mais ativos, isto é, compostos de fósforo ácido. Quando a fonte de fósforo é um triéster de fosfato, ele pode ter uma relação mol de fósforo para antimônio de pelo menos 0.5:1 para apresentar um benefício significativo. A extremidade final da faixa é definida por 85% de
25 ácido fosfórico. Com este aditivo, um equilíbrio deve ser atingido entre a diminuição de AA e diminuição do valor da viscosidade intrínseca. A partir de um ponto de vista prático, a perda de valor de viscosidade intrínseca tem um impacto negativo na taxa de produção. Além disso, em algum ponto, a perda de valor de viscosidade intrínseca pode começar a interferir com o

benefício do AA já que um valor de viscosidade intrínseca inferior significa mais grupos terminais hidroxietila que podem reagir com certos precursores de AA para formar AA. Como especificado antes, a perda do valor de viscosidade intrínseca na última adição de 85% de ácido fosfórico é maior do que a perda de triéster de fosfato puro. Por essa razão, a faixa superior para triésteres de fosfato puro pode exceder a especificada. É também importante que o nível de fósforo concedido mais cedo no processo seja mantido o mais baixo possível. No ponto logo antes da última adição de um composto de fósforo, é preferido que a relação mol de fósforo para antimônio no polímero seja 0.17:1 ou inferior. Esta preferência concede o benefício máximo ao AA. Uma relação mol superior de fósforo para antimônio no polímero no ponto logo antes da última adição de um composto de fósforo pode ainda resultar em uma diminuição de AA; entretanto, a taxa de diminuição de AA com o último aumento do nível de fósforo será inferior menor e a diminuição máxima de AA será menor. Isto querendo dizer, que as faixas das relações mols de fósforo para antimônio especificadas acima são formuladas no caso em que a relação mol de fósforo para antimônio no polímero imediatamente antes da última adição de um composto de fósforo foi 0.17:1 ou inferior.

Uma vez que o valor de viscosidade intrínseca desejado é obtido com um valor mínimo de viscosidade intrínseca de 0,68 dL/g e um composto de fósforo tenha sido adicionado à fusão de polímero para estabilizar/desativar o catalisador de antimônio, o polímero de poliéster em fusão nos reatores da fase em fusão é descarregado como um produto da fase em fusão e solidificado sem a adição de um removedor de acetaldeído para a fusão do polímero. Evitar a adição de removedores de acetaldeído é desejável porque removedores de acetaldeído são caros e podem ser responsáveis pelo aumento da cor b^* do polímero de poliéster ou diminuição da sua cor L^* depois de se tornar amarelo, especialmente quando o produto da reação de AA e o removedor são coloridos. Se o removedor de AA tem estabilidade

térmica ou aspectos de volatilidade, a efetividade de uma dada quantidade de removedor na diminuição de AA pode sofrer quando o removedor é adicionado no finalizador na zona de policondensação onde um aquecimento alto e vácuo alto é aplicado.

5 Um removedor de acetaldeído é um composto ou polímero que interage através de forças físicas ou através de uma reação química com acetaldeído para aglutinar acetaldeído e evitar a sua liberação do polímero de poliéster. Em vez de evitar a formação de precursores de acetaldeído ou as reações subseqüentes dos precursores para formar AA, os removedores
10 operam aglutinando o acetaldeído.

Removedores de acetaldeído são conhecidos pelos versados na técnica. Exemplos incluem poliamidas tais como aquelas descritas em U.S. Pat. Nos. U. S. 5.266.413, U.S.5.258.233, e U.S. 4.8837.115; poliesteramidas tais como aquelas descritas em U.S. pedido Ser. No. 595.460, requerida 5 de
15 fev, 1996; náilon-6 e outras poliamidas alifáticas tais como aquelas descritas no Pedido de Patente Japonês Sho 62-182065 (1987); ácido etilenodiaminatetraacético (U.S. Pat. No. 4.357.461), polióis alcoxilados (U.S. Pat. No. 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil) sulfona (U.S. Pat. No. 4.330.661), compostos de zeólito (U.S. Pat. No.5.104.965), ácido 5-
20 hidroxiiisoftálico (U.S. Pat. No. 4.093.593), dióxido de carbono super crítico (U.S. Pat. No. 5.049.647 e U.S. Pat. No. 4.764.323) e catalisadores de ácido protônico (U.S. Pat. No. 4.447.595 e U.S. Pat. No. 4.424.337), e os removedores de acetaldeído mais conhecidos são homo e copoliamidas tais como poli(caprolactam), poli(hexametileno- adipamida), poli(m-xilileno-
25 adipamida), e qualquer outro composto ou polímero tendo um grupo metileno ativo.

O produto da fase em fusão é processado para uma forma desejada, tal como partículas amorfas. A forma das partículas do polímero de poliéster não é limitada, e pode incluir partículas distintas com formas

regulares ou irregulares sem limitação em suas dimensões, incluindo estrelas, esferas, esferóides, globóides, pelotas com forma cilíndrica, pelotas convencionais, pastilhas, e qualquer outra forma, mas partículas são distinguidas de uma folha, filme, pré-formas, fios ou fibras.

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

10 O método para solidificar o polímero de poliéster do processo da fase em fusão não é limitado. Por exemplo, o polímero de poliéster em fusão da fase em fusão pode ser dirigido para um molde, ou ser simplesmente cortado, ou ambos, dirigido para um molde seguido pelo corte do polímero em fusão. Uma bomba de engrenagem pode ser usada como força motiva para
15 dirigir o polímero de poliéster em fusão para o molde. Em vez de usar uma bomba de engrenagem, o polímero de poliéster em fusão pode ser alimentado dentro de uma extrusora com parafuso único ou duplo e extrusado através de um molde, opcionalmente a uma temperatura de 190° C ou maior no bocal do extrusora. Uma vez que esteja no molde, o polímero de poliéster pode ser
20 estirado em cordões, contactado com um fluido resfriado, e cortado em pelotas, ou o polímero pode ser pelletizado na cabeça do molde, opcionalmente submerso. A fusão do polímero de poliéster é opcionalmente filtrada para remover particulados acima de um tamanho designado antes de ser cortado. Qualquer pelletização quente convencional ou método de cortar em cubos e
25 aparelhos podem ser usados, incluindo mas não limitado à corte em cubos, pelletização dos fios e pelletização de fios (transporte forçado), formadores de pastilhas, pelletizadores com anel de água, pelletizadores com face quente, pelletizadores submersos e pelletizadores centrifugados.

O polímero de poliéster é um que seja cristalizável. O método

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

Uma técnica preferida de solidificação integra o corte com a cristalização não permitindo que a energia de aquecimento concedida ao polímero na fabricação da fase em fusão caia abaixo do T_g antes que o polímero seja cortado e cristalizado com pelo menos 20% do grau de cristalinidade. Em uma técnica de solidificação integrada, o polímero de poliéster em fusão é dirigido para um molde, cortado na placa de molde embaixo d'água em temperatura alta e maior do que a pressão atmosférica, removido do cortador pela água quente e através de uma série de tubos para prover tempo de residência para cristalizar termicamente as partículas na água líquida quente em uma temperatura maior do que o T_g do polímero e

preferivelmente a cerca de 130° a 180° C, depois do que a água é separada das partículas cristalizadas e as partículas são secas. Em outra técnica de solidificação integrada, o polímero de poliéster em fusão é cortado embaixo d'água, as partículas são imediatamente separadas da água líquida depois do corte, as partículas são secas, e enquanto as partículas ainda estão quentes e antes que a temperatura das partículas caia abaixo do T_g do polímero e desejavelmente enquanto a temperatura das partículas está acima de 140° C, as partículas são dirigidas do secador para uma superfície ou vaso que permite que as partículas formem um leito movente com uma altura de leito suficiente para permitir que o calor latente dentro das partículas cristalize as partículas sem a aplicação externa de um meio de aquecimento ou meios de pressurização. Tal superfície ou vaso é desejavelmente pelo menos um transporte vibratório parcialmente encerrado, tal como está disponível No Brookman Kreyenborg GmbH.

O grau de cristalinidade é opcionalmente pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, ou pelo menos 40%. Os produtos da fase em fusão são preferivelmente substancialmente livres de resíduos de titânio, e em um processo de esterificação direta, são preferivelmente preparados através da adição de um catalisador para policondensação na fase em fusão consistindo somente de composto (s) contendo antimônio. Conseqüentemente, polímeros de poliéster feitos na fase em fusão tendo cor aceitável podem ser isolados e providos para um conversor sem a necessidade de aumentar o seu peso molecular no estado sólido. Ao fazer um produto com um valor de viscosidade intrínseca alto na fase em fusão, a etapa do estado sólido pode ser completamente evitada. O estado sólido é comumente usado para aumentar o peso molecular (e o valor de viscosidade intrínseca) das pelotas no estado sólido, comumente por pelo menos 0,05 unidades de valor de viscosidade intrínseca, e mais tipicamente de 0,1 a 0,5 unidades de valor de viscosidade intrínseca.

Além do que, certos agentes que colorem o polímero podem ser adicionados a fusão. Em uma realização, um tonalizador azulante é adicionado a fusão a fim de reduzir o b^* do produto da fase em fusão do polímero de poliéster resultante. Tais agentes azulantes incluem tonalizadores azulantes inorgânico e orgânico. Além do que, tonalizadores vermelhos podem também ser usados para ajustar a cor a^* . Tonalizadores orgânicos, por exemplo, tonalizadores azul e vermelho, tais como aqueles tonalizadores descritos em U.S. Pat. Nos. 5.372.864 e 5.384.377, que são incorporados como referência em sua totalidade, podem ser usados. Os tonalizadores orgânicos podem ser alimentados como uma composição pré-misturada. A composição pré-misturada pode ser uma mistura pura dos compostos azul e vermelho ou a composição pode ser pré-dissolvida ou colocada em suspensão em um dos materiais crus de poliéster, por exemplo etileno glicol.

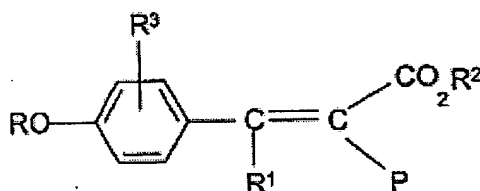
Exemplos de aditivos para re-aquecimento (um aditivo para re-aquecimento é considerado um composto adicionado a fusão em contraste para formar um auxílio para re-aquecimento no *situ*) usados em combinação com o antimônio reduzido formado no *situ* ou como uma alternativa para reduzir o antimônio formado no *situ* incluem carbono ativado, negro de fumo, metal de antimônio, estanho, cobre, prata, ouro, paládio, platina, óxido de ferro negro, e similares, assim como, corantes de absorção no quase infravermelho, incluindo, mas não limitados àqueles descritos em U.S. Patente 6.197.851 que é incorporada aqui como referência.

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

direitos autorais 1973, John Wiley & Sons, Inc.

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

As composições da presente invenção opcionalmente podem adicionalmente conter um ou mais compostos de absorção de UV. Um exemplo inclui compostos de absorção de UV que são ligados covalentemente à molécula do poliéster tanto como um comonômero, um grupo lateral, ou um grupo terminal. Compostos de absorção de UV apropriados são estáveis termicamente em temperaturas de processamento de poliéster, absorvem na faixa de cerca de 320 nm a cerca de 380 nm, e são difíceis de extrair ou não são extraíveis do referido polímero. Os compostos de absorção de UV preferivelmente provêm menos do que 20%, mais preferivelmente menos do que 10%, de transmissão de luz UV tendo um comprimento de onda de 370 nm através da parede da garrafa de 12 mils (305 microns) de espessura. Compostos de absorção de UV reativos quimicamente apropriados incluem compostos de metina substituídos da fórmula



em que:

R é hidrogênio, alquila, alquila substituída, arila, arila substituída, cicloalquila, cicloalquila substituída ou alquenila, ou uma cadeia polioxiálquilenos, tais como polímeros de polioxiétileno ou polioxipropileno,

cada opcionalmente tendo algumas unidades de oxipropileno ou oxietileno na cadeia do polímero como um bloco ou co-polímero aleatório, a cadeia polioxialquileno tendo um peso molecular médio numérico na faixa de 500 a 10.000;

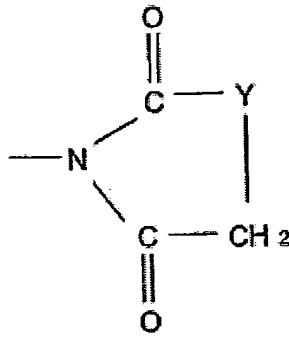
5 R^1 é hidrogênio, ou um grupo tal como alquila, arila ou cicloalquila, grupos os quais todos podem ser substituídos;

R^2 é qualquer radical que não interfira com condensação com o poliéster, tal como hidrogênio, alquila, alquila substituída, arila, cicloalquila ou arila;

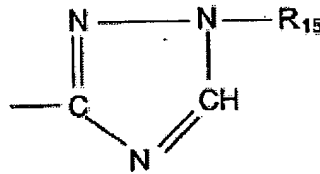
10 R^3 é hidrogênio ou de 1-3 substituintes selecionados dentre alquila, alquila substituída, alcóxi, alcóxi substituído e halogeneto, e

P é ciano, ou um grupo tal como carbamila, arila, alquilsulfonila, arilsulfonila, heterocíclico, alcanoíla, ou aroíla, grupos os quais todos podem ser substituídos;

15 Os compostos metina preferidos são aqueles da fórmula acima em que: R^2 é hidrogênio, alquila, arquila, cicloalquila, cianoalquila, alcoxialquila, hidroxialquila ou arila; R é selecionado dentre hidrogênio; cicloalquila; cicloalquila substituída com um ou dois de alquila, alcóxi ou halogeneto; fenila; fenila substituída com 1-3 substituintes selecionados
 20 dentre alquila, alcóxi, halogeneto, alcanoilamina, ou ciano; alquênica inferior reta ou ramificada; alquila reta ou ramificada e tal alquila substituída com 1-3 substituintes selecionados dentre os seguintes: halogeneto; ciano; succinimida; glutarimida; ftalimida; ftalimidina; 2-pirrolidona; ciclo-hexila; fenila; fenila substituída com alquila, alcóxi, halogeneto, ciano, ou
 25 alquilsulfamida; vinil-sulfonila; acrilamida; sulfamida; benzoilsulfonicimida; alquilsulfonamida; fenilsulfonamida; alquênica carbonilamino; grupos da fórmula



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



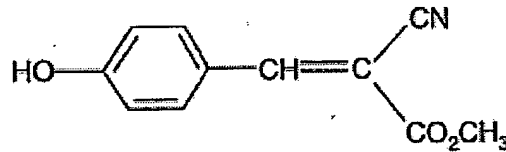
5 -NHXR₁₆, -CONR₁₅R₁₅, e -SO₂NR₁₅R₁₅;

em que R₁₅ é selecionado dentre H, arila, alquila, e alquila substituída com halogeneto, fenóxi, arila, -CN, cicloalquila, alquilsulfonila, alquiltio, ou alcóxi; X é -CO-, -COO-, ou -SO₂-, e R₁₆ é selecionado dentre alquila e alquila substituída com halogeneto, fenóxi, arila, ciano, cicloalquila, alquilsulfonila, alquiltio, e alcóxi; e quando X é -CO-, R₁₆ pode ser também hidrogênio, amina, alquenila, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arila, ou furila; alcóxi; alcóxi substituído com ciano ou alcóxi; fenóxi; ou fenóxi substituído com 1-3 substituintes selecionados dentre alquila, alcóxi, ou substituintes de halogeneto; e

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

20 Em todas as definições acima as porções alquila ou alifáticas divalentes ou porções dos vários grupos contém uma cadeia reta ou

ramificada de 1-10 carbonos, preferivelmente de 1-6 carbonos. Compostos de absorção de UV preferidos incluem aqueles onde R e 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 substituída por hidróxi. A composição de poliéster mais preferida compreende



Estes compostos, seus métodos de fabricação e incorporação dentro de poliésteres são ainda descritos em U.S. Patente 4.617.374, a descrição da qual é incorporada aqui como referência. O composto (s) de absorção de UV pode estar presente em quantidades entre cerca de 1 a cerca de 5.000 ppm em peso, preferivelmente de cerca de 2 ppm a cerca de 1.500 ppm, e mais preferivelmente entre cerca de 10 e cerca de 500 ppm em peso. Dímeros de compostos de absorção de UV podem também ser usados. Misturas de dois ou mais compostos de absorção de UV podem ser usadas. Além disso, desde que os compostos de absorção de UV são reagidos com ou co-polimerizados dentro da estrutura dorsal do polímero, os polímeros resultantes exibem processabilidade melhorada incluindo perda reduzida do composto de absorção de UV devido ao efeito de deposição e/ou volatilização e assim por diante.

As partículas sólidas produzidas no processo da fase em fusão preferivelmente têm uma taxa de geração de acetaldeído, quando medida a 295° C por 5 minutos, de 20 ppm ou menos, ou 18 ppm ou menos, ou 16 ppm ou menos. O processo da invenção não exige a fusão das partículas a 295° c por 5 minutos para produzir artigos moldados. As condições do processo não são particularmente limitadas. Comparada com as partículas que tem sido produzidas com a adição de um estabilizador e desativador na etapa c)

omitida, as partículas produzidas através deste processo preferivelmente tem uma redução na taxa de geração de AA de pelo menos 10% ou mais, preferivelmente pelo menos 20% ou mais, mais preferivelmente pelo menos 30% ou mais, e mais preferivelmente de pelo menos 40% ou mais. A redução da taxa de geração de AA é calculada subtraindo a taxa de geração de AA das partículas com a etapa c) da taxa das partículas da etapa c) omitida e todos os outros sendo iguais, dividindo aquela diferença pela taxa com a etapa c) omitida, e multiplicando por 100.

Em outra realização, o nível de AA na pré-forma de 20 oz. (0,6 l) é 11 ppm ou menos, ou 9 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, como medido em uma pré-forma moldada com uma temperatura no tambor de 285° C e um tempo de residência de 108 segundos.

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

A taxa de geração de acetaldeído pode ser medida nas partículas sólidas e o AA livre pode ser medido nas partículas sólidas ou pré-formas. O método seguinte é usado para medir geração de acetaldeído nas partículas sólidas.

O método usado para determinar o nível de acetaldeído AA livre na composição de polímero de poliéster é o método de teste ASTM#F2013-00. Este método de teste é usado para medir o nível de acetaldeído livre nas partículas, pós, pré-formas, garrafas, e qualquer outra forma que a composição de polímero de poliéster possa tomar. Com o propósito de medir resíduo ou acetaldeído livre, a amostra é testada de acordo com o método descrito abaixo. Entretanto, para o propósito de medir a geração de acetaldeído, a amostra tem que passar por uma segunda história em fusão a fim de determinar o nível de acetaldeído gerado. Se a amostra é uma partícula ou pó que não passou por uma etapa de fusão em adição a uma

etapa de policondensação da fase em fusão anterior, a amostra é tratada primeiro de acordo com o procedimento de Preparação da Amostra descrito abaixo, depois do qual a amostra é submetida ao método de teste para análise ASTM#F2013-00.

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

15 Para obter a taxa de geração de acetaldeído, o método de teste ASTM#F2013-00 como descrito acima é também usado, exceto que antes de testar a amostra pelo método de teste ASTM#F2013-00, ela passa por uma história de fusão em adição a policondensação da fase em fusão anterior. Para medir a taxa de geração de acetaldeído nas pré-formas, é suficiente usar este Método ASTM#F2013-00 como descrito acima sem submeter as pré-formas a uma história de fusão adicional já que devido estar fabricando uma pré-forma, as pelotas são fundidos em uma extrusora antes da moldagem por injeção. Através da extrusão em fusão ou moldagem por injeção, os precursores de AA na fusão de polímero têm a oportunidade de abrigar o acetaldeído. No caso da amostra ser uma partícula ou pó que não passou por uma história de fusão subsequente, a amostra é preparada de acordo com o método de Preparação da Amostra, e então é submetida ao teste ASTM#F2013-00. Preparação da Amostra: Com o propósito de medir a taxa de geração de

acetaldeído, e se a amostra não passou por uma história de fusão subsequente a policondensação da fase em fusão, ela é preparada de acordo com este método antes de submeter a amostra ao teste ASTM#F2013-00. Amostras de pó de polímero moído para passar por uma tela de 3 mm são aquecidas em um

5 forno a 115° C a vácuo (25-30 in.Hg) com uma purga de nitrogênio 4 SCFH por pelo menos 48 horas. Embora a secagem durante a noite seria suficiente para remoção da água, este tratamento prolongado no forno também serve para dessorver cerca de 1 ppm ou menos de resíduo de AA presente no pó IV

10 alto depois da síntese somente da fase em fusão e antes do teste de geração de AA. Levaria muito tempo para dessorver o resíduo de AA das pelotas, cerca de 1 ppm ou menos, devido ao tamanho maior da partícula (via de difusão mais longa). Qualquer técnica de devolatização de acetaldeído apropriada pode ser empregada nas pelotas que reduzem o nível de acetaldeído livre para

15 abaixo de cerca de 1 ppm ou menos, incluindo passar gás inerte quente sobre as pelotas por um período de tempo suficiente para reduzir o nível de acetaldeído residual ao nível desejado. A temperatura de devolatização de acetaldeído não deveria exceder 170° C. A amostra é então embalada em um plastômetro de extrusão Tinius Olsen usando uma haste de aço. O orifício do molde é calibrado de acordo com o ASTM D 1238. Uma quantidade pequena

20 de material é purgado do fundo, que é então tampado. O conjunto de haste de embolo é colocado no topo do tambor. Um peso de 225 G pode ser colocado no topo da haste do embolo para segurar a haste embaixo dentro do tambor. O polímero é mantido a 295° C por 5 minutos. O tampão do orifício é então removido do fundo do tambor. Por meio de um peso grande e pressão do

25 operador, o extrusado é empurrado para fora do tambor dentro de um banho de água gelada. O extrusado é batido até ficar seco, selado em uma bolsa e colocado em um refrigerador até que o teste ASTM#F2013-00 seja realizado.

Alternativamente, um instrumento de Fluxo em Fusão Modular modelo CEAST 7027 é usado. Um programa de geração de AA é

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

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

Acetaldeído pode ser gerado da maneira acima com uma temperatura na faixa de 265° C a 305° C. Os resultados mais consistentes são
25 obtidos entre 285° C e 295° C. O tempo de duração que a resina é mantida dentro do tambor mostra bons resultados quando entre 2 e 15 minutos. A faixa de 5 a 10 minutos mostra a melhor repetibilidade e distinção entre materiais. Para os números de geração de acetaldeído especificados por esta invenção, 295° C e 5 minutos foram usados.

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

Na invenção, é agora possível prover uma alimentação de partículas de polímero de poliéster da síntese somente da fase em fusão para uma etapa subsequente de processamento em fusão (por exemplo extrusão/moldagem por injeção) tendo ambas baixos resíduos de acetaldeído e uma taxa de geração de acetaldeído baixa. Vantajosamente, a produção da fase em fusão das partículas de poliéster não tem mais que ser controladas ou restritas a produção de partículas de polímeros de poliéster tendo um nível baixo de resíduos de acetaldeído. Em vez disso, uma partícula de polímero de poliéster tendo um nível alto de acetaldeído residual e uma geração de acetaldeído baixa pode agora ser obtida a partir da produção da fase em fusão do polímero de poliéster. Através deste método, um processo resistente de produção na fase em fusão com amplas janelas de processamento é possível em que a adição de um removedor de acetaldeído não é necessária ou desejável, que permite o uso de uma composição de catalisador Sb convencional, e permite o melhoramento do polímero de poliéster com um valor de viscosidade intrínseca alto desativando o catalisador Sb de forma que a conversão de precursores de acetaldeído não ocorra durante o processamento em fusão subsequente, e a eliminação de resíduos de acetaldeído na policondensação da fase em fusão posterior, partículas apropriadas para fabricar pré-formas podem ser providas para uma máquina de moldagem por injeção.

Conseqüentemente, em outra realização, uma vez que partículas são obtidas através do processo de produção da fase em fusão, o

acetaldeído residual presente nas partículas é reduzido por meios convencionais ou por um meio preferido como descrito acima. A quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzida por outras técnicas que não processos de polimerização no estado sólido que são caros e resultam num melhoramento significativo do peso molecular. Desejavelmente, o acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido no estado sólido para um nível de 10 ppm ou menos sem aumentar o valor de viscosidade intrínseca das partículas mais do que 0,03 dL/g. Nesta realização mais preferida, as partículas não são re-fundidas e devolatizadas a fim de reduzir seu nível de acetaldeído, nem são submetidas a técnicas de polimerização no estado sólido que resultam num aumento do valor de viscosidade intrínseca das partículas maior do que 0,03 dL/g. Mais preferivelmente, o nível de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido para um nível de 5 ppm ou menos. Mais preferivelmente, o nível de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido para um nível de 2 ppm ou menos.

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

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

Em uma operação de extração de gás, um gás tal como ar ou um gás inerte tal como nitrogênio é contatado com as partículas de polímero de poliéster ou numa co-corrente ou contra-corrente, preferivelmente contra-corrente para o fluxo das partículas em um vaso em um processo contínuo ou de batelada, preferivelmente um processo contínuo. A temperatura do gás introduzido dentro do vaso para extração de AA não é particularmente limitada, e pode estar na faixa de temperatura ambiente a 180° C, mas preferivelmente da temperatura ambiente a 70° C, ou até cerca de 50° C, ou até cerca de 40° C, e mais preferivelmente cerca da temperatura ambiente. A temperatura do gás saindo do vaso de extração irá aproximar-se da temperatura das pelotas introduzidas dentro do vaso. Portanto, se as partículas são introduzidas a 100° C, a temperatura de saída do gás será de cerca de 100° C +/- 20° C. A temperatura do gás saindo do vaso não deverá exceder a temperatura em que o peso molecular das partículas é aumentado no estado sólido por mais do que 0,03 dL/g. O tempo de residência das partículas depende da temperatura do gás e relação de massa/gás com as partículas, mas em geral, o tempo de residência está na faixa de 1 hora a 30 horas. A composição de gás não é particularmente limitada, e inclui nitrogênio, dióxido de carbono, ou ar ambiente. O gás não precisa ser seco, já que a função do gás não é secar as pelotas mas extrair resíduo de AA das pelotas. Se desejado, entretanto, o gás pode ser seco.

Enquanto a extração com gás de acetaldeído pode também ocorrer na secadora alimentando a extrusora para fabricar um artigo, é preferido alimentar a secadora com partículas de polímero já tendo 10 ppm ou menos de acetaldeído residual a fim de reduzir o fluxo de gás usado na secadora e/ou melhorar a qualidade dos artigos feitos a partir da extrusora. Além disso, em um processo de extração de AA, não é exigido gás seco para extrair o AA das partículas, enquanto que em um processo de secagem, uma corrente de ar seco é circulada através das partículas principalmente para

reduzir a umidade em ou nas partículas com a vantagem subsequente de também remover AA. Conseqüentemente, em um processo de extração de AA, ar ambiente pode ser e é preferivelmente usado como meio de extração.

Conseqüentemente, em uma realização, as partículas da invenção tendo um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g e um grau de cristalinidade dentro da faixa de 20% a 55% e tendo um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou mais são alimentadas para um vaso, preferivelmente através da extremidade superior de um vaso, como partículas quentes (por exemplo, 100° C a 180° C) para aumentar a eficiência de extração de AA e formar um leito de pelotas fluindo por gravidade em direção a extremidade mais baixa do vaso enquanto um fluxo contra-corrente de gás tal como ar ambiente é circulado através do leito, o referido gás introduzido dentro do vaso a uma temperatura na faixa das condições ambientes a 70° C, ou da temperatura ambiente a 40° C, para por meio disso reduzir o nível de acetaldeído residual nas partículas introduzidas dentro do vaso. As partículas são retiradas do vaso dentro de cerca de 5 a 30 horas a partir da sua introdução dentro da corrente de contra-corrente de gás. Embora o vaso possa ser pressurizado, ele é preferivelmente não pressurizado, exceto pela pressão criada a partir do fluxo de gás. O vaso é desejavelmente operado a cerca de 0-5 psig (34,5 kPa man.), ou pressão ambiente.

O nível de acetaldeído residual presente nas partículas extraídas é 10 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos, ou 2 ppm ou menos, ou 1,5 ppm ou menos. O nível de acetaldeído residual presente nas partículas alimentadas obtidos na policondensação da fase em fusão é geralmente 10 ppm ou mais, ou 20 ppm ou mais, ou 25 ppm ou mais, ou 30 ppm ou mais. Em outra realização, a diferença nos níveis de acetaldeído residual das pelotas entrando no vaso de extração e aquelas saindo do vaso é pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm.

O gás pode ser introduzido dentro do vaso por qualquer meio convencional, tal como um soprador, ventiladores, bombas etc. O gás pode fluir co-corrente para ou contra-corrente para ou transversalmente ao fluxo das partículas através do vaso. O fluxo de gás preferido através do leito de partículas é contra-corrente ao fluxo de partículas através do leito. O gás pode ser introduzido em qualquer ponto desejado do vaso efetivo para abaixar o nível de acetaldeído nas partículas saindo do vaso quando comparado com aquelas alimentadas para o vaso. Preferivelmente, o ponto de introdução de gás é na metade inferior da altura do leito no vaso, e mais preferivelmente no $\frac{1}{4}$ inferior da altura do leito. O gás flui através de pelo menos uma porção do leito de partícula, preferivelmente através de pelo menos 50% do volume do leito, mais preferivelmente através de pelo menos 75% do volume do leito de partículas. Qualquer gás é apropriado para uso na invenção, tais como ar, dióxido de carbono, e nitrogênio. Alguns gases são mais preferidos que outros devido à disponibilidade imediata e custo baixo. Por exemplo, o uso de ar em vez de nitrogênio conduziria a melhoramentos significantes no custo operacional. Acreditava-se que o uso de gás de nitrogênio era exigido em operações em que um fluxo de gás quente passava através de um leito de partículas a temperaturas acima de 180° C, tais como em um pré-aquecedor ou estator sólido, desde de que nitrogênio é inerte a reações oxidativas, resultando na descoloração da pelota, que de outra maneira ocorreria entre muitos polímeros de poliéster e o oxigênio em ar ambiente. Entretanto, mantendo a temperatura do processo baixa de maneira que o gás saindo do vaso não exceda 190° C, a descoloração das partículas é minimizada. Em outra realização, o gás contém menos do que 90% de volume de nitrogênio, ou menos do que 85% de volume de nitrogênio, ou menos do que 80% de volume de nitrogênio. Em outra realização, o gás contém oxigênio em uma quantidade de 17,5% de volume ou mais. O uso de ar na composição ambiente (a composição do ar no local da planta em que o vaso é localizado),

ou ar que não é separado ou purificado é preferida. Desejavelmente, ar ambiente é alimentado através da entrada de gás. Embora o ar possa ser seco se desejado, não é necessário secar o ar desde que o objetivo seja remover acetaldeído das partículas.

5 Qualquer vaso para conter partículas e permitir a alimentação de gás e partículas dentro e fora do vaso é apropriado. Por exemplo, é provido um vaso tendo pelo menos uma entrada para gás, e entrada para as partículas de poliéster, uma saída para gás, e uma saída para as partículas acabadas. O vaso é preferivelmente isolado para reter calor. A entrada de gás e saída da

10 partícula acabada estão desejavelmente localizadas abaixo da saída de gás e da entrada da partícula, preferivelmente com a saída de gás e a entrada da partícula sendo em direção ao topo do vaso e a entrada de gás e saída da partícula acabada sendo em direção ao fundo do vaso. O gás é desejavelmente introduzido dentro do leito dentro do vaso a cerca de $\frac{1}{2}$ ou mais,

15 desejavelmente a cerca de $\frac{1}{4}$ abaixo da altura do leito dentro do vaso. As partículas são preferivelmente introduzidas no topo do vaso, e se movem por gravidade para o fundo do vaso, embora o gás flua preferivelmente contra-corrente em direção ao fluxo de partículas. As partículas acumuladas dentro do vaso para formar um leito de partículas, e as partículas que descem

20 lentamente o comprimento do vaso por gravidade para saída da partícula acabada no fundo do vaso. A altura do leito não é limitada, mas é preferivelmente a uma altura substancialmente constante em um processo contínuo e é pelo menos a 75% da altura do vaso contendo as partículas dentro da zona de extração. O vaso preferivelmente tem uma relação de

25 aspecto L/D de pelo menos 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6. Embora o processo possa ser conduzido no modo batelada ou semi-batelada no qual as partículas não fluiriam e a corrente de gás pode ser passada através do leito de partículas em qualquer direção, o processo é preferivelmente contínuo no qual uma corrente de partículas flui continuamente a partir da entrada de partícula

para a saída de partícula acabada quando as partículas são alimentadas para o vaso.

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

Condições de processo ideais para minimizar reações de oxidação, descoloração, manter o valor de viscosidade intrínseca das partículas, e remover acetaldeído enquanto mantém os custos da produção baixo são para introduzir o gás a temperatura ambiente, para alimentar partículas dentro de uma faixa de 150° C a 170° C dentro de um vaso cilíndrico vertical com uma vazão de ar na faixa de 0,002 SCFM (56,6 Ncm³/min) a 0,009 SCFM (254,9 Ncm³/min) por 1 lb (0,45 kg)/h de PET. O tamanho do vaso é tal que o tempo de residência das pelotas está na média de 10 a 24 horas.

As partículas da invenção são diretamente ou indiretamente

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

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

Os recipientes para expedição contém uma massa de partículas de poliéster. A massa ocupa um volume de pelo menos 3 metros cúbicos. Em realizações preferidas, a massa no recipiente para expedição ocupa um volume de pelo menos 5 metros cúbicos, ou pelo menos 10 metros cúbicos.

20 Em uma realização, são providas partículas de polímero de poliéster acabadas compreendendo:

um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68, ou 0,70, ou 0,72 dL/g obtidos na produção da polimerização da fase em fusão,

25 um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, preferivelmente pelo menos 30%

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos

átomos de antimônio,

átomos de fósforo,

uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm, ou

18 ppm ou menos,

ou 16 ppm ou menos, ou uma redução na taxa de geração de acetaldeído ou desempenho de AA de pelo menos 20% ou pelo menos 30% ou mais, relativo à composição sem a adição de um estabilizador e desativador de Sb,

falta de removedores de acetaldeído orgânico, e que não tenha sido polimerizada no estado sólido.

Estas partículas preferivelmente têm um b^* de 3 ou menos e um L^* de 70 ou mais, ou 73 ou mais, ou 76 ou mais, ou 79 ou mais.

10 Partículas “acabadas” significam partículas que tenham sido submetidas pelo fabricante de partícula a todas as condições de processamento necessárias para produzir uma partícula pronta para alimentação dentro de tremonhas secadoras associadas com uma máquina de moldagem ou diretamente para uma máquina de moldagem usada para converter partículas em artigos, sem quaisquer etapas de processamento adicional realizada pelo fabricante de partícula.

Se desejado um removedor de acetaldeído na forma de um sólido pode ser combinado como uma mistura sólido/sólido com as partículas de poliéster obtidas na fase em fusão. Os sólidos removedores de acetaldeído podem ser combinados com as pelotas de polímero de poliéster antes da sua introdução para uma zona de processamento em fusão subsequente. Alternativamente, os sólidos removedores de acetaldeído podem ser separadamente alimentados para uma zona de processamento em fusão para fabricar o artigo junto com uma alimentação separada de partículas de poliéster. Os sólidos removedores de acetaldeído podem estar na forma de removedores puros ou na forma de um concentrado de removedor de acetaldeído em um sólido de poliéster, em que a concentração de removedor de acetaldeído no concentrado está na faixa de cerca de 0,5% em peso a 50% em peso.

Os artigos podem ser formados a partir de produtos da fase em fusão por qualquer técnica convencional conhecida pelos versados na técnica. Por exemplo, produtos da fase em fusão, opcionalmente polimerizados no estado sólido, que são cristalizados até um grau de cristalização de pelo menos 20%, são alimentados para uma máquina de extrusão em fusão e moldagem por injeção da fusão dentro de modelos tais como pré-formas apropriadas para moldagem a sopro por estiramento em recipientes para bebidas e alimentos, ou em vez de moldagem por injeção, meramente extrusar dentro de outras formas tal como folhas. Processos apropriados para formar o artigo são conhecidos e incluem extrusão, moldagem a sopro por extrusão, moldagem em fusão, moldagem por injeção, um processo de fusão para moldar, moldagem a sopro com estiramento (SBM), termoconformação, etc. Exemplos de tipos de artigos modelados que podem ser formados a partir de produtos da fase em fusão e da composição de polímero de poliéster da invenção incluem folha,; filme; embalagens e recipientes tais como pré-formas, garrafas, jarros, e bandejas; hastes; tubos; tampas; e filamentos e fibras. Garrafas para bebidas feitas de tereftalato de polietileno apropriadas para conter água ou bebidas gasosas, garrafas para bebidas aquecidas apropriadas para conterem bebidas que são colocadas quentes dentro das garrafas são exemplos de tipos de garrafas que são feitas a partir da pelota cristalizada da invenção. Exemplos de bandejas são aquelas que são dupla refratária e outras bandejas CPET.

Em outra realização da invenção, é provido um processo para fabricar artigos compreendendo:

- 25 (i) introduzir partículas de poliéster sólido, tendo:
um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão,
um grau de cristalinidade de pelo menos 20%,
um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio,

uma taxa de geração de acetaldeído a 295° C por 5 minutos de menos do que 20 ppm ou 18 ppm ou menos, ou 16 ppm ou menos,

5 ou uma redução na taxa de geração de acetaldeído ou desempenho de AA de pelo menos 20% ou pelo menos 30%, relativo a composição sem a adição de um estabilizador e desativador de Sb,

falta de removedores de acetaldeído orgânico,

dentro de uma zona de processamento em fusão e fundindo as
10 partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

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

Nesta realização, partículas de polímero de poliéster catalisadas com Sb produzidas na fase em fusão são feitas para um valor de
15 viscosidade intrínseca alto e são providas como uma alimentação apropriada para a zona de processamento em fusão tendo ambas, baixo acetaldeído residual e uma taxa de geração de acetaldeído baixa sem a presença de removedores de acetaldeído nas partículas alimentadas para zona de processamento em fusão. Neste caso, a geração de acetaldeído é medida na
20 alimentação da partícula, usando a técnica de Preparação de Amostra descrita acima para conceder uma história de fusão para as partículas. Nesta realização, o acetaldeído residual pode ser diminuído para menos do que 10 ppm de acetaldeído através da extração de gás das partículas produzidas no processo de produção da fase em fusão. Além disso, o
25 estabilizador/desativador de catalisador adicionado na fase em fusão impede que os resíduos de catalisador Sb no polímero convertam os precursores de acetaldeído em acetaldeído. Nesta realização, as partículas alimentadas para a zona de processamento em fusão são preferivelmente não polimerizadas no estado sólido. As partículas de poliéster feitas pela síntese somente da fase em

5 fusão têm uma superfície pequena para centrar o grau de mudança do peso molecular e passar por uma perda menor do valor de viscosidade intrínseca durante o processamento em fusão do que poliésteres convencionais. Por exemplo, garrafas e/ou pré-formas, e em particular garrafas para bebidas tais como refrigerantes gasosos ou garrafas de água são feitas a partir das partículas da invenção e a diferença do valor de viscosidade intrínseca entre o valor de viscosidade intrínseca das partículas e o valor de viscosidade intrínseca das pré-formas e/ou garrafas não é maior do que 0.04 dL/g, preferivelmente não maior do que 0,03 dL/g, e mais preferivelmente não maior do que 0,02 dL/g.

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

15 Em outra realização, é provido um processo para fabricar artigos compreendendo:

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

um valor de viscosidade intrínseca de pelo menos 0,68 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão,

20 um grau de cristalinidade de pelo menos 20%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio, e

falta de removedores de acetaldeído orgânico,

25 dentro de uma zona de processamento em fusão e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

(ii) formar um artigo compreendendo uma folha, fio, fibra, ou uma parte moldada da composição de polímero em fusão em que o artigo, tal como uma pré-forma ou garrafa, tenha menos do que ou igual a cerca de 10

ppm de acetaldeído, ou 8 ppm ou menos de acetaldeído.

A quantidade de AA no artigo moldado pode ser medida pelo ASTM F2013-00, usando um ajuste de temperatura para moldagem por injeção de 285° C e o tempo de residência da fusão de cerca de 108 segundos.

5 Alternativamente, pré-formas feitas das partículas desta invenção tem uma redução no desempenho de AA de pelo menos 20% ou pelo menos 30% ou mais, relativo as pré-formas feitas da composição sem a adição de um estabilizador e desativador de Sb.

10 Nesta realização, o nível de acetaldeído residual é medido no artigo, tal como uma pré-forma. Neste caso, uma história de aquecimento não precisa ser concedida para a amostra da pré-forma já que as partículas foram re-fundidas na máquina de moldagem por injeção. A quantidade de acetaldeído residual presente nas partículas depois da secagem mas antes da moldagem por injeção deveria ser subtraída do valor de acetaldeído residual
15 obtido na pré-forma.

Na extrusora de processamento em fusão, outros componentes podem ser adicionados a extrusora para aumentar as propriedades de desempenho das pelotas. Estes componentes podem ser adicionados puros à massa das pelotas de poliéster ou em um veículo líquido ou pode ser
20 adicionado à massa das pelotas de poliéster como um concentrado de poliéster sólido contendo pelo menos cerca de 0,5% em peso do componente no polímero de poliéster deixado na massa de poliéster. os tipos de componentes apropriados incluem auxiliares para cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes de desencaixotamento, compostos,
25 antioxidantes, agentes de absorção de luz ultravioleta, colorantes, agentes de nucleação, auxiliares para aumentar a taxa de aquecimento, aditivos para garrafa pegajosos tais como talco, e carregadores, etc., podem ser incluídos. Todos estes aditivos e muitos outros e seu uso são bem conhecidos na técnica e não exigem uma discussão extensiva.

Em ainda outra realização, já que partículas amorfas produzidas no processo de polimerização da fase em fusão são preferivelmente cristalizadas mas não polimerizadas no estado sólido, o composto de fósforo pode também opcionalmente ser adicionado as partículas de polímero de poliéster realizando a composição em fusão dos compostos de fósforo com as partículas de polímero de poliéster para formar um concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster contendo compostos de fósforo dispersos aleatoriamente, depois disso o concentrado é alimentado para a zona de processamento em fusão para fazer um artigo junto com uma corrente de alimentação de partículas de poliéster; ou uma corrente de compostos de fósforo pode ser adicionada diretamente para a zona de processamento em fusão para fazer os artigos em uma corrente pura ou em uma pasta fluída ou dispersão, junto com a corrente de partículas de polímero de poliéster.

As pré-formas de garrafas feitas do polímero de poliéster obtido pelo processo da invenção terão um L^* de pelo menos 50, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70. Além disso, as pré-formas de garrafas feitas com o polímero de poliéster obtido pelo processo da invenção terão um valor b^* não maior do que 3,0, enquanto mantém um brilho L^* de pelo menos 50, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70.

Embora poliésteres catalisados com Sb que estão no estado sólido tenham taxas de geração inferiores de AA do que aqueles virtualmente acumulados exclusivamente na fase em fusão, ainda existe espaço para melhoras na taxa de geração de AA das pelotas em estado sólido, especialmente para aplicações como garrafas de água. Em outra realização, pelotas no estado sólido são misturados em fusão com um composto de fósforo acídico em uma extrusora ou misturador estático ou algum outro dispositivo para misturação. A taxa de geração de AA do polímero no estado sólido tratado com o composto de fósforo acídico é inferior ao da mesma

resina em estado sólido submetida ao mesmo processo de misturação mas sem nenhum aditivo.

O dispositivo para misturação onde o composto de fósforo é introduzido pode ser parte do processo de moldagem por injeção, ou ele pode ser uma etapa separada antes da moldagem por injeção. O composto de fósforo acídico pode ser introduzido puro, em um veículo líquido ou via um concentrado de polímero. A introdução do composto puro ou em um veículo líquido é mais preferida já que a reação com o catalisador no veículo do polímero pode ter uma efetividade inferior. Se o composto de fósforo acídico é um líquido e é adicionado puro, um misturador em condições ambientes poderia ser usado para cobrir as pelotas com o aditivo líquido antes de entrar na extrusora. Se a via de concentrado de polímero é usada, as pelotas do concentrado poderiam ser misturados secos em condições ambientes com as pelotas no estado sólido para fazer uma mistura do tipo 'sal e pimenta'. Estas mesmas observações e introduções se aplicam a misturar em fusão um composto de fósforo acídico com pelotas feitas exclusivamente na fase em fusão.

A quantidade de fósforo adicionada por último relativa aos átomos de antimônio usados neste processo não é limitada, mas considerações são tomadas para a quantidade de metal de antimônio e outros metais presentes na fusão. A relação de mols de fósforo para mols de antimônio é desejavelmente pelo menos 0.15:1, 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 3.0:1, preferivelmente até 2.5:1. ou até 2:1, ou até 1.5:1, ou até 1.2:1.

A reação entre compostos de fósforo acídico e catalisador Sb é rápida de acordo com o Exemplo 8. Os resultados da geração de AA são similares para um tempo de residência em fusão de cerca de 1 minuto e aquele de cerca de 3,3 minutos. Já que o tempo é curto em um processo de misturação em fusão, compostos de fósforo acídico são mais preferidos que

triésteres de fosfato, que reagem mais lentamente.

Os Exemplos 5, 6, & 8 ilustram a taxa de geração mais baixa de AA e resíduo de AA mais baixo desta invenção. O poliéster no estado sólido usado nestes exemplos funcionou bem porque o nível de fósforo nas
5 pelotas era baixo antes da misturação em fusão. No ponto exatamente antes da última adição de um composto de fósforo, é preferido que a relação mols de fósforo para antimônio no polímero seja 0.17:1 ou inferior. De fato, não é exigido que as pelotas no estado sólido contenham qualquer fósforo antes de serem misturados com o composto de fósforo ácido. Esta preferência por
10 uma relação mol P:Sb de 0,17 ou inferior concede o benefício máximo ao AA. Uma relação mol superior de fósforo para antimônio no polímero no ponto exatamente antes da última adição de um composto de fósforo pode ainda resultar em uma diminuição de AA; entretanto, a taxa de diminuição no AA com o último aumento do nível de fósforo será mais lenta e a diminuição
15 máxima no AA será menor. Estes comentários sobre níveis P baixos nas pelotas também se aplicam a misturas com pelotas de poliéster feitos exclusivamente na fase em fusão.

Além de diminuir a taxa de geração de AA, a misturação em fusão de fósforo diminui a taxa do estado sólido. Taxas mais baixas no estado
20 sólido auxiliam o mecanismo de desativação parcial de catalisador. A extensão da diminuição da taxa no estado sólido irá depender da relação mol P:Sb, onde a diminuição da taxa será maior a medida que a relação mol aumenta. A amostra sem H_3PO_4 levou cerca de 1,6 horas para alcançar um valor de viscosidade intrínseca de 0,76 enquanto a amostra com 90 ppm P de
25 H_3PO_4 levou cerca de 8 horas para alcançar um valor de viscosidade intrínseca de 0,76.

Esta invenção pode ainda ser ilustrada pelos exemplos adicionais de realizações dos mesmos, embora deva ser entendido que estes exemplos estão incluídos meramente para propósitos de ilustração e não são

planejados para limitar o escopo da invenção.

Exemplos

A maioria dos poliésteres IV alto nos exemplos da invenção foram feitos exclusivamente na fase em fusão, isto é, o peso molecular dos produtos do poliéster da fase em fusão como indicado pelo seu valor lhV ou valor de viscosidade intrínseca não foram aumentados no estado sólido. Exceções são os exemplos envolvendo a adição do composto estabilizador/desativador durante a etapa de processamento em fusão tal como nos Exemplos 5, 6, & 8, em que PET comercial que estava no estado sólido foi usado para alimentar a etapa de processamento em fusão.

Um poliéster comercial vendido para fazer garrafas para refrigerantes gasosos como CB-12 disponível na Eastman Chemical Company é submetido todo tempo ao teste de geração de AA que é feito em amostras experimentais. O nível de AA nas pré-formas feitas de CB-12, um polímero feito sob condições típicas de processamento e polimerizado no estado sólido, é considerado aceitável. Os resultados da geração de AA neste poliéster comercial são considerados como um marco de referência: Taxas de geração de acetaldeído menores do que ou igual ao valor de geração de AA das pelotas comerciais CB-12 indicam um nível aceitável de AA na pré-forma para aplicações em refrigerantes gasosos no momento em que o teste foi feito.

Exemplo Comparativo 1

A mistura oligomérica inicial empregada nas policondensações foi preparada com ácido tereftálico, etileno glicol, cerca de 1,4 por cento de mol de cerca de 35% cis/65% trans 1,4-ciclo-hexanodimetanol, e cerca de 2,7 por cento de mol de dietileno glicol gerado durante a esterificação. A conversão dos grupos ácidos foi cerca de 93,5% através apenas de métodos de titulação e de 92,9 a 95,9% através de métodos de titulação/NMR dos grupos terminais carboxila. O M_n da mistura oligomérica foi cerca de 843 mol/g, e o M_w foi cerca de 1928 mol/g.

Para policondensação, o oligômero moído (103 G) é pesado dentro de um frasco de meio litro com fundo redondo e um gargalo,. A solução de catalisador adicionada ao frasco é triacetato de antimônio com etileno glicol. Um agitador com pá de aço inoxidável 316 A e cabeça de polímero de vidro foram fixados no frasco. Depois de fixar a cabeça do polímero em um braço lateral e uma mangueira para purga, duas purgas de nitrogênio são completadas.

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

| Estágio | Tempo (min.) | Tempo °C | Vácuo (torr) | Velocidade da Agitação (rpm) |
|---------|--------------|----------|--------------|------------------------------|
| 1 | 0,1 | 285 | 730 | 0 |
| 2 | 10 | 285 | 730 | 150 |
| 3 | 2 | 285 | 140* | 300* |
| 4 | 1 | 285 | 140 | 300 |
| 5 | 10 | 285 | 51* | 300 |
| 6 | 5 | 285 | 51 | 300 |
| 7 | 1 | 285 | 4,5* | 300 |
| 8 | 20 | 285 | 4,5 | 300 |
| 9 | 2 | 285 | 0,8* | 30* |
| 10 | 500# | 285 | 0,8 | 30 |

*= declive; # terminação em torque

Um banho em fusão de metal Belmonte é aumentado para circundar o frasco, e a disposição CAMILE™ é implementada. Nesta disposição, uma “rampa” é definida como uma mudança linear de vácuo, temperatura, ou velocidade de agitação durante o tempo de estágio especificado. O sistema de agitação é automaticamente calibrado entre os estágios 4 e 5. O estágio finalizador (10) é terminado de acordo com torque do agitador. O tempo médio de reação é cerca de 58 minutos; conseqüentemente, este será o tempo final usado no exemplo seguinte. O polímero é resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. Os polímeros são criogenicamente moídos para passar em uma peneira de 3 mm. A amostra de resíduo ou AA livre é mantida

congelada.

A tabela 1 mostra os resultados analíticos. As técnicas de medição para determinar AA livre, geração de AA, L* e b* foram como descritas acima. L* e b* foram medidos no pó.

5 **Tabela 1**

| Amostra # | Tempo Final (min.) | XRF Sb (ppm) | XRF P (ppm) | lhV (dL/g) | ItV (dL/g) | Cor L* | Cor b* | AA Livre (ppm) | AA Gen 295/5 (ppm) |
|-----------|--------------------|--------------|-------------|------------|------------|--------|--------|----------------|--------------------|
| 56 | 60,67 | 239 | 2 | 0,761 | 0,802 | 78,81 | 4,37 | 22,79 | 26,42 |
| 58 | 54,78 | 242 | 2 | 0,762 | 0,803 | 80,43 | 4,52 | 22,48 | 25,96 |
| CB-12 | . | . | . | . | . | . | . | 1,06 | 20,08 |

Nas operações da Tabela 1, nenhum composto de fósforo foi adicionado. A partir dos resultados na Tabela 1, pode ser visto que Sb catalisado, poliésteres PET da fase em fusão com alto IV tem um nível de AA livre superior e uma taxa de geração de AA superior do que o PET comercial no estado sólido (CB-12).

Exemplo 2

Neste exemplo, o estabilizador de fósforo é adicionado durante a etapa de fabricação da fase em fusão. Os oligômeros descritos no Exemplo 1 foram usados neste exemplo. Estabilizadores térmicos de fósforo são adicionados aos polímeros de poliéster. Ao terminar a operação com o polímero a um torque equivalente a aproximadamente um valor lhV de 0,80, o tempo de reação foi de cerca de 58 minutos, de acordo com o Exemplo 1. Depois dos 58 minutos de tempo de polimerização, o vácuo foi quebrado, o composto de fósforo foi adicionado, o vácuo foi retomado para aumentar a misturação.

Neste exemplo, o composto de fósforo ou é ácido fosfórico ou um triéster de fosfato oligomérico (OPT). Para minimizar a perda em potencial do valor de viscosidade intrínseca, uma forma concentrada de composto de fósforo foi usada. Através do uso de uma forma concentrada do composto de fósforo, a quantidade de solvente presente que poderia hidrolisar ou glicolisar o polímero é reduzida. Ácido fosfórico foi adicionado como uma

solução de 85% em peso em água. Tri-ésteres de fosfato oligomérico foram adicionados diretamente como uma solução de 9% peso/peso de fósforo.

A disposição seguinte mostra as condições de processamento para operações com uma última adição de um composto de fósforo. Os compostos de fósforo foram adicionados no estágio 12. Para cada indicação de fósforo, duas operações com polímeros foram feitas de acordo com a disposição seguinte, uma para a adição de ácido fosfórico, e uma para a adição de triésteres de fosfato oligomérico.

| Estágio | Tempo em Minutos | Temperatura °C | Vácuo torr | Velocidade da agitação rpm |
|---------|------------------|----------------|------------|----------------------------|
| 1 | 0,1 | 285 | 730 | 0 |
| 2 | 10 | 285 | 730 | 150* |
| 3 | 2 | 285 | 140* | 300* |
| 4 | 1 | 285 | 140 | 300 |
| 5 | 10 | 285 | 51* | 300 |
| 6 | 5 | 285 | 51 | 300 |
| 7 | 1 | 285 | 4,5* | 300 |
| 8 | 2° | 285 | 4,5 | 300 |
| 9 | 2 | 285 | 0,8* | 30* |
| 10 | 58 | 285 | 0,8 | 30 |
| 11 | 3 | 285 | 650* | 30 |
| 12 | 2 | 285 | 650 | 30 |
| 13 | 1 | 285 | 0,5* | 45* |
| 14 | 5 | 285 | 0,5 | 45 |

*= declive

10

A tabela 2 mostra os resultados analíticos.

Tabela 2

| Smp # | Aditivo | XRF Sb ppm | XRF P ppm | P:Sb Relação mol | lhV | ltV | Cor L* | Cor b* | AA Livre (ppm) | % Redução em AA** livre | AA Gen 295/5 (ppm) | % Redução em AA Gen** |
|-------|--------------------------------|------------|-----------|------------------|-------|-------|--------|--------|----------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| CB-12 | | | | | | | | | 1,06 | | 20,08 | |
| 70 | Nenhum | 243 | 2 | 0 | 0,84 | 0,891 | 76,44 | 4,6 | 22,08 | 3,5 | 25,3 | 1,2 |
| 71 | Nenhum | 243 | 1 | 0 | 0,83 | 0,88 | 79,7 | 4,44 | 24,74 | -8,2 | 25,76 | -0,6 |
| 64 | n.d.* | 244 | 3 | 0 | 0,833 | 0,883 | 79,09 | 5,41 | 21,79 | 4,7 | 25,73 | -0,5 |
| 61 | H ₃ PO ₄ | 247 | 93 | 1,5 | 0,808 | 0,855 | 77,39 | 4,28 | 14,97 | 34,5 | 15,1 | 41,0 |
| 66 | H ₃ PO ₄ | 243 | 129 | 2,1 | 0,751 | 0,791 | 78,83 | 3,94 | 10,59 | 53,7 | 17 | 33,6 |
| 67 | OPT | 246 | 34 | 0,5 | 0,843 | 0,894 | 78,79 | 3,9 | 21,46 | 6,2 | 24,88 | 2,8 |
| 65 | OPT | 246 | 67 | 1,1 | 0,814 | 0,862 | 80,26 | 4,08 | 20,09 | 12,2 | 16,47 | 35,7 |
| 63 | OPT | 246 | 109 | 1,7 | 0,799 | 0,845 | 80,35 | 4,42 | 17,89 | 21,8 | 22,1 | 13,7 |

*n.d. = nenhum detectado: esta fileira tem ácido fosfórico (H₃PO₄) adicionado por último com a indicação mais baixa (40 ppm P) e, de acordo com o teste XRF, não contém o fósforo esperado; conseqüentemente, as paredes do frasco ou haste do misturador podem ter recebido uma quantidade muito pequena de H₃PO₄, ou a quantidade muito pequena foi só para dificultar a medição e/ou entrega.

**Quando existe mais de uma operação sem P, os valores de AA para as operações sem P são medidos antes de serem usados nestes cálculos. Uma redução negativa indica um aumento no AA.

Como pode ser visto na Tabela 2, ambos, ácido fosfórico (H_3PO_4) e o triéster de fosfato oligomérico (OPT) diminuem o AA livre e as taxas de geração de AA. Com níveis de fósforo alto, ácido fosfórico foi mais efetivo para reduzir a taxa de geração de AA do que OPT. Reter a flexibilidade de diminuição da taxa de geração de AA com níveis de fósforo superiores é desejável para assegurar que o catalisador é suficientemente estabilizado/desativado. O nível de fósforo escolhido é um equilíbrio entre a % de redução necessária na taxa de redução de AA e a perda de valor de viscosidade intrínseca incorrida.

10 Exemplo Comparativo 3

A mistura oligomérica inicial empregada nas polimerizações ou policondensações foi preparada com ácido tereftálico, etileno glicol, cerca de 1,2 mol por cento de cerca de 35% cis/65% trans 1,4-ciclohexanodimetanol, e cerca de 2,8 mol por cento de dietileno glicol gerado durante a esterificação. A conversão dos grupos ácidos foi cerca de 94,5% através só de métodos de titulação e 94,6% através métodos de titulação/NMR dos grupos terminais carboxila.

O procedimento e disposição Camile descrito no Exemplo 1 foi usado aqui também. A Tabela 3 mostra os resultados analíticos.

20 **Tabela 3**

| Amostra # | Tempo de Acabamento (min.) | XRF Sb | XRF P | lhV | ltV | Cor L* | Cor b* |
|-----------|----------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | (min.) | (ppm) | (ppm) | (dL/g) | (dL/g) | CIELAB | CIELAB |
| 1 | 77 | 235 | 1 | 0,788 | 0,832 | 79,7 | 3,41 |
| 2 | 84 | 238 | 1 | 0,807 | 0,854 | 78,78 | 2,88 |
| 6 | 67 | 240 | 2 | 0,783 | 0,827 | 81,58 | 4,13 |
| 8 | 92 | 233 | 1 | 0,821 | 0,87 | 78,35 | 4,97 |

O tempo médio de reação é cerca de 80 minutos; conseqüentemente, este será o tempo final usado no exemplo seguinte.

Exemplo 4

25 Neste exemplo, o estabilizador de fósforo é adicionado durante a etapa de fabricação da fase em fusão. Os oligômeros descritos no Exemplo 3

foram usados aqui também. Estabilizadores térmicos de fósforo são adicionados aos polímeros de poliéster. Após terminar a operação com o polímero a um torque equivalente a aproximadamente um valor lhV de 0,80, o tempo de reação foi cerca de 80 minutos, de acordo com o Exemplo 3. Depois de 80 minutos de tempo de polimerização, o vácuo foi quebrado, o composto de fósforo foi adicionado, e o vácuo foi retomado para aumentar a mistura. O procedimento e disposição descrita no Exemplo 2 foram usados aqui exceto para o tempo do estágio 10. A Tabela 4 mostra os resultados analíticos.

Tabela 4

| Amostra | Aditivo | XRF Sb (ppm) | XRF P (ppm) | P:Sb Relação mol | lhV (dL/g) | ltV (dL/g) | Cor L* | Cor b* | AA Livre (ppm) | % Redução em AA** livre | AA Gen 295/5 (ppm) | % Redução em AA Gen** |
|---------|--------------------------------|--------------|-------------|------------------|------------|------------|--------|--------|----------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| CB-12 | | | | | | | | | 0,7 | | 20,73 | |
| 10 | Nenhum | 243 | 1 | 0,0 | 0,855 | 0,908 | 78,22 | 3,96 | 29,55 | -2,9 | 28,65 | -8,0 |
| 28 | Nenhum | 239 | 2 | 0,0 | 0,835 | 0,885 | 76,94 | 3,52 | 29,02 | -1,0 | 23,78 | 10,3 |
| 46 | Nenhum | 237 | 2 | 0,0 | 0,839 | 0,89 | 77,14 | 2,83 | 27,6 | 3,9 | 27,13 | -2,3 |
| 34 | H ₃ PO ₄ | 236 | 65 | 1,1 | 0,779 | 0,822 | 76,03 | 2,93 | 16,89 | 41,2 | 19,39 | 26,9 |
| 20 | H ₃ PO ₄ | 239 | 85 | 1,4 | 0,844 | 0,896 | 74,74 | 3,52 | 20,42 | 28,9 | 15,45 | 41,7 |
| 42 | H ₃ PO ₄ | 241 | 95 | 1,5 | 0,805 | 0,852 | 77,68 | 2,59 | 14,37 | 50,0 | 17,03 | 35,8 |
| 30 | H ₃ PO ₄ | 243 | 103 | 1,7 | 0,784 | 0,828 | 75,85 | 5,25 | 15,27 | 46,8 | 16,85 | 36,5 |
| 24 | H ₃ PO ₄ | 232 | 133 | 2,3 | 0,769 | 0,811 | 77,53 | 3,68 | 14,48 | 49,6 | 17 | 35,9 |
| 38 | H ₃ PO ₄ | 236 | 146 | 2,4 | 0,8 | 0,846 | 79,92 | 5,93 | 14,38 | 49,9 | 14,04 | 47,6 |
| 22 | OPT | 234 | 21 | 0,4 | 0,826 | 0,875 | 77,39 | 3,04 | 17,17 | 40,2 | 22,32 | 15,8 |
| 40 | OPT | 225 | 61 | 1,1 | 0,808 | 0,855 | 79,1 | 3,01 | 21,61 | 24,8 | 21,18 | 20,1 |
| 26 | OPT | 238 | 65 | 1,1 | 0,812 | 0,859 | 77,81 | 2,85 | 21,49 | 25,2 | 22,68 | 14,5 |
| 44 | OPT | 237 | 93 | 1,5 | 0,796 | 0,841 | 78,12 | 2,91 | 17,94 | 37,5 | 14,99 | 43,5 |
| 36 | OPT | 238 | 96 | 1,6 | 0,821 | 0,87 | 79,12 | 2,59 | 21,54 | 25,0 | 22,18 | 16,4 |
| 32 | OPT | 241 | 130 | 2,1 | 0,799 | 0,845 | 77,26 | 4,35 | 14,65 | 49,0 | 19,34 | 27,1 |

O dado adicional da Tabela 4 confirma o dado preliminar da Tabela 2. Como pode ser visto na Tabela 4, ambos, ácido fosfórico (H_3PO_4) e o triéster de fosfato oligomérico (OPT) diminuem o AA livre e as taxas de geração de AA. Com níveis de fósforo alto e baixo, ácido fosfórico foi mais efetivo para reduzir a taxa de geração de AA do que OPT. Reter a flexibilidade de diminuição da taxa de geração de AA com níveis de fósforo altos é desejável para assegurar que o catalisador é suficientemente estabilizado/desativado. O nível de fósforo escolhido é um equilíbrio entre a % de redução necessária na taxa de redução de AA e a perda de valor de viscosidade intrínseca incorrida.

O AA livre da amostra 20 foi diminuído. Cinco gramas da amostra foram colocadas em um forno a $115^\circ C$ sob vácuo máximo (cerca de 29 in, Hg) por cerca de 48,5 horas. A amostra foi colocada em um dessecador para resfriar por 30 minutos e então foi congelada até que fosse testada.

| Amostra # | Aditivo | Tratamento | AA Livre (ppm) |
|-----------|-----------|------------|----------------|
| CB-12 | | Nenhum | 0,74 |
| 20 | H_3PO_4 | Nenhum | 7,18 |
| 20 | H_3PO_4 | Forno | 0,97 |

O tempo passou depois que a amostra # 20 foi feita, moída e armazenada em condições ambientes; conseqüentemente, o AA livre na amostra não tratada foi inferior ao da medição original devido ao atrito normal de um composto volátil. O tratamento no forno diminuiu o AA livre na Amostra # 20 em cerca de 1 ppm.

Exemplo 5

Neste exemplo, o estabilizador de fósforo é adicionado durante a etapa de processamento em fusão (fusão de um polímero de poliéster sólido). Um PET comercial foi modificado com 1,5 mol por cento de cerca de 35% cis/65% trans 1,4-ciclo-hexanodimetanol, e cerca de 2,8 mol por cento de etileno glicol. Ele continha cerca de 250 ppm de Sb e cerca de 8 ppm P. O PET foi seco durante a noite a $120^\circ C$ em um secador a ar com leitos

dessecantes, Como antes, o composto de fósforo ou é ácido fosfórico ou um triéster de fosfato oligomérico (OPT). 4500 gramas de pelotas de PET foram misturados com o composto de fósforo líquido em um misturador Henschel por cerca de 30 segundos. As pelotas cobertas com o composto de fósforo foram então alimentados para uma extrusora com parafuso único com uma temperatura no tambor de 275° C e uma velocidade no parafuso de 20 rpm, que foi calculada para dar um tempo de residência de fusão de cerca de 3,3 minutos. Os fios extrusados foram passados em um banho de água e pelotizados. Amostras de AA livre foram imediatamente armazenadas em gelo seco e depois transportadas para um congelador. CB-12 de controle não foi extrusado.

A Tabela 5 mostra os resultados analíticos.

Tabela 5

| Amostra # | Aditivo | Misturado & Extrusado | lhV (dL/g) | ltV (dL/g) | XRF Sb (ppm) | XRF P (ppm) | Cor L* | Cor b* | AA (ppm) | AA Gen (ppm) |
|-----------|--------------------------------|-----------------------|------------|------------|--------------|-------------|--------|--------|----------|--------------|
| 147-4 | Nenhum | Não | 0,75 | 0,79 | 248 | 8 | 83,62 | -1,76 | 0,32 | 16,195 |
| 147-1 | Nenhum | Sim | 0,676 | 0,708 | 250 | 8 | 61,49 | 0,81 | 12,18 | 21 |
| 147-2 | OPT | Sim | 0,645 | 0,674 | 246 | 97 | 59,22 | 0,41 | 14,34 | 17,39 |
| 147-3 | H ₃ PO ₄ | Sim | 0,647 | 0,676 | 243 | 107 | 59,20 | 0,09 | 11,72 | 10,8 |
| CB-12 | | | | | | | | | 0,75 | 17,57 |

Na Tabela 5, o primeiro controle são as pelotas iniciais, que não passaram pela extrusora. De acordo com os resultados da Tabela 5, H_3PO_4 é muito mais efetivo com a diminuição de ambos os tipos de AA do que OPT, especialmente com tempos de residência curtos.

5 Exemplo 6

Misturar em fusão um polímero pré-formado com um aditivo em um frasco de vidro alcança uma distribuição uniforme do aditivo dentro do polímero somente como uma extrusora faria - com menos cisalhamento e mais tempo. O mesmo polímero comercial descrito no Exemplo 5 é usado neste exemplo. As pelotas são moídas para passar em uma peneira de 2 mm, e 100 gramas do poliéster moído são pesados dentro de um frasco com fundo redondo de 500 ml. O pó é seco a 120° C sob máximo vácuo (25-30 in. Hg) durante a noite (cerca de 16 horas) em um forno a vácuo. Depois de resfriar o frasco até a temperatura ambiente em um dessecador, o aditivo estabilizador ou desativador de catalisador é pesado dentro do frasco. O aditivo é ácido fosfórico (H_3PO_4). Uma cabeça de polímero com misturador é fixada e o frasco purgado com nitrogênio duas vezes. Um banho em fusão com metal Belmont é aumentado para circundar o frasco, e a seguinte disposição CAMILE™ é implementada.

| Estágio | Tempo Min. | Tempo °C | Vac Torr | Mistura RPM |
|---------|------------|----------|----------|-------------|
| 1 | 1 | 270 | 730 | 0 |
| 2 | 5 | 270 | 730 | 0 |
| 3 | 5 | 270 | 730 | 0 |
| 4 | 5 | 270 | 730 | 15* |
| 5 | 4 | 270 | 730 | 35* |
| 6 | 2 | 270 | 730 | 75* |
| 7 | 5 | 270 | 730 | 75 |

20 * = declive

Uma purga moderada de nitrogênio foi empregada em todos os tempos. Durante os estágios 2 & 3, o misturador é desligado lentamente manualmente. Seguindo o final da disposição, o polímero é resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por 10 minutos e

colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. Os polímeros são criogenicamente moídos para passar em um peneira de 3 mm. A amostra de resíduo ou AA livre é mantida congelada. A Tabela 6 mostra os resultados analíticos, que serão comparados com o Exemplo 7.

5 Tabela 6

| Amostra # | Aditivo | XRF Sb | XRF P | lhV. | ltV. | AA Livre | AA gen | Cor | Cor |
|-----------|--------------------------------|--------|-------|--------|--------|----------|------------|-------|------|
| | | (ppm) | (ppm) | (dL/g) | (dL/g) | (ppm) | 295/5(ppm) | L* | b* |
| 11 | Nenhum | 201 | 12 | 0,763 | 0,8 | 11,58 | 21,87 | 84,28 | 0,34 |
| 14 | H ₃ PO ₄ | 199 | 92 | 0,729 | 0,76 | 7,85 | 13,01 | 84,17 | 0,07 |
| CB-12 | | | | | | 0,84 | 22,63 | | |

Exemplo 7

A mesma mistura oligomérica como a descrita no Exemplo 1 foi usada aqui também. As operações foram catalisadas por cerca de 250 ppm de Sb. Tonalizantes orgânicos azul e vermelho são adicionados. A disposição CAMILE descrita no Exemplo 2 é usada neste exemplo também. Ácido fosfórico é adicionado no estágio 12. A Tabela 7 mostra os resultados analíticos.

Tabela 7

| Cat. | Tonalizante Vermelho (ppm) | Tonalizante Azul (ppm) | XRF (ppm) | ltV (dL/g) | AA Livre (ppm) | AA Gen 295/5 (ppm) | Cor L* | Cor b* |
|-------|----------------------------|------------------------|-----------|------------|----------------|--------------------|--------|--------|
| Sb | 6,29 | 12,58 | 87 | 0,848 | 14,51 | 11,54 | 74,3 | -2,9 |
| CB-12 | | | | 0,84 | | 18,64 | | |

Exemplo 8

15 O mesmo poliéster e procedimento usado no Exemplo 5 são usados aqui exceto para condições de secagem. Primeiro, o PET foi seco durante a noite a 150° C, e depois as secadoras foram diminuídas para 60° C a 6 AM; entretanto, O PET ainda tinha pelo menos cerca de 150 ppm de água. As secadoras foram aumentadas para 150° C pela maior parte do dia de
20 trabalho, o nível de água abaixou para cerca de 50 ppm, e as secadoras foram diminuídas para 60° C durante a noite. Desde de que o nível da água foi cerca de 170 ppm de manhã, o PET foi movido para um conjunto diferente de secadoras e seco a 165° C por cerca de uma hora e meia antes de abaixar o

ponto de ajuste para 60° C.

Os números finais das amostras com um B &/ou C indicam que a extrusão única denotada pelo número das porções multiplicou as amostras isoladas. A amostra sem uma letra é o primeiro corte. O segundo corte é rotulado "B". A segunda e terceira amostra que não foram diferenciadas foram rotuladas "BC". O primeiro número denota o número designado para a extrusão; depois de um corte, a segunda # indica o número sob o qual o teste analítico foi submetido. AA livre foi testado somente uma vez de acordo com a extrusão. A primeira fileira descreve as amostras tiradas do secador imediatamente antes da extrusão (esta amostra não foi extrusada).

Neste exemplo, o tempo na extrusora é variado. A tabela é organizada com as velocidades de parafuso mais rápidas ou tempos menores primeiro dentro de um grupo de aditivo. Em adição as extrusões com as pelotas cobertas com triéster de fosfato oligomérico e pelotas cobertas com ácido fosfórico, existem extrusões com pelotas cobertas com ácido fosfórico e pelotas cobertas com água. O peso da água usada foi 15% do peso de 85% do ácido fosfórico usado, isto é, a quantidade de água esperada para estar nas extrusões das pelotas cobertas com 85% de ácido fosfórico.

Tabela 8

| Amostra # | Aditivo | Velocidade do Parafuso (rpm) | Tempo Aprox. (min.) | hV (dL/g) | hV (dL/g) | XRF Pb (ppm) | XRF Sb (ppm) | Cor L* velha | Cor b* velha | AA livre (ppm) | AA Gen 295/5 (ppm) |
|--------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------------|
| Seca | nenhum | 0 | 0 | 0,761 | 0,802 | 248 | | 81,14 | -1,98 | 0,24 | 18,61 |
| 2 | nenhum | 80 | 1 | 0,711 | 0,747 | 250 | | 57,9 | 1,22 | 5,49 | 22,54 |
| 17 | nenhum | 80 | 1 | 0,692 | 0,726 | 240 | | 56,44 | 0,44 | 3,1 | 21,77 |
| 3 | nenhum | 35 | 2,1 | 0,681 | 0,714 | 251 | | 60,03 | 1,46 | 9,35 | 24,07 |
| 18 | nenhum | 35 | 2,1 | 0,689 | 0,722 | 240 | | 59,96 | 0,86 | | 24,15 |
| 18B/21 | nenhum | 35 | 2,1 | 0,663 | 0,694 | 237 | | 58,93 | 0,66 | 5,74 | 21,39 |
| 1 | nenhum | 20 | 3,3 | 0,672 | 0,704 | 250 | | 61,02 | 2,22 | 22,58 | 29,5 |
| 16 | nenhum | 20 | 3,3 | 0,681 | 0,714 | 236 | | 60,19 | 1,11 | 12,04 | 29,06 |
| 4 | OPT | 80 | 1 | 0,627 | 0,654 | 247 | | 58,28 | 1,54 | 10,36 | 22,3 |
| 5 | OPT | 35 | 2,1 | 0,622 | 0,649 | 249 | | 60,1 | 1,09 | 14,42 | 22,89 |
| 6 | OPT | 20 | 3,3 | 0,624 | 0,651 | 235 | | 61,06 | 1,11 | 21,67 | 24,49 |
| 9 | PPA | 80 | 1 | 0,665 | 0,696 | 240 | | 52,83 | 2,46 | | 11,15 |
| 9B/19 | PPA | 80 | 1 | 0,634 | 0,662 | 240 | | 53,35 | 2,29 | 10,15 | 13,71 |
| 7 | PPA | 35 | 2,1 | 0,672 | 0,704 | 237 | | 57,24 | 1,14 | 11,48 | 12,65 |
| 8 | PPA | 20 | 3,3 | 0,666 | 0,697 | 238 | | 58,32 | 1,66 | 15,52 | 12,38 |
| 11 | H ₃ PO ₄ | 80 | 1 | 0,687 | 0,72 | 238 | | 55,39 | 0,13 | 9,12 | 10,46 |
| 12 | H ₃ PO ₄ | 35 | 2,1 | 0,648 | 0,677 | 238 | | 58,75 | 0,64 | | 10,42 |
| 12BC1/23 | H ₃ PO ₄ | 35 | 2,1 | 0,673 | 0,705 | 248 | | 59,63 | 0,41 | 10,46 | 10,67 |
| 12BC2/24 | H ₃ PO ₄ | 35 | 2,1 | 0,657 | 0,687 | 230 | | 59,55 | 0,3 | 10,16 | 11,1 |
| 10 | H ₃ PO ₄ | 20 | 3,1 | 0,634 | 0,662 | 234 | | 59,83 | 0,79 | 13,37 | 11,43 |
| 13 | água | 80 | 1 | 0,722 | 0,759 | 233 | | 57,97 | 0,72 | 2,87 | 18,47 |
| 14 | água | 35 | 2,1 | 0,706 | 0,741 | 240 | | 59,21 | 1,11 | 6,21 | 22,73 |
| 15 | água | 20 | 3,3 | 0,672 | 0,704 | 240 | | 60,16 | 1,31 | | 27,79 |
| 15B/20 | água | 20 | 3,3 | 0,685 | 0,718 | 227 | | 61,3 | 1,16 | 11,85 | 25,13 |
| 1° CB-12 | | 0 | 0 | 0,797 | 0,843 | | | | | 0,77 | 22,12 |
| último CB-12 | | 0 | 0 | 0,788 | 0,832 | | | | | 0,79 | 22,32 |

De acordo com os controles sem aditivo, o aumento do tempo de residência na extrusora aumenta a perda IV, o AA livre e a taxa de geração de AA. O tamanho da pelota aumenta com a diminuição de tempo na extrusora. O brilho do polímero aumenta a medida que o tempo de residência aumenta.

5 Estas extrusões indicam que a reação entre compostos de fósforo acídico e o catalisador de antimônio são rápidas. Os resultados da geração de AA são praticamente os mesmos para um minuto de extrusão e 3,3 minutos de extrusão. Ácido fosfórico é o melhor aditivo em termos de reduzir a taxa de geração de AA e manter um brilho e cor neutra. Embora ácido
10 polifosfórico reduza a taxa de geração de AA quase tanto quanto ácido fosfórico, a adição de ácido polifosfórico faz com o PET fique mais escuro e mais amarelo do que com a adição de ácido fosfórico.

O triéster de fosfato oligomérico (OPT) reduz um pouco a taxa de geração de AA com tempos maiores de extrusão; entretanto, ele não é tão efetivo quanto
15 compostos de fósforo acídico. Existe uma perda maior de IV e uma redução maior na taxa de geração de AA com 85% de ácido fosfórico do que com 15% de água sozinha.

Exemplo 9

A mistura oligomérica inicial empregada nas policondensações foi preparada com ácido tereftálico, etileno glicol, cerca de 2,8 mol por cento de cerca de 35%
20 cis/65% trans 1,4-ciclo-hexanodimetanol, e cerca de 2,8 mol por cento de etileno glicol gerado durante a esterificação. A conversão dos grupos ácidos foi cerca de 93,7% através do método de NMR sozinho e 94,8% através do método de titulação/NMR dos grupos terminais carboxila. O M_n da mistura oligomérica foi cerca de 768 mol/g, e o M_w foi cerca de 1950 mol/g.

A disposição usada é similar àquela mostrada no Exemplo 2
25 exceto que a temperatura em todos os estágios é 275° C e o tempo do estágio 10 é 121,2 minutos. O “TBP” na Tabela 14 é para fosfato de tributila, e a indicação foi 300 ppm. As operações com água da Tabela 14 tiveram a quantidade de água adicionada que estaria presente na carga de 85% de ácido fosfórico para uma indicação de 300 ppm de fósforo.

Tabela 9

| Amostra # | Aditivo | XRF Sb | XRF P | P:Sb Relação Mol | lhV (dL/g) | ltV (dL/g) | L* | b* | AA Livre (ppm) | % de Redução no AA Livre | AA Gen 295/5 (ppm) | % de Redução no AA Gen |
|-----------|--------------------------------|--------|-------|------------------|------------|------------|-------|------|----------------|--------------------------|--------------------|------------------------|
| 070 | Nenhum | 261 | 3 | 0 | 0,777 | 0,82 | 84,69 | 3,67 | 13,23 | 1 | 20,38 | 5,5 |
| 093 | Nenhum | 265 | 2 | 0 | 0,756 | 0,797 | 82,33 | 2,29 | 13,95 | -4,4 | 20,765 | 3,7 |
| 117 | Nenhum | 244 | 43 | 0,1 | 0,77 | 0,812 | 82,42 | 2,19 | 14,345 | -7,3 | 22,265 | -3,2 |
| 122 | Nenhum | 258 | 86 | 0 | 0,767 | 0,809 | 82,13 | 2,8 | 11,94 | 10,7 | 22,85 | -6,0 |
| 113 | H ₃ PO ₄ | 246 | 199 | 1,4 | 0,767 | 0,809 | 83,04 | 3,1 | 8,37 | 37,4 | 14,82 | 31,3 |
| 112 | H ₃ PO ₄ | 255 | 300 | 3,1 | 0,708 | 0,743 | 81,3 | 2,57 | 7,765 | 41,9 | 18,135 | 15,9 |
| 116 | H ₃ PO ₄ | 249 | 89 | 4,7 | 0,653 | 0,683 | 82,98 | 3,31 | 8,52 | 36,3 | 18,885 | 12,4 |
| 083 | OPT | 265 | 179 | 1,3 | 0,74 | 0,779 | 81,67 | 3,78 | 12,395 | 7,3 | 19,63 | 9,0 |
| 115 | OPT | 247 | 257 | 2,8 | 0,74 | 0,779 | 82,17 | 2,04 | 10,69 | 20 | 20,985 | 2,7 |
| 085 | OPT | 264 | 278 | 3,8 | 0,713 | 0,749 | 82,76 | 2,27 | 12,105 | 9,4 | 23,69 | -9,9 |
| 132 | OPT | 266 | 36 | 4,1 | 0,684 | 0,717 | 83,69 | 2,56 | 12,815 | 4,1 | 23,84 | -10,5 |
| 087 | TBP | 252 | 15 | 0,6 | 0,765 | 0,807 | 80,24 | 2,68 | 11,93 | 10,7 | 22,675 | -5,1 |
| 118 | TBP | 260 | 3 | 0,2 | 0,781 | 0,825 | 82,54 | 3,28 | 13,65 | -2,1 | 21,36 | 1,0 |
| 091 | Água | 258 | 3 | 0,0 | 0,741 | 0,78 | 80,07 | 2,32 | 10,9 | 18,4 | 23,74 | -10,1 |
| 114 | Água | 265 | | 0 | 0,759 | 0,8 | 81,05 | 2,04 | 13,31 | 0,4 | 20,745 | 3,8 |
| CB-12 | | | | | | | | | 0,79 | | 18,28 | |

De acordo com a Tabela 9, cerca de 90 ppm de fósforo a partir de ácido fosfórico apresentaram uma taxa de geração de AA inferior do que cerca de 200 ou 300 ppm de fósforo a partir de ácido fosfórico. Existe mais perda de viscosidade intrínseca com níveis superiores de ácido fosfórico. A partir do Exemplo 4, Amostra # 38, 150 ppm de fósforo a partir de ácido fosfórico faz um bom trabalho diminuindo a taxa de geração de AA.

Exemplo 10

As amostras 11 & 17 preparadas no Exemplo 8 estão no estado sólido a 220° C e 0,5 mm Hg. Antes de estarem no estado sólido, as pelotas são peneirados para estarem com uma rede de -6/+8.

Tabela 10

| Material Inicial | Tempo SS (h) | Aditivo | lhV (dL/g) | ltV (dL/g) |
|------------------|--------------|--|------------|------------|
| 11 | 0 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,69 | 0,723 |
| 11 | 1 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,686 | 0,719 |
| 11 | 2 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,696 | 0,73 |
| 11 | 3 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,703 | 0,738 |
| 11 | 4 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,714 | 0,75 |
| 11 | 6 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,742 | 0,781 |
| 11 | 8 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,76 | 0,801 |
| 11 | 10 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,784 | 0,828 |
| 11 | 12 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,797 | 0,843 |
| 17 | 0 | Nenhum | 0,712 | 0,748 |
| 17 | 1 | Nenhum | 0,736 | 0,774 |
| 17 | 2 | Nenhum | 0,771 | 0,813 |
| 17 | 3 | Nenhum | 0,788 | 0,832 |
| 17 | 4 | Nenhum | 0,837 | 0,888 |
| 17 | 6 | Nenhum | 0,867 | 0,922 |
| 17 | 8 | Nenhum | 0,897 | 0,956 |
| 17 | 10 | Nenhum | 0,981 | 1,052 |
| 17 | 12 | Nenhum | 1,014 | 1,091 |
| 11 | 0 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,684 | 0,717 |
| 11 | 1 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,684 | 0,717 |
| 11 | 2 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,697 | 0,731 |
| 11 | 3 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,707 | 0,742 |
| 11 | 4 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,717 | 0,753 |
| 11 | 6 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,744 | 0,783 |
| 11 | 8 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,767 | 0,809 |
| 11 | 10 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,773 | 0,816 |
| 11 | 12 | 89 ppm de H ₃ PO ₄ | 0,8 | 0,846 |
| 17 | 0 | Nenhum | 0,715 | 0,751 |
| 17 | 1 | Nenhum | 0,737 | 0,776 |
| 17 | 2 | Nenhum | 0,784 | 0,828 |
| 17 | 3 | Nenhum | 0,792 | 0,838 |
| 17 | 4 | Nenhum | 0,827 | 0,879 |
| 17 | 6 | Nenhum | 0,888 | 0,945 |
| 17 | 8 | Nenhum | 0,952 | 1,019 |
| 17 | 10 | Nenhum | 0,976 | 1,047 |
| 17 | 12 | Nenhum | 1,025 | 1,103 |

A taxa no estado sólido é diminuída com a adição de um composto de fósforo por último. A extensão da diminuição na taxa do estado sólido irá depender da relação mol de P:Sb. A amostra sem H₃PO₄ levou cerca de 1,6 horas para alcançar um valor lhV de 0,76 enquanto a amostra com 90 ppm P de H₃PO₄ levou 8 horas para alcançar um valor lhV de 0,76.

Exemplo 11

A mistura em fusão foi feita de acordo com os procedimentos e detalhes discutidos no Exemplo 6, exceto que os pontos de ajuste de vácuo nos estágios 5, 6 & 7 são 0,5 mm Hg. O polímero usado no Exemplo 6 foi usado aqui e é identificado por um sistema de catalisador de 230 ppm de Sb & 8 ppm de P. Além do mais, outro PET comercial no estado sólido foi usado. Eles tiveram a mesma composição alvo; entretanto, o seu nível de fósforo foi superior de acordo com a identificação pelo sistema de catalisador de 230 ppm de Sb & 55 ppm de P.

15 **Tabela 11**

| Amostra | Sistema de Catalisador | Aditivo | XRF Sb (ppm) | XRF P (ppm) | lhV 1 (dL/g) | ltV (dL/g) | AA Livre (ppm) | AAGEN 295/5 (ppm) |
|---------|------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|--------------|------------|----------------|-------------------|
| CB-12 | (ppm) | | | | | | 0,87 | 20,52 |
| 44 | 230 Sb& 8 P | nenhum | 246 | 7 | 0,758 | 0,799 | 8,03 | 17,37 |
| 45 | 230 Sb& 8 P | H ₃ PO ₄ | 245 | 55 | 0,747 | 0,787 | 5,48 | 11,98 |
| 46 | 230 Sb& 55 P | nenhum | 226 | 55 | 0,735 | 0,773 | 9,28 | 20,19 |
| 47 | 230 Sb& 8 P | H ₃ PO ₄ | 246 | 81 | 0,734 | 0,772 | 4,27 | 9,58 |
| 48 | 230 Sb& 55 P | H ₃ PO ₄ | 229 | 120 | 0,729 | 0,767 | 7,99 | 18,48 |
| 49 | 230 Sb& 8 P | H ₃ PO ₄ | 243 | 94 | 0,726 | 0,763 | 4,17 | 11,12 |
| 50 | 230 Sb& 55 P | nenhum | 231 | 56 | 0,737 | 0,776 | 10,74 | 22,41 |
| 55 | 230 Sb& 55 P | H ₃ PO ₄ | 231 | 138 | 0,717 | 0,753 | 6,37 | 15,94 |
| 52 | 230 Sb& 8 P | nenhum | 243 | 7 | 0,761 | 0,802 | 9,01 | 17,23 |

Na Tabela 11, para encontrar a quantidade de fósforo do aditivo, a quantidade de fósforo no polímero antes da adição do aditivo de fósforo (ver operações sem aditivo) é subtraída do número no valor XRF P (ppm). Como pode ser visto, quando o polímero inicial tem menos fósforo, a última adição de um composto de fósforo é mais efetiva para diminuir a taxa de geração de AA.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de partículas de polímero de poliéster sólidas, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 a) policondensar uma composição de polímero de poliéster em fusão na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio;

b) continuar a policondensação da composição de polímero de poliéster em fusão com um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior; e

10 c) depois de alcançar um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior, adicionar um estabilizador ou desativador de catalisador de antimônio ao polímero em fusão; e

d) depois de alcançar um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior, solidificar o fundido dentro das partículas de polímero de poliéster sólidas os quais não contém removedores de acetaldeído orgânico.

15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas sólidas têm uma taxa de geração de acetaldeído de 20 ppm ou menor.

20 3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que as partículas sólidas têm uma taxa de geração de acetaldeído de 16 ppm ou menor.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador para policondensação consiste de uma espécie de antimônio.

25 5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de antimônio no fundido de polímero está na faixa de 150 ppm a 300 ppm.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fundido da policondensação é destituído de espécies de titânio ativas.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a policondensação é contínua até um valor It.V. de pelo menos 0,70 dL/g.

5 8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a policondensação é contínua até um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a policondensação é contínua até um valor It.V. de pelo menos 0,76 dL/g.

10 10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a policondensação é contínua até um valor It.V. de pelo menos 0,80 dL/g.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estabilizador ou desativador de catalisador compreende um composto de fósforo adicionado quando substancialmente completando o peso molecular acumulado do fundido de polímero.

12. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o estabilizador ou desativador de catalisador compreende um composto de fósforo ácido.

20 13. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o composto de fósforo ácido compreende ácido fosfórico; ácido pirofosfórico; ácido polifosfórico; ou mono- ou di-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol ou 2-etil-1-hexanol; ésteres de fosfatos ácidos de ácido pirofosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol ou 2-etil-hexanol; ésteres de fosfatos ácidos de ácido polifosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol ou 2-etil-hexanol; ou misturas de cada.

14. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o estabilizador ou desativador de catalisador compreende

ácido fosfórico.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o desativador de catalisador compreende um composto de fósforo presente em uma relação molar estequiométrica de fósforo para Sb de pelo menos 0,5:1.

16. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a relação estequiométrica é de pelo menos 0,7:1.

17. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a relação estequiométrica está na faixa de 1:1 a 2,5:1.

10 18. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção da policondensação ocorre a uma temperatura maior do que 280° C.

19. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um colorante orgânico é adicionado ao fundido de polímero.

15 20. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cor L* das partículas cristalinas é pelo menos 73.

21. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende uma pré-forma obtida a partir das referidas partículas, a referida pré-forma tendo uma L* de pelo menos 70.

20 22. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cor b* das partículas cristalinas é 3,0 ou menor e a L* é 76 ou maior.

23. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende:

25 e) reduzir a quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas para um nível de 10 ppm ou menor no estado sólido sem aumentar o valor It.V. das partículas mais do que 0,03 dL/g.

24. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o nível de acetaldeído residual nas partículas sólidas é

reduzido no estado sólido para 5 ppm ou menos.

25. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido no estado sólido para 2 ppm ou menos.

5 26. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o acetaldeído residual das partículas é reduzido introduzindo as partículas dentro de um vaso para formar um leito de partículas dentro do vaso, e contactando o leito com uma corrente de gás introduzida a uma vazão de gás não excedendo 0,15 SCFM (0,004 Nm³/min) por 0,45 kg de partículas
10 por hora, e retirando as partículas acabadas do vaso tendo uma quantidade reduzida de acetaldeído residual.

27. Método de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o gás é introduzido a uma temperatura de menos do que 70° C.

15 28. Método de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o gás introduzido é ar.

29. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o nível de acetaldeído residual nas partículas antes da referida etapa de redução é de pelo menos 10 ppm.

20 30. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o nível de acetaldeído residual nas partículas antes da referida etapa de redução é de pelo menos 20 ppm.

25 31. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o método reduz a taxa geração de acetaldeído das partículas sólidas em pelo menos 10% ou mais.

32. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o método reduz a taxa geração de acetaldeído das partículas sólidas em pelo menos 30% ou mais.

33. Método de acordo com a reivindicação 30, caracterizado

pelo fato de que o método reduz a taxa geração de acetaldeído das partículas sólidas em pelo menos 40% ou mais.

34. Método para a manufatura de artigos, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5 (i) introduzir partículas de polímero de poliéster sólidas, tendo:
um valor It.V. de pelo menos 0,68 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão,
um grau de cristalinidade de pelo menos 20%
um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,
10 resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio,
uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm e faltando removedores de acetaldeído orgânico,
dentro de uma zona de processamento de fusão e fundindo as
15 partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e
(ii) formar um artigo compreendendo uma folha, fio, fibra, ou uma parte moldada da composição de polímero em fusão.

35. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma pré-forma de garrafa.

20 36. Método de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a pré-forma da garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

25 37. Método de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que a pré-forma da garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 8 ppm ou menos.

38. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que as partículas alimentadas para a zona de processamento de fusão não estão polimerizadas no estado sólido.

39. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado

pelo fato de que compreende

(i) introduzir partículas tendo:

um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido da polimerização na fase em fusão,

5 um grau de cristalinidade de pelo menos 30%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio,

uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm,

10 faltando removedores de acetaldeído orgânico,

um estabilizador/desativador de catalisador contendo fósforo, e que não tenha sido polimerizado no estado sólido dentro de

uma zona de processamento de fusão e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

15 (ii) formar uma pré-forma de garrafa a partir da composição de polímero em fusão.

40. Método de acordo reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o teor de acetaldeído residual das partículas alimentadas para a zona de processamento de fusão é 7 ppm ou menor.

20 41. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o desativador/estabilizador de catalisador contendo fósforo é derivado de um composto de fósforo ácido.

25 42. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

43. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 8 ppm ou menos.

44. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado

pelo fato de que as partículas são substancialmente livres de quaisquer metais catalisadores exceto Sb.

5 45. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que as partículas são livres de qualquer removedor de acetaldeído.

46. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que as partículas têm um valor It.V. de pelo menos 0,76 dL/g.

47. Método de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de que as partículas têm um valor It.V. de pelo menos 0,8 dL/g.

10 48. Processo para fabricar artigos, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) introduzir partículas de polímero de poliéster sólidas, tendo: um valor It.V. de pelo menos 0,68 dL/g obtido na polimerização da fase em fusão,

15 um grau de cristalinidade de pelo menos 25%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio, e faltando removedores de acetaldeído orgânico,

20 dentro de uma zona de processamento de fusão e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

(ii) formar um artigo compreendendo uma folha, fio, fibra, ou uma parte moldada da composição de polímero em fusão em que o artigo tenha um teor de acetaldeído residual menor do que 20 ppm.

25 49. Processo de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que o artigo compreende uma pré-forma de garrafa, uma garrafa moldada e estirada a sopro, tendo um teor de acetaldeído residual de 14 ou menos.

50. Processo de acordo com a reivindicação 49, caracterizado

pelo fato de que o artigo tem um teor de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

51. Processo de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma pré-forma de garrafa.

5 52. Processo de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que as partículas alimentadas para a zona de processamento de fusão não são polimerizadas no estado sólido.

53. Processo de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que compreende

10 (i) introduzir partículas tendo:

um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido da polimerização na fase em fusão,

um grau de cristalinidade de pelo menos 30%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

15 resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio,

uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm,

faltando removedores de acetaldeído orgânico,

contendo fósforo, e

20 que não tenha sido polimerizada no estado sólido dentro de uma zona de processamento de fusão e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

(ii) formar uma pré-forma de garrafa a partir da composição de polímero em fusão.

25 54. Processo de acordo com a reivindicação 53, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

55. Partículas acabadas de polímero de poliéster, caracterizadas pelo fato de que tem:

um valor It.V. de pelo menos 0,68 dL/g obtido na produção de polimerização em fase de fusão,

um grau de cristalinidade de pelo menos 20%,

átomos de antimônio

5 átomos de fósforo

uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm,

faltando removedores de acetaldeído orgânico, e

que não tenham sido polimerizadas no estado sólido.

10 56. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 55, caracterizadas pelo fato de que as partículas têm um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

57. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 55, caracterizadas pelo fato de que as referidas partículas acabadas compreendem uma massa de partículas.

15 58. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 57, caracterizadas pelo fato de que a massa está contido num recipiente para expedição.

20 59. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 58, caracterizadas pelo fato de que a massa ocupa um volume de pelo menos 10 metros cúbicos.

60. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 58, caracterizadas pelo fato de que as partículas têm um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido na fase em fusão e um grau de cristalinidade de pelo menos 30%.

25 61. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 55, caracterizadas pelo fato de que as partículas têm um b^* de 3 ou menor e um L^* de 70 ou maior.

62. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 55, caracterizadas pelo fato de que L^* é 76 ou maior.

63. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 55, caracterizadas pelo fato de que o teor de átomos de antimônio está na faixa de 150 ppm a 300 ppm.

5 caracterizadas pelo fato de que as partículas são destituídas de espécies de titânio ativas.

65. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 55, caracterizadas pelo fato de que o valor It.V. das partículas feitas em uma produção em fase em fusão é de pelo menos 0,70 dL/g.

10 caracterizadas pelo fato de que os átomos de fósforo são obtidos a partir de um composto de fósforo acídico.

15 caracterizadas pelo fato de que os átomos de fósforo são obtidos a partir de ácido fosfórico.

68. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 66, caracterizadas pelo fato de que a relação molar de átomos de fósforo para átomos de antimônio é de pelo menos 1:1.

20 caracterizadas pelo fato de que o nível de acetaldeído residual é 7 ppm ou menor.

70. Partículas acabadas de polímero de poliéster, caracterizadas pelo fato de que tem:

25 um valor It.V. de pelo menos 0,68 dL/g obtido na produção da polimerização da fase em fusão,

um grau de cristalinidade de pelo menos 20%,

átomos de antimônio

átomos de fósforo

faltando removedores de acetaldeído orgânico, e

que não tenham sido polimerizadas no estado sólido.

71. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que as partículas têm um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menor.

5 72. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que as referidas partículas compreendem uma massa de partículas.

10 73. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que a massa está contido em um recipiente para expedição.

74. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 73, caracterizadas pelo fato de que a massa ocupa um volume de pelo menos 10 metros cúbicos.

15 75. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 73, caracterizadas pelo fato de que as partículas têm um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g e um grau de cristalinidade de pelo menos 30%.

76. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que as partículas têm um b^* de 3 ou menor e um L^* de 76 ou maior.

20 77. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que o L^* é 73 ou maior.

78. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que o teor de átomos de antimônio está na faixa de 150 ppm a 300 ppm.

25 79. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que as partículas são destituídas de espécies de titânio ativo.

80. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que o valor It.V. das partículas feito na produção da

fase em fusão é de pelo menos 0,70 dL/g.

81. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que os átomos de fósforo são obtidos a partir de um composto de fósforo ácido.

5 82. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 81, caracterizadas pelo fato de que os átomos de fósforo são obtidos a partir de ácido fosfórico.

10 83. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 81, caracterizadas pelo fato de que a relação molar de átomos de fósforo para átomos de antimônio é de pelo menos 1:1.

84. Partículas acabadas de acordo com a reivindicação 70, caracterizadas pelo fato de que o nível de acetaldeído residual é 7 ppm ou menor.

15 85. Método formar uma pré-forma de garrafa, caracterizado pelo fato de que compreende

(i) introduzir dentro de uma zona de processamento de fusão uma corrente compreendendo um composto contendo fósforo e uma corrente compreendendo partículas de poliéster sólido tendo:

20 um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido da polimerização na fase em fusão,

um grau de cristalinidade de pelo menos 20%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio,

25 faltando removedores de acetaldeído orgânico, e

que não tenham sido polimerizadas no estado sólido e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

(ii) formar uma pré-forma de garrafa a partir da composição de

polímero em fusão.

86. Método de acordo com a reivindicação 85, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

5 87. Método de acordo com a reivindicação 85, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 8 ppm ou menos.

88. Método formar uma pré-forma de garrafa, caracterizado pelo fato de que compreende:

10 (i) introduzir dentro de uma zona de processamento de fusão uma corrente de partículas de poliéster contendo compostos contendo fósforo dispersados aleatoriamente, e uma corrente compreendendo partículas de poliéster sólido tendo:

15 um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtido da polimerização na fase em fusão,

um grau de cristalinidade de pelo menos 20%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio,

20 faltando removedores de acetaldeído orgânico, e

que não tenham sido polimerizadas no estado sólido e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

25 (ii) formar uma pré-forma de garrafa a partir da composição de polímero em fusão.

89. Método de acordo com a reivindicação 85, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 10 ppm ou menor.

90. Método de acordo com a reivindicação 85, caracterizado

pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 8 ppm ou menor.

91. Método formar uma pré-forma de garrafa, caracterizado pelo fato de que compreende

5 (i) introduzir dentro de uma zona de processamento de fusão uma corrente compreendendo um composto contendo fósforo e uma corrente compreendendo partículas de poliéster sólido polimerizadas no estado sólido tendo:

um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g,

10 um grau de cristalinidade de pelo menos 30%,

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos,

resíduos de uma composição de catalisador para polimerização compreendendo espécies de antimônio,

faltando removedores de acetaldeído orgânico,

15 e fundindo as partículas para formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

(ii) formar uma pré-forma de garrafa a partir da composição de polímero em fusão.

92. Método de acordo com a reivindicação 91, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos.

93. Método de acordo com a reivindicação 91, caracterizado pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de 8 ppm ou menos.

25 94. Método formar uma pré-forma de garrafa, caracterizado pelo fato de que compreende

(i) introduzir dentro de uma zona de processamento de fusão uma corrente de partículas de poliéster contendo compostos contendo fósforo dispersos aleatoriamente, e uma corrente de partículas de poliéster sólido

polimerizadas no estado sólido tendo:

um valor It.V. de pelo menos 0,72 dL/g

um grau de cristalinidade de pelo menos 20%

um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos

5 resíduos de uma composição de catalisador para

policondensação compreendendo espécies de antimônio,

faltando removedores de acetaldeído orgânico, e

fundindo as partículas para formar uma composição de
polímero de poliéster em fusão; e

10 (ii) formar uma pré-forma de garrafa a partir da composição de
polímero em fusão.

95. Método de acordo com a reivindicação 94, caracterizado
pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de
10 ppm ou menos.

15 96. Método de acordo com a reivindicação 94, caracterizado
pelo fato de que a pré-forma de garrafa tem um teor de acetaldeído residual de
8 ppm ou menos.

RESUMO

“MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER SÓLIDAS E PARA A MANUFATURA DE ARTIGOS, PROCESSO PARA FABRICAR ARTIGOS, PARTÍCULAS ACABADAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, E, MÉTODO PARA FORMAR UMA PRÉ-FORMA DE GARRAFA”

Um método para a produção de partículas de polímero de poliéster sólidas compreendendo: a) policondensação de uma composição de polímero de poliéster em fusão na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de antimônio; b) continuação da policondensação da composição de polímero de poliéster em fusão com um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior; e c) depois de alcançar um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior, adicionar um estabilizador ou desativador de catalisador no polímero em fusão; e d) depois de alcançar um valor It.V. de 0,68 dL/g ou maior, solidificar o fundido dentro de partículas de polímero de poliéster sólidas que não contenham removedores de acetaldeído orgânico. Em uma outra realização, depois da solidificação do poliéster do processo de policondensação da fase em fusão; e) a quantidade de resíduos de acetaldeído nas partículas no estado sólido é reduzida a um nível de 10 ppm ou menor sem aumentar o valor It.V. das partículas mais do que 0,03 dL/g. Tais partículas tendo uma taxa de geração de AA (acetaldeído) de 20 ppm ou menor durante a sua fusão depois da solidificação seguido da produção na fase em fusão e um nível de AA livre reduzido depois da produção da fase em fusão para 10 ppm ou menor é introduzido dentro da zona de processamento de fusão para fazer artigos tais como pré-formas de garrafa tendo níveis aceitáveis de resíduo de AA.