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

(11) **PI 0810598-7 B1**

(22) Data do Depósito: 14/05/2008

(45) Data de Concessão: 09/10/2018

(54) Título: MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER SÓLIDO E PARA A FABRICAÇÃO DE ARTIGOS

(51) Int.Cl.: C08G 63/80; C08G 63/85; C08K 3/08; C08K 5/49

(30) Prioridade Unionista: 23/05/2007 US 11/805292

(73) Titular(es): GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.

(72) Inventor(es): MARY THERESE JERNIGAN

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/10/2009

"MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE POLIÉSTER SÓLIDO E PARA A FABRICAÇÃO DE ARTIGOS"

1. Campo da Invenção

A presente invenção se refere a polímeros de poliéster com viscosidade intrínseca elevada policondensados na fase de massa fundida usando catalisador de titânio, tendo baixo acetaldeído livre ("AA"), e exibindo taxas baixas de geração de acetaldeído.

2. Fundamentos da Invenção

Tereftalato de polietileno ("PET") é usado extensivamente em aplicações para embalagens, em particular como recipientes de bebidas. Nestas aplicações, é importante que o PET tenha um peso molecular relativamente elevado, geralmente expresso como viscosidade inerente ("lh.V") ou viscosidade intrínseca ("lt.V"), e quantidades baixas de acetaldeído (AA). O acetaldeído tem um sabor perceptível e pode ser detectado pelas papilas gustativas humana em baixos níveis. Quando pré-formas são sopradas em garrafas níveis inaceitavelmente elevados de AA impactam adversamente no sabor da bebida contida nas referidas garrafas.

O processo de produção convencional de PET começa com a esterificação predominantemente de ácido tereftálico e etileno glicol, ou troca de éster predominantemente de tereftalato de dimetila e etileno glicol. A esterificação não precisa ser catalisada. Catalisadores típicos para troca de éster, que podem ser usados separadamente ou em combinação, incluem alcóxidos de titânio, estanho (II) ou ésteres (IV), zinco, manganês ou acetatos ou benzoatos de magnésio e/ou outros materiais catalisadores que são bem conhecidos para os versados na técnica. A mistura resultante é em seguida submetida à policondensação na massa fundida em temperatura elevada, por exemplo, 285° C, na presença de um catalisador apropriado. Compostos de Sn, Sb, Ge, Ti, ou outros tem sido usados como catalisadores para policondensação.

Seguinte a policondensação na fase de massa fundida, que geralmente alcança uma viscosidade inerente na faixa de 0,5 a 0,65, o poliéster é extrusado, resfriado, e cortado em grânulos, que são em seguida submetidos a um processo de cristalização em que pelo menos o exterior dos grânulos se torna cristalino. A cristalinidade é necessária para evitar a sinterização e aglomeração em uma polimerização subsequente no estado sólido. A cristalização e recozimento acontecem em um leito fluidizado em temperaturas de, por exemplo, 160 - 220° C, por várias horas, como pesquisado em WO 02/18472 A2, e as Patentes U.S. 4.161.571; 5.090.134; 5.114.570; e 5.410.984.

A polimerização no estado sólido ou "tratamento em estado sólido" é realizado para aumentar a viscosidade intrínseca do polímero no estado sólido. Voláteis tais como acetaldeído são removidos a vácuo ou por um fluxo de gás inerte (por exemplo, nitrogênio) nas operações de polimerização no estado sólido.

O tratamento no estado sólido tem a vantagem que viscosidades inerentes relativamente elevadas podem ser alcançadas. Ela tem a vantagem adicional que o teor de acetaldeído livre do polímero é substancialmente diminuído pela remoção do acetaldeído livre através de volatilização. O tratamento no estado sólido tem as desvantagens consideráveis do uso elevado de energia e tempo de fabricação longo. Finalmente, a polimerização no estado sólido faz com que os grânulos desenvolvam gradientes de peso molecular do envoltório para o núcleo, o que resulta em uma perda de viscosidade inerente durante a moldagem de artigos; a perda em lh.V. é teorizada como sendo devido ao re-equilíbrio na massa fundida.

JP 4879896 descreve um método para produzir poliéster em que tereftalato de bis-(β^2-hidroxietil) ou uma mistura de tereftalato de bis-(β^2-hidroxietil) e pelo menos um outro composto bifuncional é policondensado na

presença de um catalisador de composto de titânio para produzir um poliéster com um grau elevado de polimerização de modo que pelo menos 85% das unidades estruturais de repetição do poliéster são unidades de tereftalato de etileno, e em que, um composto de fósforo é adicionado ao poliéster em fusão uma vez que a reação de policondensação tenha sido completada.

Seria desejável eliminar o tratamento no estado sólido, mas para fazer isso seria exigida uma policondensação na fase de massa fundida mais prolongada, isto é, tempos mais longos em temperaturas acima do ponto de fusão do poliéster. Com todos os outros parâmetros sendo iguais, a quantidade de AA livre gerado na fabricação da fase de massa fundida e o número de precursores de AA produzidos na fabricação da fase de massa fundida aumentam dramaticamente à medida que a It.V. (ou peso molecular) do polímero aumenta. Além disso, à medida que a It.V. aumenta ela torna mais difícil a remoção de AA livre da massa fundida com uma viscosidade superior. O acumulo de peso molecular na massa fundida tem tipicamente até recentemente sido limitado a um número razoavelmente baixo (por exemplo, uma It.V. de cerca de 0,65 dL/g ou menor, mais frequentemente entre 0,55 e 0,60 dL/g ou menor), seguido ainda pelo aumento do peso molecular do polímero no estado sólido.

Existem várias causas para a formação de AA livre e precursores de AA; os precursores de AA que contribuem para o AA adicional gerado quando da fusão das partículas de poliéster sólido no processamento em fusão subsequente tal como durante a moldagem por injeção de pré-formas de garrafas. Um contribuinte para formação de AA livre e precursores de AA durante a polimerização da fase de massa fundida é a degradação térmica dos polímeros de poliéster na fase de massa fundida que se torna mais prevalente à medida que a It.V. é aumentada em temperaturas elevadas. Quando a polimerização no estado sólido não é usada para aumentar o peso molecular, um tempo de residência mais longo na fase de massa

fundida pode ser necessário para produzir o peso molecular necessário para mais tarde moldar pré-formas aceitáveis, que podem ser subsequentemente sopradas em garrafas tendo as propriedades exigidas para uma dada aplicação. Esta exposição prolongada na fase de massa fundida aumenta a extensão da degradação térmica; por esse motivo, a produção de PET exclusivamente na fase de massa fundida com AA livre aceitável e/ou taxa de geração de AA aceitável durante a moldagem subsequente é muito mais desafiadora do que o cenário convencional onde uma porção do acumulo molecular ocorre em um processo na fase sólida. Junto com uma etapa mais curta na fase de massa fundida que gera menos AA livre e poucos precursores de AA, processos convencionais têm a vantagem adicional do gás no tratamento em estado sólido varrer a maior parte do AA livre (também descrito aqui como "AA residual ") contido em ou nas partículas de poliéster sólido.

Outro contribuinte é o catalisador para policondensação inadequadamente estabilizado e/ou desativado usado na fase de massa fundida que pode, durante a fusão das partículas de poliéster sólido em uma zona de processamento de massa fundida, continuar a catalisar a conversão de precursores de AA, os quais estão presentes no polímero devido à degradação térmica, para formar AA livre durante o processamento em fusão subsequente para formar o artigo. A estabilização adequada e/ou a desativação do catalisador para policondensação, por esse motivo, reduz a quantidade de AA livre gerado durante o processamento em fusão para formar o artigo (reduz a taxa de geração de AA), mesmo que precursores de AA possam estar presentes na massa fundida. Embora a estabilização e/ou desativação do catalisador reduza o AA livre gerado nas etapas de processamento em fusão, algum AA livre é, todavia gerado. É teorizado que pode existir uma via não catalisada para conversão de precursores em AA livre ou que um nível inferior de atividade catalítica pode permanecer para converter algumas das espécies de precursores de AA em AA livre ou que a catálise ácida dos

precursores de AA em AA livre ocorre ou que alguma combinação das 2 ou mais das 3 opções prévias ocorre; entretanto, a invenção não está limitada pela teoria. Além do mais, a facilidade com que os metais catalisadores podem ser desativados difere de metal para metal. Por exemplo, catalisadores de metal com base em Ti podem ser desativados com compostos de fósforo, por exemplo, compostos de fosfato.

O problema para controlar a presença de AA livre e precursores de AA produzidos na fabricação da fase de massa fundida foi discutido na EP 1 188 783 A2, equivalente a Patente US N. 6.559.271 B2. Esta patente propõe que a quantidade de AA livre e precursores de AA pode ser limitada mantendo a temperatura da reação durante a etapa completa de polimerização abaixo de 280° C, através do uso de uma dosagem baixa de um catalisador de titânio altamente ativo para limitar o tempo de residência do polímero na fabricação da fase de massa fundida, e através do uso em excesso de removedor de AA adicionado na fabricação da fase de massa fundida. Para controlar a geração de AA a partir dos precursores de AA produzidos na fabricação da fase de massa fundida, esta patente ensina a desativar o catalisador com um composto de fósforo por último em direção a ou depois do final da policondensação a fim de permitir que o catalisador promova o acúmulo de peso molecular para uma viscosidade intrínseca (It.V.) de 0,63 dL/g e superior. Finalmente, a quantidade de removedor de AA ou aglutinante adicionados deve ser em excesso a fim de ligar não somente o resíduo ou AA livre produzido na fabricação da fase de massa fundida, mas para ligar também qualquer AA livre que seja gerado nas etapas subsequentes de processamento em fusão.

Um problema com a abordagem de usar um removedor de acetaldeído é que eles são caros independentemente de quando eles são adicionados. Outro problema em adicionar removedores de acetaldeído para a fabricação da fase de massa fundida é que uma porção do removedor é

consumida pelo acetaldeído livre presente na fabricação da fase de massa fundida, desse modo exigindo a adição de uma quantidade em excesso de removedor para subsequentemente ligar o acetaldeído formado. À medida que a quantidade de removedor de acetaldeído adicionado na fabricação da fase de massa fundida aumenta, aumentam também os custos e o grau de coloração amarela conferido para o polímero através do removedor, especialmente se uma classe de removedores contendo grupos amina é usada, como poliamidas com peso molecular baixo. A presença de alguns removedores de acetaldeído pode levar também a uma concentração aumentada de pontinhos pretos nas partículas de poliéster ou na parte moldada. Além do mais, a efetividade do removedor pode ser prejudicada por ser submetido a duas histórias de calor onde o poliéster está em fusão, especialmente quando uma das histórias de calor é sob condições de vácuo elevado, temperatura elevada, e viscosidade elevada (como na policondensação da fase de massa fundida) aonde a estabilidade térmica de alguns tipos de removedores pode ser comprometida e pode ser perdida devido à volatilidade do removedor. Com alguns removedores, a quantidade de cor amarela conferida pelo removedor pode aumentar à medida que o número de histórias de aquecimento em fusão aumenta. Seria desejável, por esse motivo, produzir partículas de polímero de poliéster sólido com IV elevado, que não contêm removedores de acetaldeído adicionados na fase de massa fundida ainda tendo ambos, uma taxa baixa de geração de AA e níveis baixos de acetaldeído residual quando alimentadas para uma zona de processamento subsequente.

A Patente U.S. 5.898.058 descreve o uso de qualquer um de um grande número de catalisadores para policondensação convencional (com combinações de catalisadores Sb e um de catalisadores com base em Co, Zn, Mg, Mn ou Ca exemplificados e/ou reivindicados) em que os catalisadores são desativados por último. Esta patente observa que o catalisador para policondensação tradicional de antimônio começará a catalisar ou encorajar a

degradação do polímero, levando a formação de acetaldeído e amarelecimento do polímero. Uma vez que a reação de policondensação alcance essencialmente o término, uma reação adicional permite que o catalisador degrade o polímero e forme acetaldeído e uma coloração amarela. A patente descreve a fabricação de precursores de poliéster com uma It.V. de cerca de 0,64 e 0,62 dL/g, ou 0,60 dL/g que foi aumentada para uma It.V. de 0,81 dL/g através da polimerização no estado sólido. A patente observa que as técnicas de polimerização no estado sólido são utilizáveis para aumentar a It.V. do poliéster para estes níveis superiores.

A Patente U.S. 5.656.716 descreve o uso de catalisadores de titânio de área de superfície elevada seguido pela adição de fosfato de triofenila. Sem o fosfato de triofenila, um produto de viscosidade inerente elevada, mas um produto nitidamente amarelo foi obtido. Com o fosfato de triofenila, produtos menos coloridos foram obtidos, mas somente com uma viscosidade inerente baixa, consequentemente exigindo o tratamento no estado sólido destes produtos com as suas desvantagens.

Será desejável produzir PET e outros poliésteres com uma viscosidade inerente apropriada para produção de recipientes de alimentos e bebidas sem a necessidade do tratamento no estado sólido, e com um teor inferior de acetaldeído na ausência de removedores orgânicos de AA, e/ou com níveis reduzidos de acetaldeído gerado durante o processamento subsequente em fusão na ausência de removedores orgânicos de AA. Seria ainda desejável produzir PET em tempos de reação mais curtos, devido a um catalisador mais ativo do que antimônio, enquanto mantendo ou melhorando as propriedades do AA do produto com ou sem polimerização no estado sólido.

3. Sumário da Invenção

É provido agora um processo simples resistente para fabricar um polímero de poliéster com IV elevado na fase de massa fundida sem a

adição de removedores de AA na fase de massa fundida, enquanto provê uma partícula apropriada como uma alimentação para uma zona de processamento de massa fundida subsequente para fabricar pré-formas tendo um nível aceitável de acetaldeído para a aplicação e preferivelmente contendo resíduo aceitável de acetaldeído para a aplicação. É também provido um método para a produção de polímeros de poliéster sólido compreendendo a adição de um desativador de catalisador para uma massa fundida de polímero tendo uma lt.V. de pelo menos 0,69 dL/g, preferivelmente um composto contendo fósforo; e subsequentemente solidificar a massa fundida em partículas de polímero de poliéster sólido ou artigos moldados que não contém removedores orgânicos de acetaldeído adicionados. Alternativamente, o polímero de poliéster da invenção pode ser solidificado e o desativador de catalisador pode ser adicionado durante a etapa subsequente em que o poliéster sólido é refundido para formar um artigo desejado (por exemplo, uma pré-forma de garrafa moldada por injeção ou folha extrusada).

Porque o titânio é altamente ativo na catalisação das composições de PET comparado com composições de PET catalisadas pelo antimônio análogo, temperaturas inferiores na policondensação e/ou tempos de residência mais curtos são exigidos para alcançar a mesma lt.V. Como um resultado das condições mais suaves de polimerização e desativação de catalisador, as composições de PET catalisadas com titânio da presente invenção são produzidas com uma taxa de geração de 80 por cento menor de AA livre e uma taxa 52% menor de geração de AA comparada com o PET catalisado com antimônio.

A invenção compreende ainda um processo de extração de AA livre em que as partículas de polímero de poliéster catalisadas com titânio exibindo níveis reduzidos de AA livre são introduzidas dentro de um vaso com uma temperatura na faixa de 130° C a 195° C para formar um leito de partículas dentro do vaso, escoando um gás através de pelo menos uma

porção do leito de partículas, e retirando as partículas acabadas do vaso tendo ainda uma quantidade reduzida de AA livre. Este processo de extração de AA é dirigido para a remoção de AA livre e não afeta os precursores de AA que levam a geração de AA durante o processamento subsequente em fusão em artigos acabados tais como, pré-formas de garrafas moldadas por injeção ou filmes extrusados. Entretanto, o uso de titânio para catalisar a policondensação seguido pela última adição de um desativador de catalisador produz uma composição de PET que exibe cerca de menos de 50 por cento das taxas de geração de AA do que o PET catalisado com antimônio fabricado com um tempo ou taxa similar no finalizador, desse modo minimizando a conversão de precursores de AA durante o processamento subsequente em fusão.

É também provido um método para a produção de partículas de polímero 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 titânio;

b) adicionar um composto desativador de catalisador à composição de polímero de poliéster em fusão, preferivelmente um composto contendo fósforo; e

c) depois de alcançar uma lt.V. de 0,69 dL/g ou mais, solidificar a composição de polímero de poliéster em fusão em partículas de polímero de poliéster sólido as quais não contêm removedores de acetaldeído adicionados; e

d) reduzir a quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas para um nível de 10 ppm ou menos no estado sólido sem aumentar a lt.V. das partículas em mais do que 0,03 dL/g;

em que a composição de desativador de catalisador é adicionada a composição de polímeros de poliéster em fusão na etapa (b) em

um ou mais dos pontos seguintes:

(i) dentro de um reator final para a policondensação do polímero de poliéster em fusão entre o referido reator final e antes de um cortador para cortar a composição de polímero de poliéster em fusão nas referidas partículas sólidas; ou

(ii) depois que a lt.V. da composição de polímero de poliéster em fusão tenha aumentado para pelo menos 0,5 dL/g; ou

(iii) o vácuo aplicado à massa fundida de polímero de poliéster em fusão, se algum, é pelo menos parcialmente liberado; ou

(iv) seguinte a pelo menos 75% do tempo de policondensação; ou

(v) dentro de +/- 0,10 dL/g da lt.V. obtida quando da solidificação; ou

(vi) dentro de 30 minutos antes da solidificação da massa fundida.

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

(a) introduzir partículas de polímeros de poliéster tendo:

(i) uma lt.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtida através da polimerização da fase de massa fundida;

(ii) um grau de cristalinidade de pelo menos 20% ou pelo menos 30%;

(iii) um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menor, ou 5 ppm ou menor;

(iv) resíduos de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de titânio, preferivelmente em uma quantidade na faixa de 3 a 35 ppm;

(v) uma taxa de geração de AA menor do que cerca de 20 ppm, e

(vi) falta de removedores orgânicos de acetaldeído adicionados;

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

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

A invenção tem a vantagem de fabricar polímeros com IV elevado na fase de massa fundida enquanto evita a adição de removedores orgânicos de acetaldeído para a fase de massa fundida, que são caros e contribuem para a formação de corpos coloridos e/ou pontinhos pretos. Em vez de controlar a formação de acetaldeído na fabricação da fase de massa fundida através da adição de um removedor de acetaldeído ou reduzindo a lt.V. para um nível baixo, sólidos de polímero de poliéster são produzidos na fabricação da fase de massa fundida para ter uma taxa baixa de geração de acetaldeído enquanto o AA livre formado na fabricação da fase de massa fundida é reduzido nas partículas sólidas sem aumentar o peso molecular de modo que a lt.V. é aumentada em mais do que 0,03 dL/g. O processo preferido provê partículas sólidas tendo uma lt.V. elevada obtida na fabricação da fase de massa fundida sem removedores de acetaldeído e que são apropriadas como uma alimentação para uma zona de processamento de massa fundida subsequente para fabricar pré-formas ou outros artigos, e mais preferivelmente, tais partículas de polímero de poliéster sólido tendo uma lt.V. de pelo menos 0,69 dL/g não são polimerizadas no estado sólido quando embaladas em recipientes para expedição ou antes da sua introdução dentro de um equipamento para o processamento em fusão subsequente para fabricar artigos tais como bandejas e pré-formas de garrafas.

Em outro aspecto, outras vantagens alcançáveis empregam um processo simples e resistente que permite à pessoa a flexibilidade de evitar a

polimerização no estado sólido de modo que o composto de fósforo pode ser adicionado por último para promover estabilização e/ou desativação do catalisador sem se preocupar com o impacto nas taxas de polimerização da fase de massa fundida e permite também o uso de catalisadores contendo titânio que podem produzir composições de polímero apropriadas para fabricar artigos tendo menos particulados de catalisador e consequentemente, limpidez aumentada e taxas de cristalização diminuídas a partir de um bom brilho na massa fundida (cor L* elevada) e amarelecimento aceitável (cor b* baixa).

4. Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção pode ser entendida mais prontamente com referência a descrição detalhada seguinte da invenção.

Deve ser observado também que, como usado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um", "uma", e "a, o" incluem os referentes no plural a menos que o contexto diga claramente o contrário. Por exemplo, uma referência a um 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, além do mencionado.

Com "compreendendo" ou "contendo" ou "obtido através de" queremos dizer que pelo menos o composto mencionado, elemento, partícula, ou etapa do método etc. deve estar presente na composição ou artigo ou método, mas, não excluem 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 que é mencionado, a menos que expressamente excluído nas

reivindicações.

Deve ser entendido também que a menção de uma ou mais etapas do método não exclui a presença de etapas adicionais do método antes ou depois das etapas combinadas citadas ou etapas intermediárias do método entre aquelas etapas expressamente identificadas. Além disso, a inscrição de etapas do processo é um meio conveniente para identificar atividades ou etapas discretas, e a menos que de outra forma especificado, etapas mencionadas do processo podem ser dispostas em qualquer sequencia.

A expressão de uma faixa inclui todos os números inteiros e frações dos mesmos dentro da faixa. A expressão de uma temperatura ou uma faixa de temperatura em um processo, ou de uma mistura da reação, ou de uma massa fundida ou aplicada a uma massa fundida, ou de um polímero ou aplicada a um polímero significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se ou a temperatura aplicada, a temperatura real da fusão ou polímero, ou ambos, estão na temperatura especificada ou dentro da faixa especificada.

Com "processo somente na fase de massa fundida" ou um "polímero somente da fase de massa fundida" queremos dizer que um polímero de poliéster policondensado para um I.V. ou cerca de 0,69 dL/g ou mais sem submeter o polímero a um aumento em sua lt.V. em mais 0,03 dL/g no estado sólido antes de expedir o polímero em um recipiente de expedição (caminhão, navio, caixa Gaylord, trem, etc.) do fabricante de polímero para um cliente converter o polímero em um artigo, ou antes da fusão do polímero para formar um produto acabado.

A invenção se refere a um método para a produção de partículas de polímero 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 titânio;

b) adicionar um composto desativador de catalisador à composição de polímero de poliéster em fusão, por exemplo, um composto contendo fósforo;

c) depois de alcançar uma lt.V. de 0,69 dL/g ou mais, solidificar a composição de polímero de poliéster em fusão em partículas de polímero de poliéster sólido as quais não contêm removedores de acetaldeído adicionados; e

d) reduzir a quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas para um nível de 10 ppm ou menos no estado sólido sem aumentar a lt.V. das partículas em mais do que 0,03 dL/g;

em que o composto desativador de catalisador é adicionado a composição de polímeros de poliéster em fusão na etapa (b) em um ou mais dos pontos seguintes:

(i) dentro de um reator final para a policondensação do polímero de poliéster em fusão ou entre o referido reator de final e antes de um cortador para cortar a composição de polímero de poliéster em fusão nas referidas partículas sólidas; ou

(ii) depois que a lt.V. da composição de polímero de poliéster em fusão tenha aumentado para pelo menos 0,5 dL/g, ou para pelo menos 0,6 dL/g, ou para pelo menos 0,68 dL/g, ou para pelo menos 0,72 dL/g, ou para pelo menos 0,76 dL/g, ou para pelo menos 0,80 dL/g; ou

(iii) o vácuo aplicado à massa fundida de polímero de poliéster em fusão, se algum, é pelo menos parcialmente liberado; ou

(iv) seguinte a pelo menos 75% do tempo de policondensação, ou pelo menos 80%, ou pelo menos 90%, ou mesmo pelo menos 95%, do tempo de policondensação. O tempo de policondensação é o tempo total começando do início da policondensação para o ponto no tempo no qual a policondensação é terminada ou quando a lt.V. desejada é obtida. Para propósitos de medição de tempo, quando a massa fundida de polímero sai do

reator final e o vácuo é liberado, a It.V final é obtida mesmo que seja reconhecido que uma parada ou elevação menor na It.V possa ocorrer entre o reator final e o cortador; Ou

(v) dentro de +/- 0,1 dL/g, ou dentro de 0,5 dL/g, ou dentro de 0,3 dL/g, ou dentro de 0,015 dL/g, da It.V. obtida quando da solidificação; ou

(vi) dentro de 30 minutos ou dentro de 20 minutos ou dentro de 10 minutos ou dentro de 5 minutos ou dentro de 3 minutos antes da solidificação da massa fundida.

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 (massa fundida), eles podem ser re-fundidos e re-modelados dentro de um artigo moldado, e polímeros de cristal líquido e polímeros termocurados são inadequados para as aplicações planejadas tais como acondicionamento ou estiramento em um molde para fabricar um recipiente.

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

O polímero de poliéster desejavelmente contém unidades de repetição de tereftalato de alquileno ou naftalato de alquileno na cadeia do polímero. Exemplos mais específicos destas unidades de repetição incluem tereftalato de etileno, naftalato de etileno, e tereftalato de trimetileno. Em um aspecto, são polímeros de poliéster que compreendem:

(i) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 60% em 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

(ii) um componente diol compreendendo pelo menos 60% em mol de resíduos de etileno glicol ou propano diol,

com base em 100 porcento em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 porcento em mol de resíduos do componente com diol no polímero de poliéster.

Tipicamente, poliésteres tal como tereftalato de polietileno são fabricados reagindo um diol tal como etileno glicol com um ácido dicarboxílico como o ácido livre ou seu éster 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 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 de ácido carboxílico". A % molar de todos os compostos contendo grupo (s) de ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo que estão no produto adicionar até 100. Os "resíduos" de composto (s) contendo grupo(s) de ácido carboxílico ou derivado (s) do mesmo que estão no 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 (s) contendo grupo (s) diol e adicionalmente policondensados para formar cadeias de polímero de poliéster de comprimento variado.

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

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 % molar dos resíduos de diol e resíduos de ácido carboxílico no produto (s) pode ser determinada por RMN de prótons. Um sistema de solvente apropriado para RMN de prótons é 70% de clorofórmio deuterado e 30% ácido trifluoroacético, por volume.

Em um aspecto, o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente de ácido carboxílico compreendendo, por exemplo, pelo menos 80% em mol, pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96 mol%s 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 diol compreendendo pelo menos 80% em mol, pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96% em mol de resíduos de etileno glicol,

com base em 100 porcento em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 porcento em mol de resíduos do componente diol no polímero de poliéster.

A reação do componente de ácido carboxílico com o componente diol durante a preparação do polímero de poliéster não é restrita as porcentagens molares especificadas desde que o versado possa utilizar um excesso grande do componente diol se desejado, (por exemplo, em uma ordem de até 200% em mol relativa as 100% em mol do componente de ácido carboxílico usado). O polímero de poliéster fabricado pela reação pode, entretanto, conter as quantidades especificadas de resíduos de ácido

dicarboxílico aromático e resíduos de diol.

Derivados de ácido tereftálico e ácido naftaleno dicarboxílico podem incluir, por exemplo, dialquiltereftalatos C_1–C_4 e dialquilnaftalatos C_1–C_4, tais como dimetiltereftalato e dimetilnaftalato.

Os polímeros de poliéster da invenção podem ser modificados adicionando um comonômero (s) ao processo de polimerização da fase de massa fundida. Comonômeros podem estar presentes em uma quantidade, por exemplo, de até cerca de 40% em mol, ou até cerca de 20% em mol, ou até cerca de 10% em mol, ou até cerca de 8% em mol, ou até cerca de 5% em mol, ou pelo menos 2% em mol, ou pelo menos 4% em mol, ou pelo menos 5% em mol, ou pelo menos 7% em mol, ou pelo menos 8% em mol, ou pelo menos 10% em mol, ou pelo menos 15% em mol, com base em 100 porcento em mol de seu respectivo componente, ácido carboxílico ou hidroxila no polímero. A quantidade de comonômero adicionado ou presente no polímero de poliéster é com base na quantidade de comonômero adicionado ao polímero de poliéster excluindo a modificação resultante a partir da incorporação de subprodutos formados no processo de polimerização da fase de massa fundida.

Em adição a um componente ácido carboxílico de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas dos mesmos, o componente (s) com ácido carboxílico do presente poliéster pode incluir um ou mais compostos de ácido carboxílico com modificadores adicionais, ou comonômeros. Tais compostos com ácido carboxílico com modificadores adicionais incluem compostos com 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 incluem um ou mais de: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacetico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, e similares, com ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, e ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico sendo os mais preferidos. Deveria ser entendido que o uso dos ácidos anídridos, ésteres, e ácidos clorídricos correspondentes destes ácidos dicarboxílicos está incluídos no termo "ácido dicarboxílico". É também possível para os agentes de ramificação do composto de ácido 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 a um componente diol compreendendo etileno glicol, o componente diol do presente poliéster pode incluir modificadores adicionais de mono-ois, dióis, ou compostos com um número superior de grupos hidroxila como comonômeros. 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 um ou mais de 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-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-di-hidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Em outro aspecto, o polímero de poliéster pode conter tais comonômeros como ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, 1,4-

ciclohexanodimetanol, e dietileno glicol.

Os polímeros de poliéster da presente invenção podem ser misturados com um ou mais de outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato (PC) e poliamidas para formar uma mistura de poliéster. Em um aspecto, a mistura de poliéster compreende uma maioria de polímeros de poliéster da invenção, por exemplo, em uma quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 95% em peso, ou 100% em peso, com base no peso de todos os polímeros termoplásticos (excluindo cargas, compostos inorgânicos ou partículas, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros que possam formar uma fase descontínua). Em outro aspecto, as misturas de poliéster não contêm quaisquer cargas, fibras ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formem uma fase descontínua.

Em outro aspecto, os polímeros de poliéster da presente invenção podem ser misturados com um polímero de poliéster reciclado pós-consumo (PCR) em uma quantidade, por exemplo, menor do que cerca de 60%, ou menor do que 40%, ou menor do que 20%, ou menor do que 10%, ou menor do que 5%, ou na ausência de PCR, com base no peso total de todo o poliéster na mistura. Em outro aspecto, a mistura contém PCR, por exemplo, presente em uma quantidade maior do que zero e até 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total da mistura.

Processos para a fabricação de poliéster na fase de massa fundida utilizados para preparar os polímeros de poliéster da presente invenção incluem a condensação direta de um ácido dicarboxílico com o diol, opcionalmente na presença de catalisadores para esterificação, na zona de esterificação, seguido pela policondensação nas zonas do pré-polímero e de acabamento na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de titânio; 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 titânio.

A reação da fase de massa fundida prossegue no modo batelada, semi-batelada, ou contínuo. Preferivelmente, o processo da invenção é contínuo. No processo da invenção, polímeros de poliéster são fabricados em uma reação da fase de massa fundida que compreende formar uma massa fundida de polímero de poliéster na presença de um composto de titânio.

Reagentes de precursores de poliéster são alimentados para um vaso de reação de esterificação onde o primeiro estágio do processo da fase de massa fundida é conduzido. O processo de esterificação prossegue através de esterificação direta ou através de reações de troca de éster, também conhecida como transesterificação. No segundo estágio do processo da fase de massa fundida, a mistura de oligômero formada durante a esterificação é policondensada para formar uma massa fundida de polímero de poliéster. O peso molecular da massa fundida continua a ser aumentado no processo da fase de massa fundida para a It.V. desejada.

Para ilustrar adicionalmente, uma mistura de um ou mais ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos aromáticos dicarboxílicos, 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 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 (s) 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, por exemplo, pelo menos 70% seja alcançada, porém

mais tipicamente até que uma conversão do grupo éster ou ácido de pelo menos 85% seja alcançada para fabricar a mistura oligomérica desejada (ou de outra maneira também conhecido como o "monômero BHET"). A reação para fabricar a mistura oligomérica não é catalisada tipicamente no processo de esterificação direta e é catalisada em processos de troca de éster. O catalisador contendo titânio pode ser opcionalmente adicionado na zona de esterificação junto com materiais crus; entretanto, a atividade do catalisador para policondensação pode ser menor, dependendo do tipo de catalisador de titânio usado. Catalisadores típicos para troca de éster que podem ser usados adicionalmente em uma reação para troca de éster entre um dialquiltereftalato e um diol podem ser, por exemplo, alcóxidos de titânio, estanho (II) ou ésteres (IV), compostos de zinco tal como acetato de zinco, ou compostos de manganês tais como acetatos ou benzoatos de manganês e/ou outros tais compostos de catalisador, cada usado sozinho ou em combinação um com o outro. Quaisquer outros materiais catalisadores bem conhecidos dos versados na técnica são apropriados. Em um aspecto, a reação de troca de éster prossegue na presença de compostos de titânio.

A mistura oligomérica resultante formada na zona de esterificação (que inclui esterificação direta e processos de troca de éster) inclui bis(2-hidroxietil)tereftalato (também conhecido como "monômero BHET"), oligômeros com peso molecular baixo, DEG, e traços de quantidades do sub-produto da condensação (por exemplo, água ou metanol) não removidas 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 tonalizadores e estabilizadores. As quantidades relativas de monômero 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 monômero BHET predomine sobre as espécies oligoméricas. O subproduto da condensação é removido 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 BHET e espécies de oligômeros, se presentes, continuamente em uma série de um ou mais reatores. Alternadamente, o monômero BHTE e espécies de oligômeros na mistura oligomérica poderiam ser produzidos em um ou mais reatores de batelada. É entendido, entretanto, que em um processo para fabricar PEN, a mistura da reação irá conter as espécies monoméricas bis(2-hidroxietil)-2,6-naftalato e seus oligômeros correspondentes. Neste estágio, a lt.V. não é comumente medida 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 fabricada 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 ou por uma 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, uma quantidade significante de glicóis é evolvida através da condensação das

espécies de éster oligomérico e durante o curso do acumulo 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 de massa fundida em uma zona de pré-polimerização e acabadas na fase de massa fundida em uma zona de acabamento, depois da qual a massa fundida é solidificada para formar o produto da fase de massa fundida do polímero de poliéster, geralmente na forma de lascas, grânulos, ou qualquer outro modelo.

Cada zona pode compreender uma série de um ou mais vasos de reação distintos operando em condições diferentes, ou as zonas podem ser combinadas dentro de um vaso de reação usando um ou mais sub-estágios operando em condições diferentes em um único reator. Isto é, o estágio do pré-polímero pode envolver o uso de um ou mais reatores operados continuamente, um ou mais reatores de batelada, ou mesmo uma ou mais etapas da reação ou sub-estágios realizadas em um único vaso do reator. O tempo de residência da massa fundida na zona de acabamento relativo ao tempo de residência da massa fundida na zona de pré-polimerização não é limitado. Por exemplo, em alguns projetos de reatores, a zona de pré-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 pré-polimerização com uma relação de cerca de 1.5:1 ou superior. Uma distinção comum entre a zona de pré-polimerização e a zona de acabamento em vários projetos é que a última zona frequentemente opera com temperatura superior e/ou pressão inferior às condições operacionais na zona de pré-polimerização. Geralmente, cada das zonas de pré-polimerização e de acabamento

compreendem uma ou uma série de mais do que um vaso de reação, e os reatores para pré-polimerização e acabamento estão em sequência 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 BHET com peso molecular baixo e oligômeros na mistura oligomérica são polimerizados através de policondensação para formar poliéster de tereftalato de polietileno (ou poliéster PEN) na presença de um catalisador contendo titânio. A composição de catalisador compreendendo espécies de Ti 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 quando do término da reação de esterificação ou reação de troca de éster. Se o catalisador contendo titânio é adicionado para a zona de esterificação, ele é tipicamente misturado com o 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 um processo com base em DMT típico, os versados na técnica reconhecem que outro material catalisador e pontos de adição do material catalisador e outros ingredientes tal como compostos de fósforo variam de um processo de esterificação direta típico.

Com algumas espécies de titânio, a atividade catalítica para policondensação é superior quando o composto de titânio é adicionado depois da esterificação. Em um aspecto, o composto (s) de titânio pode ser adicionado (s) depois da esterificação e antes ou no início da ou durante a policondensação. Em outro aspecto, o composto (s) de titânio pode ser adicionado (s) entre a esterificação e policondensação ou mais cedo na policondensação, tal como para uma 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 eles para acumular peso molecular e dividir o diol (s) como um subproduto. Se o composto de titânio estiver menos ativo cataliticamente depois de estar presente durante a esterificação, ele é adicionado preferivelmente para um processo de esterificação direto quando a percentagem de conversão dos grupos terminais de ácidos é pelo menos 75%, mais preferivelmente quando a % de conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 85%, e mais preferivelmente quando a % de conversão dos grupos terminais ácidos da esterificação é pelo menos 93%.

Em outro aspecto, um composto de titânio é adicionado à mistura de oligômero quando da ou depois do término da esterificação ou para uma massa fundida de poliéster, por exemplo, não mais tarde do que quando a lt.V. da massa fundida alcança cerca de 0,3 dL/g, ou não mais tarde do que quando a lt.V. da massa fundida alcance cerca de 0,2 dL/g, ou não mais tarde do que quando a lt.V. da massa fundida alcance cerca de 0,1 dL/g, ou para a mistura de oligômero saindo da zona de esterificação, ou antes do começo ou no início da policondensação.

Outros compostos tais como composto de cobalto e colorantes podem também ser adicionados na zona de pré-polimerização. Estes compostos podem, entretanto, ser adicionados na zona de acabamento em vez de ou além da zona de pré-polimerização e zona de esterificação.

Preferivelmente, o catalisador de titânio exibe na ausência de compostos de fósforo pelo menos a mesma taxa de policondensação como a que é alcançada usando triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio em quantidades convencionais e com a mesma temperatura, e mais preferivelmente exibe uma taxa de policondensação consideravelmente maior na ausência de compostos de fósforo, por exemplo, uma taxa de 10 a 50 vezes mais alta do que o triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio, com base

em parte no peso do elemento catalítico relativo ao peso do polímero. Um poliéster com viscosidade inerente apropriada pode ser produzido sob condições similares em um tempo mais curto do que em uma policondensação catalisada com antimônio, enquanto usando também muito menos catalisador. Alternativamente, o catalisador de titânio preferivelmente exibe na ausência de compostos de fósforo pelo menos a mesma taxa de policondensação em temperaturas inferiores como a que é alcançada usando triacetato de antimônio ou trióxido de antimônio em quantidades convencionais e em temperaturas superiores. Um poliéster com uma viscosidade inerente apropriada pode ser produzido sob condições mais suaves em um tempo similar para uma policondensação catalisada com antimônio sob condições mais severas, embora usando também muito menos catalisador.

Catalisadores de titânio incluem em geral, compostos de titânio (IV) tais como alcóxidos, glicolatos, acetatos, oxalatos, etc. Alcóxidos e alcóxidos de glicolato misto são especialmente apropriados. Alcóxidos de titânio incluem, por exemplo, titanato de triisopropil acetila, titanato de tetraisopropila e titanato de tetraisobutila. Materiais catalíticos de titânio especialmente apropriados incluem titanato de triisopropil acetila e titanato de tetraisopropila, isopropóxido de titânio (IV) *a.k.a.* (por exemplo, sob o nome comercial de titanatos Tyzor® da DuPont). Compostos de titânio sólido que servem como catalisadores heterogêneos são também apropriados, incluindo aqueles descritos na Patente U.S. 5.656.716, incorporada aqui como referência. Óxidos de titânio e óxidos hidratados podem se tornar solubilizados durante o curso da polimerização, por exemplo, através da complexação e/ou reação com o componente glicol. Se catalisadores permanecem insolúveis, pelo menos em parte, a atividade catalítica seria um problema, à medida que iria se turvar (falta de limpidez). Catalisadores solúveis são preferidos, mais preferivelmente aqueles catalisadores que são solúveis no início da reação. Os catalisadores de titânio podem ser

introduzidos na reação de qualquer maneira conveniente. Uma solução de catalisador em álcool ou uma pasta fluída de catalisador em etileno glicol pode ser usada, por exemplo, à medida que pode ser uma solução ou pasta fluída de catalisador em uma mistura de oligômero. O catalisador pode ser também adicionado sozinho, e distribuído através de agitação (isto é, misturação mecânica ou através do uso de um misturador estático).

O polímero de poliéster em fusão é policondensado na presença de uma composição de catalisador para policondensação compreendendo espécies de titânio. Quando se referindo a "titânio", ou qualquer outro catalisador inorgânico, o titânio ou outro átomo de catalisador inorgânico está presente em qualquer estado de oxidação. Quando se referindo a "titânio elementar", ou qualquer outro catalisador inorgânico em seu estado elementar, o estado de oxidação é zero.

Fluorescência de Raios-X (XRF) é a técnica analítica usada para relatar os níveis de catalisador nos polímeros da invenção. Por convenção, a técnica de XRF é referida como "análise elementar". Na realidade, o teste XRF não é afetado pelo estado de oxidação de espécies contendo inorgânicos; conseqüentemente, ele não pode diferenciar diferentes estados de oxidação. O uso do termo átomos de Ti não implica qualquer estado de oxidação em particular. Níveis de titânio medidos no poliéster são relatados como a quantidade de átomos de Ti em ppm com base no peso do polímero de poliéster, e não em termos de níveis de compostos de titânio adicionados. Em um aspecto, a quantidade de catalisador de titânio adicionada pode ser, por exemplo, pelo menos 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6 ppm com base no peso do polímero de poliéster. Em outro aspecto, a quantidade de titânio é, por exemplo, menor do que cerca de 50 ppm, ou menor do que 30 ppm, ou menor do que 20 ppm, ou 15 ppm ou menos, ou 13 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos, com base no peso do polímero de poliéster. Em ainda outro aspecto, a faixa de Ti pode ser, de, por exemplo, pelo menos cerca de 3

ppm, ou pelo menos 4 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 6 ppm, ou pelo menos 7 ppm, com base no peso do polímero de poliéster. Em ainda outro aspecto, a faixa de titânio pode ser de, por exemplo, cerca de 3 a menos do que cerca de 20 ppm, ou de cerca de 4 ppm a menos do que 15 ppm, ou de cerca de 5 ppm a menos do que 10 ppm, em cada caso com base no peso do poliéster.

O uso de um catalisador com base em titânio é vantajoso porque os artigos acabados fabricados a partir de polímeros catalisados com titânio são comumente mais claros (cor L* superior) do que os polímeros catalisados por um catalisador com base antimônio devido à redução de catalisador de antimônio para metal de antimônio dando ao polímero uma coloração cinza. Além disso, a reação de policondensação na fase de massa fundida promovida por um catalisador de titânio de acordo com a invenção é capaz de produzir um polímero base tendo um b* aceitável abaixo de +5 quando produzido na ausência de um removedor de AA que confere uma coloração amarela. Sem a contribuição adicional da coloração amarela dada pelo removedor de AA, tonalizadores ou corantes podem ser incorporados dentro da resina de base catalisada com titânio para obter um valor b* de, por exemplo, não maior do que 3,0, enquanto mantém um brilho L* de, por exemplo, de pelo menos 70, ou pelo menos 73, ou pelo menos 76, ou pelo menos 80.

Em um aspecto, o polímero de poliéster cristalizado obtido através do processo da invenção tem um L* de, por exemplo, pelo menos cerca de 70, ou pelo menos 73, ou pelo menos 76, ou pelo menos 79.

Outros catalisadores que podem estar opcionalmente presentes junto com espécies de titânio podem ser catalisadores contendo antimônio, zinco, cobalto, manganês, estanho, germânia, e outros metais conhecidos. Em um aspecto, entretanto, a composição de catalisador para policondensação consiste essencialmente de espécies de titânio, significando que a quantidade

de outras espécies de metal em combinação com titânio não deveriam aumentar o b* das partículas de polímero de poliéster sólido em, por exemplo, mais do que cerca de 0,5 unidade CIELAB e/ou diminuir o L* das partículas de polímero de poliéster sólido em mais do que, por exemplo, cerca de 1 unidade CIELAB sob as condições de reação usadas relativas a uma composição feita na ausência de qualquer metal diferente de Ti sob as mesmas condições de reação. Em um aspecto, a quantidade cumulativa de metais catalisadores diferentes de Ti não é adicionada para o processo de polimerização da fase de massa fundida em uma quantidade de, por exemplo, mais do que cerca de 50 ppm, ou mais do que 30 ppm, ou mais do que 15 ppm, ou mais do que 10 ppm, ou mais do que 5 ppm. Uma das vantagens do processo da invenção está 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 outro aspecto, a policondensação acontece na presença de uma composição de catalisador para policondensação consistindo exclusivamente de espécies de titânio, significando que nenhum outro composto de catalisador de metal, tais como antimônio, gálio, germânia, zinco, manganês, ou magnésio, é adicionado no processo de fabricação na fase de massa fundida para catalisar ativamente a reação de policondensação na fusão. Em outro aspecto, 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 massa fundida 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 em um aspecto, estes metais não são adicionados ao processo de produção na fase de massa fundida.

Em um aspecto, catalisadores de germânia não são adicionados a massa fundida de polímero, ou a reação de policondensação acontece na

ausência de uma fonte de germânia adicionada como um catalisador, ou as partículas de polímero de poliéster, pré-formas ou garrafas não contêm uma fonte de átomos de germânia.

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 cinco minutos a quatro horas. Durante este estágio, a It.V. dos monômeros e oligômeros é aumentada geralmente até cerca de não mais que 0,45 dL/g. O subproduto do diol é removido da massa fundida do pré-polímero geralmente usando um vácuo aplicado na faixa de 4 a 200 torr para conduzir a policondensação da massa fundida. Em consideração a isto, a massa fundida de polímero é algumas vezes agitada para promover o escape do diol da massa fundida de polímero. Como a massa fundida de polímero é alimentada dentro de vasos sucessivos, o peso molecular e conseqüentemente a viscosidade da massa fundida, que está relacionada com a viscosidade intrínseca, da massa fundida 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 a It.V. desejada na zona de pré-polimerização é obtida, geralmente, por exemplo, não maior do que cerca de 0,45 dL/g, ou não maior do que cerca de 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 uma zona de acabamento aonde o segundo estágio de policondensação é contínuo em um ou mais vasos de acabamento, geralmente, mas não necessariamente, elevado a temperaturas

superiores do que a presente na zona de pré-polimerização, para um valor, por exemplo, dentro de uma faixa de cerca de 250° C a cerca de 310° C, ou de cerca de 270° C a cerca de 300° C, até que a It.V. da massa fundida é aumentada para uma It.V., por exemplo, de pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo 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 um aspecto, a temperatura aplicada para a massa fundida de polímero ou da massa fundida de polímero em pelo menos uma porção da zona de policondensação é, por exemplo, maior do que cerca de 280° C e até cerca de 290° C. Em outro aspecto, as temperaturas na zona de acabamento são, contrário à prática convencional, inferiores a cerca de 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 que a usada na zona de polimerização para ainda expulsar o diol e/ou outros subprodutos e aumentar o peso molecular da massa fundida de polímero. A pressão na zona de acabamento pode estar dentro da faixa de, por exemplo, cerca de 0,2 a 20 mm Hg, ou cerca de 0,2 a 10 mm Hg, ou cerca de 0,2 a 2 mm Hg. Embora a zona de acabamento envolva tipicamente a mesma química básica como a da zona de pré-polímero, o fato de que o tamanho das moléculas, e, portanto a viscosidade difere, significa que as condições da reação também diferem. Entretanto, como no reator de pré-polímero, cada do (s) 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.

Na etapa b) do processo, um desativador de catalisador é adicionado para a massa fundida de polímero. Em um aspecto, o desativador de catalisador é adicionado depois da adição completa de catalisador de Ti. Um desativador de catalisador significa um composto efetivo para pelo menos

desativar parcialmente à atividade catalítica do Ti. Um composto é efetivo para pelo menos desativar parcialmente um catalisador de titânio quando através da sua adição a um dado nível, a taxa de geração de AA quando da fusão das partículas ou o nível de AA livre na pré-forma é reduzido relativo ao caso sem aditivo e/ou, sozinho para testar a funcionalidade de um composto em um dado nível, a) quando a taxa do tratamento no estado sólido sob condições operacionais reais é reduzida relativa ao mesmo polímero sem o desativador ("caso sem aditivo"), ou b) quando adicionado mais cedo, a taxa da policondensação da fase de massa fundida para um alvo de lt.V. constante sob condições operacionais reais é reduzida, isto é, ela leva mais tempo para alcançar o alvo de lt.V., ou a lt.V. do polímero é reduzida em tempo constante relativo ao caso sem aditivo.

Em outro aspecto, o desativador de catalisador também reduz a taxa de geração de AA quando da fusão das partículas relativo ao caso sem aditivo (isto é, para diminuir a contribuição de geração de AA nos níveis de AA livre em um artigo moldado, tal como uma pré-forma, relativa ao caso sem aditivo). Em outro aspecto, o desativador de catalisador reduz a taxa de geração de AA quando da fusão das partículas tendo uma lt.V. de pelo menos 0,68 dL/g obtida a partir da polimerização da fase de massa fundida relativa ao caso sem aditivo.

Em um aspecto, o desativador de catalisador é adicionado por último durante a fabricação para a massa fundida de polímero a fim de limitar a atividade do titânio durante etapas subseqüentes do processamento em fusão e que deveria por outro lado catalisar a conversão de precursores de acetaldeído presentes no polímero para acetaldeído livre. Deixado sem tratamento, o polímero poderia ter uma taxa de geração de acetaldeído alta durante a extrusão ou moldagem por injeção e produziria uma quantidade inaceitável de acetaldeído livre nas pré-formas e garrafas fabricadas a partir do polímero. O desativador de catalisador pode também ajudar a estabilizar

termicamente a massa fundida de polímero perto do final da policondensação da fase de massa fundida e durante a fusão das partículas de poliéster sólido, por exemplo, processamento em fusão em artigos, sem o qual mais reações poderiam ocorrer para clivar as cadeias de polímeros na massa fundida altamente viscosa, uma via para formar mais precursores de AA e basicamente, mais AA livre. Além de diminuir a taxa de formação de precursores de AA e AA livre, o desativador de catalisador pode melhorar a estabilidade hidrolítica do polímero. Qualquer reação lateral pelo menos parcialmente catalisada pelo sistema de catalisador para policondensação pode ser menos um problema quando o sistema de catalisador para policondensação é pelo menos parcialmente desativado. A adição de desativadores de catalisador para a massa fundida é mais eficiente do que a desativação do catalisador no estado sólido. Além disso, técnicas de desativação de metal no estado sólido, tal como tratamento com água quente (60 - 130C) por períodos prolongados de tempo (30 minutos ou mais), não oferecem as vantagens econômicas da desativação do catalisador na fase de massa fundida.

Em uma reação de troca de éster, um 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 titânio 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 titânio caso o catalisador para troca de éster não prejudique indevidamente a cor ou estabilidade térmica ou outra propriedade desejada do produto da fase de massa fundida do polímero de poliéster resultante.

O desativador de catalisador é, por exemplo, um composto contendo fósforo. Os compostos de fósforo contêm um ou mais átomos de

fósforo e incluem, por exemplo, triésteres de fosfato e compostos de fósforo acídico ou seus derivados de éster. Compostos de fósforo acídico são definidos como tendo pelo menos um grupo oxiácido, isto é, pelo menos um átomo de fósforo ligado duplamente a oxigênio e com uma ligação única para pelo menos um grupo hidroxila ou OH.

Exemplos específicos de compostos de fósforo incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfônicos, ácidos alquilfosfônicos, derivados de ácido fosfônico, e cada de seus sais acídicos e ésteres acídicos e derivados, incluindo ésteres de fosfato acídico tal como mono- e di-ésteres de fosfato e ésteres de fosfato não acídico (por exemplo, tri-ésteres de fosfato) tais como fosfato de trimetila, fosfato de trietila, fosfato de tributila, fosfato de tributoxietila, fosfato de tris(2-etil-hexil), triésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctila, fosfato de trifenila, fosfato de tritolila, fosfato de (tris) etileno glicol, fosfonoacetato de trietila, fosfonato de dimetil etila, metilenodifosfonato de tetraisopropila, mono-, di-, e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etil-hexanol, ou misturas de cada. Outros exemplos incluem difosfito de diestearilpentaeritritol, compostos de fosfato mono- e di-hidrogênio, compostos de fosfito, determinados compostos de fósforo inorgânico que são preferivelmente solúveis na massa fundida de polímero, fosfato de poli(etileno)hidrogênio, e fosfatos de silila. A turvação nas soluções de partículas ou nas partes moldadas é uma indicação da falta de solubilidade ou solubilidade limitada de um aditivo na massa fundida de polímero. Aditivos solúveis são mais apropriados para desativar/estabilizar o sistema de catalisador.

Desde que o sistema de catalisador usado na invenção pode facilmente ser pelo menos parcialmente desativado, se verificou previamente que os compostos de fósforo são menos efetivos com sistemas catalisados com antimônio, tal como os ésteres completos dos compostos de fósforo

acídico, como triésteres de fosfato, podem agora ser usados na massa fundida de polímero e processo da invenção. Além disso, compostos de fósforo verificados como sendo a causa no aumento da turvação com sistemas catalisados com antimônio, tal como ácido fosforoso, podem ser usados como um desativador com o sistema de catalisador da presente invenção sem atuar de modo a diminuir o brilho e para aumentar a turvação devido à redução de um metal, que, no caso de sistemas catalisados com antimônio, conferem uma cor cinza ou preta para o poliéster. Ao contrário do catalisador de antimônio convencional, o catalisador de titânio da presente invenção não é reduzido por determinados compostos de fósforo para sua forma elementar, isto é, para o estado de oxidação zero, e como tal não são tão suscetíveis a degradação de L* (isto é, ficando acinzentado). Por esse motivo, as pré-formas e garrafas produzidas usando os poliésteres catalisados com titânio da presente invenção são mais brilhantes e claras do que as pré-formas e garrafas fabricadas a partir de polímeros catalisados com antimônio.

No sistema de catalisador de antimônio convencional, se o metal de antimônio e partículas de fosfato de antimônio são grandes o suficiente, elas podem espalhar a luz e causar turvação no particulado. Partículas menores de metal de antimônio e fosfato de antimônio podem nuclear a cristalização e causar turvação cristalina. Além disso, quando água está presente devido a uma secagem incompleta do PET e/ou aditivos, pode resultar em turvação sensível a umidade. Ao contrário do catalisador de antimônio convencional que é usado a cerca de 250 ppm, o catalisador de titânio da presente invenção é usado em níveis muito inferiores e resulta em uma concentração muito baixa de partículas de catalisador ou resíduos no PET; por esse motivo, o PET catalisado com titânio cristaliza mais lentamente do que o PET catalisado com antimônio convencional. A cristalização mais lenta da massa fundida significa que menos calor é necessário na porção da extrusora do processo de moldagem por injeção para moldar pré-formas

claras; por esse motivo, o tempo de resfriamento é mais curto e conseqüentemente, o tempo do ciclo de moldagem por injeção é diminuído, isto e, mais pré-formas de garrafas claras podem ser feitas por unidade de tempo. A cristalização mais lenta da massa fundida é especialmente desejável quando moldando partes grossas.

O desativador de catalisador não é adicionado junto com a adição do composto de titânio nem é adicionado no começo da policondensação porque ele iria inibir a atividade catalítica dos catalisadores de metal e consequentemente, a taxa de policondensação. Deveria ser notado, entretanto, que nem todos os tipos ou formas de compostos de fósforo são desativadores, e se eles não são, eles podem, se desejado, ser adicionados junto com o catalisador ou no começo da policondensação.

Se o desativador de catalisador é adicionado muito cedo no processo de polimerização, como definido pela It.V. do polímero, pode ser mais difícil ou impossível alcançar um alvo de It.V. elevado em um tempo de processo razoável. Desse modo, como especificado mais cedo, o aditivo é incorporado no último estágio na policondensação, preferivelmente perto da saída do finalizador ou logo antes para granulação ou outro meio de solidificação da massa fundida para reduzir o teor de AA livre nos sólidos formados.

Já que um dos benefícios da invenção é a facilidade com que o sistema de catalisador pode ser desativado, se deveria tomar cuidado para não adicionar o desativador de catalisador muito cedo à medida que isto iria retardar a taxa de policondensação. A adição da quantidade final desejada de desativador de catalisador deveria ser concluída somente quando do término substancial da policondensação e daí em diante, e preferivelmente, a quantidade final desejada de desativador de catalisador não deveria ser adicionada à massa fundida de polímero no processo de fabricação da fase de massa fundida até o término substancial da policondensação ou daí em diante.

Em um aspecto em que o desativador de catalisador é adicionado na polimerização da fase de massa fundida, a quantidade final de desativador de catalisador significa a quantidade final desejada de desativador de catalisador no polímero de poliéster saindo do processo de fabricação da fase de massa fundida ou como aparecendo em um grânulo. Se desejado, uma quantidade parcial de desativador de catalisador pode ser adicionada mais cedo no processo de fabricação da fase de massa fundida, de modo que no início da policondensação ou depois da última zona ou reator de esterificação, provido que uma porção de desativador de catalisador representando a quantidade final seja adicionada mais tarde no curso da policondensação ou daí em diante, mas, antes da solidificação como explicado mais abaixo. Para maximizar a policondensação e/ou taxas de produção, a maior parte, ou preferivelmente o bruto, ou mais preferivelmente todo o desativador de catalisador é adicionado por último para o processo de fabricação da fase de massa fundida.

Em outro aspecto aonde o desativador de catalisador é adicionado no processo de polimerização da fase de massa fundida, o desativador de catalisador é adicionado para a massa fundida de polímero mais tarde durante o curso da policondensação e antes da solidificação. O desativador de catalisador é adicionado para a massa fundida de poliéster mais tarde no curso da reação de policondensação quando uma ou mais das condições seguintes são satisfeitas ou daí em diante e antes da solidificação da massa fundida do poliéster:

(i) dentro de um reator final para a policondensação do polímero de poliéster em fusão ou entre o referido reator de final e antes de um cortador para cortar a composição de polímero de poliéster em fusão nas referidas partículas sólidas; ou

(ii) depois que a lt.V. da composição de polímero de poliéster em fusão tenha aumentado para pelo menos 0,5 dL/g, ou para pelo menos 0,6

dL/g, ou para pelo menos 0,68 dL/g, ou para pelo menos 0,72 dL/g, ou para pelo menos 0,76 dL/g, ou para pelo menos 0,80 dL/g; ou

(iii) o vácuo aplicado à massa fundida de polímero de poliéster em fusão, se algum, é pelo menos parcialmente liberado; ou

(iv) seguinte a pelo menos 75% do tempo de policondensação, ou pelo menos 80%, ou pelo menos 90%, ou mesmo pelo menos 95%, do tempo de policondensação. O tempo de policondensação é o tempo total começando do início da policondensação para o ponto no tempo no qual a policondensação é terminada ou quando a lt.V. desejada é obtida. Para propósitos de medição de tempo, quando a massa fundida de polímero sai do reator final e o vácuo é liberado, a lt.V. final é obtida mesmo que seja reconhecido que uma parada ou elevação menor na lt.V. possa ocorrer entre o reator final e o cortador; Ou

(v) dentro de +/- 0,1 dL/g, ou dentro de 0,5 dL/g, ou dentro de 0,3 dL/g, ou dentro de 0,015 dL/g, da lt.V. obtida quando da solidificação; ou

(vi) dentro de cerca de 30 minutos ou dentro de 20 minutos ou dentro de 10 minutos ou dentro de 5 minutos ou dentro de 3 minutos antes da solidificação da massa fundida.

Em um aspecto, o desativador é adicionado para a massa fundida de poliéster depois que a massa fundida de poliéster obtém uma lt.V. de pelo menos 0,50 dL/g, ou pelo menos 0,55 dL/g, ou pelo menos 0,60 dL/g, ou pelo menos 0,65 dL/g, ou pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g, e mais preferivelmente, independente de quando o desativador é adicionado, o polímero resultante saindo da fabricação da fase de massa fundida tem uma lt.V. de pelo menos 0,68 dL/g ou pelo menos 0,72 dL/g ou pelo menos 0,76 dL/g.

Em outro aspecto, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster durante ou depois de pelo menos a liberação parcial do vácuo da

massa fundida de poliéster sofrendo reações de policondensação, ou depois de levar a pressão em uma zona de policondensação ou reator para um nível inferior de no máximo 10 mm Hg ou menos, ou preferivelmente para um nível inferior de no máximo 3 mm Hg ou menos para um nível de 300 mm Hg ou maior, ou 450 mm Hg ou maior, ou 600 mm Hg ou maior, ou para pressão atmosférica ou maior, e preferivelmente antes que a massa fundida de poliéster é solidificada.

Em outro aspecto, o desativador é adicionado dentro de um reator final para policondensar o polímero de poliéster em fusão ou entre o referido reator final e antes do cortador para cortar a composição de polímero de poliéster em fusão nas referidas partículas sólidas. Por exemplo, o desativador é adicionado em uma localização dentro dos últimos 50% da distância da saída do reator, aonde a distância entre a entrada do reator e a saída é 100%, ou dentro de 25% da referida distância, ou dentro de 10% da referida distância, ou em um local próximo a saída do reator, ou para um tubo conectando diretamente ou indiretamente o último reator de policondensação e uma bomba de engrenagem ou extrusora provendo a força motiva para conduzir a massa fundida através da placa de molde para ser cortada em que o referido tubo é dirigido de volta a ou próximo à saída ou ao fundo do último reator de policondensação, ou para uma entrada do tubo para o último reator de policondensação que é próxima a sua saída. Por próximo da saída do último reator de policondensação, queremos dizer que a localização da adição é dentro dos últimos 25% ou menos do referido reator ou dentro dos últimos 15% ou menos do referido reator ou preferivelmente nos últimos 10% ou menos do referido reator. O percentual pode ser por comprimento ou altura ou volume do último reator de policondensação. Preferivelmente o percentual é por comprimento ou altura. Os últimos percentuais de comprimentos, alturas ou volumes são medidos partindo da saída do último reator de policondensação. O ponto de adição é considerado para estar dentro do

percentual reivindicado se uma medição através de qualquer um de altura, comprimento, volume é satisfeita, a menos que um de tais critérios seja também reivindicado.

Em ainda outro aspecto, o desativar é adicionado a massa fundida de poliéster seguinte a pelo menos 75%, ou pelo menos 80%, ou pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, ou pelo menos 98%, ou até cerca de 100% do tempo médio de policondensação. O tempo médio de policondensação é a medida do tempo médio decorrido entre quando uma dada porção da massa fundida entra no início da zona de policondensação para quando aquela dada porção da massa fundida alcança a saída da massa fundida de poliéster do último reator de policondensação. O tempo médio de policondensação ou tempo médio de residência na zona de policondensação pode ser medido através dos estudos dos traçadores ou modelagem.

Em outro aspecto, o desativador é adicionado à massa fundida de poliéster quando a It.V. da massa fundida de poliéster está dentro de 0,1 dL/g, ou dentro de 0,05 dL/g, ou dentro de 0,030 dL/g, ou dentro de 0,02 dL/g da It.V., ou dentro de 0,015 dL/g obtido durante a solidificação. Por exemplo, a massa fundida de poliéster pode ter uma It.V. que é cerca de 0,10 dL/g abaixo da It.V. obtida quando da solidificação, ou ela poderia ter uma It.V. que é cerca de 0,10 dL/g acima da It.V. obtida quando da solidificação.

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

fundida de polímero é resfriada abaixo da temperatura de fusão cristalina do polímero.

Em ainda outro aspecto, cada dos aspectos identificados aqui ocorrem individualmente ou em combinação em, por exemplo, um processo de fabricação comercial contínuo aonde a produção do processo da fase de massa fundida é pelo menos 1 tonelada métrica dia, ou pelo menos 50 toneladas métricas dia, ou pelo menos 100 toneladas métricas dia, ou pelo menos 200 toneladas métricas dia, ou pelo menos 300 toneladas métricas dia, ou pelo menos 400 toneladas métricas dia, ou pelo menos 500 toneladas métricas dia, de polímero de poliéster em uma operação em estado constante.

O tempo de reação da massa fundida a partir de uma It.V. de cera de 0,40 dL/g através de e até uma It.V. na faixa de pelo menos cerca de 0,68 dL/g a cerca de 0,94 dL/g é preferivelmente cerca de 240 minutos ou menos, 210 minutos ou menos, 180 minutos ou menos, ou 150 minutos ou menos, ou 120 minutos ou menos, ou 90 minutos ou menos, ou 50 minutos ou menos. Durante os tempos especificados, o vácuo aplicado é, por exemplo, entre cerca de 0.5 e 1.0 mm Hg, a temperatura é entre, por exemplo, cerca de 275° C a cerca de 285° C. Em um aspecto, o alvo da It.V. é entre cerca de 0,82 e cerca de 0,92 dL/g antes da desativação do catalisador. Este aspecto é combinável com qualquer dos outros aspectos descritos aqui.

A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usada neste processo é efetiva para reduzir a quantidade de AA livre gerado quando da fusão das partículas de polímero de poliéster sólido produzido na fase de massa fundida desativando parcialmente ou completamente a atividade catalítica dos resíduos do composto de titânio. A quantidade de AA livre gerado quando da fusão das partículas de poliéster sólido que pode ser tolerada depende da aplicação de uso final e freqüentemente do proprietário da marca da bebida em particular envolvida. Pré-formas usadas para fabricar garrafas de água freqüentemente tem

especificações para AA livre inferiores as das pré-formas usadas para fabricar garrafas de refrigerantes carbonatados (CDS). Por exemplo, o nível máximo aceitável de AA livre nas pré-formas de CSD pode ser de cerca de 9 ppm, enquanto o nível máximo aceitável de AA livre em algumas pré-formas de água pode ser de cerca de 3 ppm. Pré-formas planejadas para uso em ambos, mercados de CSD e água, pré-formas para duplo-uso, freqüentemente tem especificações similares as pré-formas usadas unicamente no mercado de água. A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usado no polímero de poliéster da invenção depende da aplicação de uso final e/ou do proprietário da marca da bebida envolvida. Por exemplo, a relação molar de fósforo para titânio marcada, ou nível de fósforo no PET para um dado nível de Ti, pode ser superior para aplicações com água ou de duplo-uso do que para aplicações com CSD. Já que a última adição de desativador de catalisador pode causar perda na It.V., a quantidade mínima possível de desativador deveria ser adicionada para alcançar o nível de AA livre marcado na parte para uma dada aplicação. A perda de It.V. a partir da última adição de 85% de ácido fosfórico é maior do que aquela a partir de um triéster de fosfato puro. A partir de um ponto de vista prático, a perda de It.V. tem um impacto negativo na taxa de produção. Além disso, em algum ponto, a perda de It.V. pode começar a interferir com o benefício do AA como um diminuidor da It.V., significando mais grupos terminais hidroxila que podem reagir com determinados precursores de AA para formar AA.

Caso o desativador seja corrosivo, é especialmente crítico que a quantidade mínima possível de desativador deveria ser adicionada para alcançar o nível de AA livre marcado na parte para uma dada aplicação. Em alguns casos, um composto neutro, tipo um triéster de fosfato, é preferido no lugar de um composto acídico, tipo ácido fosfórico, apresentando uma efetividade igual na diminuição de AA livre. Por exemplo, quantidades grandes de ácido fosfórico podem promover a corrosão de bombas e vasos do

reator caso o equipamento não tenha a metalurgia apropriada, tal como titânio ou Hastalloy. Por outro lado, ácido fosfórico pode ser mais econômico para o uso, mesmo com as precauções contra corrosão, e pode resultar em um polímero com propriedades sensoriais melhores.

A quantidade de fósforo adicionado por último relativa aos átomos de titânio usados neste processo não é limitada, mas considerações são tomadas para a quantidade de metal de titânio e outros metais presentes na massa fundida. Compostos de metal diferentes de titânio também reagem com compostos de fósforo. Se, além dos compostos de titânio, outros compostos de metal que reagem com compostos de fósforo estão presentes, então, a quantidade de composto de fósforo adicionada por último é desejavelmente em excesso da exigida para alcançar uma P:M MR marcada para assegurar que os compostos de fósforo reajam ou combinem com todos os metais reativos presentes. A relação de moles de átomos de fósforo para moles de átomos de titânio 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, ou pelo menos 2:1.

Embora os requerentes tenham verificado que uma P:Ti MR de 25 é apropriada, e nenhum limite superior é especificado, grandes excessos de compostos de fósforo podem causar perda excessiva na It.V.. A partir de um ponto de vista prático, a perda na It.V. tem um impacto negativo na taxa de produção. Grandes perdas na It.V. devido a níveis elevados de desativador de catalisador exigem que mais It.V. seja acumulada antes da adição desativador de catalisador. Em algum ponto, a perda na It.V. pode começar a interferir com o benéfico do AA como um diminuidor da It.V., significando mais grupos terminais hidroxietila que podem reagir com determinados precursores de AA para formar AA.

No ponto logo antes da última adição de um composto de fósforo, é preferido que a relação molar de fósforo para titânio no polímero

seja o mais baixa possível. Esta preferência confere o benefício máximo do AA. Uma relação molar de fósforo para titânio não zero no polímero no ponto antes da última adição de um composto de fósforo pode resultar ainda em uma diminuição de AA; entretanto, a taxa de diminuição de AA com o último aumento no nível de fósforo será mais lenta e a diminuição máxima de AA será menor, especialmente à medida que o nível de fósforo adicionado mais cedo aumenta. Querendo dizer que, as taxas das relações molares de fósforo para titânio especificadas acima são formuladas no caso aonde a relação molar de fósforo para titânio no polímero antes da última adição de um composto de fósforo é menor do que 0.1:1 MR de P:Ti, ou menor do que 0.51:1 MR, ou menor do que 0.01:1 MR, ou menor do que 0.005:1 MR, ou perto de zero ou zero, de P e TI adicionados a reação de policondensação, e preferivelmente de P e Ti adicionados ao processo da fase de massa fundida (que inclui esterificação ou reações de troca de éster).

É desejável adicionar o desativador de catalisador puro, isto é, sem diluição adicional, tal como no caso de 85% ou mais de ácido fosfórico. Neste aspecto, a perda de It.V. devido a reação entre o desativador de catalisador, solvente ou diluente e a massa fundida de polímero de poliéster pode ser reduzida. Alternativamente, se um veículo é usado para prover uma solução mais diluída de desativador de catalisador, é preferido que o veículo seja não reativo, isto é, não quebre o peso molecular da massa fundida de polímero de poliéster nem aumente as taxas de geração de AA. Água, álcoois, glicóis e PET com peso molecular inferior são conhecidos por quebrar a cadeia de polímero. No caso em que o desativador de catalisador é introduzido com um diluente ou solvente que é reativo, uma vez que a quantidade mínima de desativador de catalisador e a perda de It.V. associada sejam conhecidas, o processo da fase de massa fundida pode realizado de forma que a It.V. produzida antes da desativação do catalisador seja superior a quantidade de perda de It.V. esperada de forma que o alvo de It.V. pode ser

alcançado.

Uma vez que o peso molecular do polímero é acumulado para o grau desejado, ele é descarregado para o reator de policondensação final, neste caso um finalizador, para ser granulado. Uma bomba de engrenagem pode ser utilizada para facilitar afunilar uma quantidade de material em bruto de polímero através de um tubo para sair do vaso de acabamento. Antes de cortar o polímero em fusão, e em outro aspecto da invenção, antes de sair do reator final da fase de massa fundida, pode ser desejável combinar o material em bruto de polímero na fase de massa fundida com uma segunda corrente que é um líquido (que inclui uma corrente em fusão, dispersões, emulsões, líquidos homogêneos, e pastas fluidas heterogêneas). Em um aspecto, a segunda corrente pode ser introduzida no processo da fase de massa fundida em qualquer estágio antes da solidificação, por exemplo, entre a entrada dentro do reator final de material em bruto de polímero (tal como o reator de policondensação final, também conhecido como finalizador) e o cortador. Em outro aspecto, a segunda corrente pode ser introduzida depois da última metade do tempo de residência dentro do reator final e antes do cortador. Em ainda outro aspecto, o desativador de catalisador pode ser adicionado para a segunda corrente, em seguida a segunda corrente tratada é introduzida na massa fundida de polímero de poliéster em bruto.

A maneira com que a segunda corrente é introduzida e a fonte da segunda corrente de líquido não é limitada. Por exemplo, pode ser desejável tratar e adicionalmente processar uma porção de uma corrente deslizante. Em um aspecto, uma corrente deslizante da massa fundida de polímero pode ser removida da massa fundida de polímero de poliéster à medida que a massa fundida é descarregada do reator final antes da solidificação. O desativador de catalisador pode em seguida ser adicionado a corrente deslizante e a corrente deslizante tratada (*a.k.a.*, a segunda corrente) em seguida circulada de volta para o reator final à jusante a partir do ponto

que a massa fundida de poliéster é descarregada dentro do reator final. Em outro aspecto, pode ser desejável introduzir a segunda corrente dentro do finalizador através de uma extrusora ou por meio de uma bomba a partir de uma fonte independente de ou outra que não o material em bruto de polímero produzido no processo da fase de massa fundida (por exemplo, um segundo reator de polimerização).

Imediatamente seguinte ao reator de acabamento e antes da granulação, o composto contendo fósforo da invenção pode ser adicionado para o poliéster em fusão e misturado com um misturador estático ou qualquer aparelho efetivo de misturação. Alternativamente, o composto contendo fósforo pode ser adicionado perto do final do reator final. Em ambos os casos, o composto contendo fósforo pode ser adicionado puro (sem diluição), em uma corrente deslizante de poliéster em fusão, como uma batelada padrão nos grânulos de poliéster (isto é, um concentrado) ou em um veículo líquido. Os poliésteres de acordo com a presente invenção podem ser usados para formar uma variedade de artigos incluindo folhas, filmes, tubos, perfis, pré-formas, fibra, artigos moldados e tecidos, tais como, recipientes e artigos termo-conformados tais como bandejas e similares.

Em outro aspecto, o desativador de catalisador e outros compostos tais como inibidores de UV, colorantes, aditivos para reaquecimento, podem ser adicionados dentro da corrente deslizante, tirado da corrente de poliéster em fusão saindo do reator final de policondensação final e a corrente em fusão tratada re-circulada de volta para dentro do reator final ou em um ponto antes da corrente deslizante ser tirada da corrente da fase de massa fundida saindo do reator final. Qualquer um ou uma mistura destes aditivos pode estar contido na segunda corrente líquida.

Os aditivos incluindo o desativador de catalisador podem ser adicionados para a corrente de material em bruto de polímero em fusão através da corrente deslizante ou podem ser introduzidos a partir de uma fonte

nova como descrito acima. Adicionalmente ou alternativamente, um aditivo sólido pode ser adicionado a partir de um vaso de fornecimento de aditivo sólido para a corrente deslizante. Equipamento de processamento adicional, tal como uma extrusora, pode ser empregada para facilitar a misturação do aditivo sólido dentro da corrente deslizante. A extrusora pode também servir para prover uma quantidade adicional da mistura para a corrente deslizante. A extrusora pode estar em linha com a corrente deslizante, ou pode intersectar dentro da corrente deslizante. Uma ou mais bombas de engrenagem opcional podem também ser empregadas para prover força motriz para a corrente deslizante já que ela é enriquecida com um ou mais aditivos. Opcionalmente, um ou mais misturadores estáticos em linha com a linha da corrente deslizante podem ser empregados para processar a corrente deslizante para prover um grau adicional de misturação como desejado. Conseqüentemente, uma porção tratada ou corrente deslizante de polímero enriquecida com aditivo pode ser gerada e retornada ao tanque de acabamento para re-introdução dentro do fluxo de material em bruto de polímero. Se desejado, o aditivo rico, ou desativador de catalisador contendo a segunda corrente pode ser retornado para o tanque de acabamento e distribuído dali de qualquer maneira apropriada.

A desativação do catalisador por último ou perto do final de um processo da fase de massa fundida pode resultar em partículas de poliéster que, na ausência da adição de um removedor de AA (por exemplo, um removedor de AA de poliamida) para o processo da fase de massa fundida (que inclui esterificação e policondensação), gera menos AA durante o processamento subseqüente em fusão do que as partículas gerariam se o desativador de catalisador não tivesse sido adicionado. Com a última adição de um composto de fósforo, os sistemas de catalisadores de titânio podem produzir partículas de polímero de poliéster com taxas inferiores de geração de AA às dos polímeros de poliéster fabricados sem a presença de um

desativador de catalisador ou poliésteres fabricados com catalisadores de antimônio convencional que são ou não são desativados similarmente por último com um composto de fósforo. Partes moldadas, tal como pré-formas, podem ter níveis inferiores de acetaldeído livre quando fabricadas a partir de polímeros de poliéster catalisados por sistemas de catalisador de titânio e com um composto de fósforo adicionado por último do que quando fabricadas a partir de polímeros de poliéster catalisados pelo mesmo sistema, mas, sem a última adição de um composto de fósforo ou quando fabricadas a partir de polímeros de poliéster catalisados por um catalisador de antimônio convencional que é ou não é similarmente desativado por último com um composto de fósforo. Com a última adição de um composto de fósforo para a massa fundida de poliéster catalisada com um sistema de titânio, é agora possível obter partículas de polímero de poliéster tendo níveis baixos de AA livre e uma taxa de geração de AA baixa o suficiente para uso em aplicações de garrafas de água sem a necessidade de adicionar removedores de AA ou outros aditivos para diminuição de AA.

Em outro aspecto, são providas partículas de poliéster e processos para fabricar tais partículas de poliéster em que a massa fundida do polímero de poliéster saindo do processo de polimerização somente da fase de massa fundida não é tratada com um desativador de catalisador ou a etapa de desativação de catalisador antes da solidificação. Neste aspecto, as partículas não tratadas de poliéster sólido obtidas a partir dos cortadores ou particuladores são descarregadas do reator final de polímeros, granuladas, e o desativador de catalisador é adicionado as partículas de polímero de poliéster solidificado durante uma etapa subseqüente de processamento em fusão (por exemplo, como uma alimentação dentro de uma máquina de moldagem por injeção usada para fundir e extrusar as partículas de polímero de poliéster em uma pré-forma de garrafa).

Em outro aspecto da invenção, o polímero de poliéster é

tratado com um desativador de catalisador antes da solidificação e não é tratado depois da solidificação com uma etapa do processo, ou com um composto, ou com um polímero, ou qualquer combinação dos mesmos para desativar o catalisador, tal como submergir as partículas de polímero de poliéster em, ou expor a, água quente a uma temperatura e por um tempo efetivo para desativar o catalisador depois de uma etapa de solidificação do estágio da fase de massa fundida para fabricar o polímero. Por exemplo, depois que o polímero de poliéster é granulado, se por técnicas convencionais ou por uma técnica de corte embaixo de água, e os grânulos de polímero são separados da água no processo de granulação e isolados, os sólidos do polímero de poliéster não são submetidos a um tratamento com água quente, tal como a 60° C ou mais por 30 minutos ou mais. Já que o catalisador é desativado no processo da fase de massa fundida através da adição de um desativador de catalisador (por exemplo, um composto de fósforo) para a massa fundida de polímero de poliéster, não existe nenhuma necessidade de um tratamento adicional do polímero de poliéster depois da solidificação para desativar o catalisador.

Deve ser entendido que as condições do processo da fase de massa fundida e configurações do reator descritas acima são ilustrações de um processo da fase de massa fundida, e que a invenção não está limitada a este processo ilustrativo. Por exemplo, enquanto referências têm sido feitas a uma variedade de condições operacionais com certos valores discretos de It.V., condições diferentes do processo podem se implementadas dentro ou fora dos valores de It.V. especificados, ou as condições operacionais especificadas podem ser aplicadas em pontos de It.V. na massa fundida outros que não os especificados. Além disso, o versado pode ajustar as condições do processo com base no tempo de reação em vez de medir ou predizer a It.V. da massa fundida. O processo também não é limitado ao uso de reatores com tanque em séries ou paralelo ou ao uso de diferentes vasos para cada zona. Nem é

necessário dividir a reação de policondensação dentro de uma zona de pré-polímero e uma zona de acabamento porque a reação de policondensação pode acontecer em um reator para policondensação com variações nas condições operacionais durante um tempo ou em vários reatores em série, tanto num processo de batelada, semi-batelada ou contínuo.

Uma vez que o peso molecular do polímero é acumulado para o grau desejado, o polímero de poliéster em fusão nos reatores da fase de massa fundida é descarregado como um produto da fase de massa fundida e solidificado sem a adição de um removedor de acetaldeído à massa fundida de polímero. Evitar a adição de removedores de acetaldeído é desejável porque removedores de acetaldeído são caros e podem ser responsáveis pelo aumento da cor b* do polímero de poliéster ou diminuição da sua cor L* depois do amarelamento aumentado, especialmente quando o produto da reação de AA livre e do removedor são coloridos. Se o removedor de AA tem estabilidade térmica ou emissões volatilizadas, a efetividade de uma dada quantidade de removedor em diminuir o AA livre pode sofrer quando o removedor é adicionado no finalizador na zona de policondensação aonde são aplicados calor elevado e vácuo alto. Alguns removedores de AA aumentam a quantidade de manchas pretas nas partículas de poliéster sólido e/ou em partes subsequentemente moldadas.

Um removedor de acetaldeído (AA) é um composto ou polímero que interage através de forças físicas para ligar o acetaldeído e evitar a sua liberação a partir do polímero de poliéster ou através de uma reação química com acetaldeído para converter acetaldeído em outro (s) composto (s). Mais do que evitar a formação de precursores de acetaldeído ou as reações subseqüentes dos precursores para formar AA livre, os removedores operam ligando o acetaldeído livre ou os convertendo em outros compostos. O efeito rede é que o acetaldeído não está mais presente ou não está mais disponível para migrar de uma partícula de poliéster ou parte moldada.

Removedores de acetaldeído são conhecidos dos versados na técnica. Exemplos incluem poliamidas tais como as descritas em Pat. U.S. N^{os}. U.S.5.266.413, U.S. 5.258.233 e U.S. 4.8837.115, e U.S. 5.650.469; poliésteramidas tais como as descritas no pedido U.S. N°. Ser. 595.460. preenchido 5, Feb. 1996; náilon-6 e outras poliamidas alifáticas tais como as descritas no Pedido de Patente Japonês Sho 62-182065 (1987); ácido etilenodiaminatetraacético (Pat. U.S. N°. 4.357.461), polióis alcoxilados (Pat. U.S. N°. 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil) sulfona (Pat. U.S. N°. 4.330.661), compostos de zeólito (Pat. U.S. N°. 5.104.965), ácido 5-hidroxiisoftálico (Pat. U.S. N°. 4.093.593), dióxido de carbono super crítico (Pat.U.S. N°. 5.049.647 e Pat. U.S. N°. 4.764.323) e catalisadores de ácido protônico (Pat. U.S. N°. 4.447.595 e Pat. U.S. N°. 4.424.337), e os removedores de acetaldeído mais conhecidos são homo e copoliamidas tais como poli(caprolactam), poli(hexametileno-adipamida), poli(m-xilileno-adipamida), e qualquer outro composto ou polímero tendo um grupo metileno ativo.

Alguns removedores de AA causam o amarelecimento dos polímeros de poliéster e das garrafas, recipientes ou filmes produzidos a partir dos polímeros de poliéster. Por exemplo, homopolímeros ou copolímeros de poliamidas incluindo aqueles descritos, por exemplo, em Pat. U. S. N°. 5.258.233, Pat. U. S. N°. 5.650.469, Pat. U. S. N°. 5.021.515, Publicação Ped. Pat. U.S. N°. 2006/0148957, e Publicação Ped. Pat. U.S. N°. 2006/0180790, incorporadas aqui como referência em sua totalidade, são removedores de AA e podem conferir uma cor amarela aos polímeros de poliéster quando incorporados no polímero de poliéster e expostos a temperaturas do processamento do polímero de poliéster em fusão. Esse um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poliamida podem ser descritos aqui simplesmente como "removedores de AA de poliamida".

O termo "removedor de AA de poliamida" é usado aqui

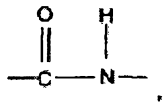
geralmente, e inclui aqueles que são homopolímeros, copolímeros e terpolímeros, e podem ser preparados através da reação de um monômero funcionalizado de ácido carboxílico (por exemplo, um composto de ácido carboxílico) com um monômero funcionalizado com amina (por exemplo, um composto de diamina), ou através de qualquer outro método conhecido, tal como, através de lactamas, usando aminoácidos, ou cloretos ácidos reagidos com diamina, para formar um polímero compreendendo predominantemente ligações de amida entre os resíduos de monômero. A poliamida é tipicamente um polímero aleatório de modo que as unidades de monômero na cadeia do polímero são dispostas aleatoriamente em vez de dispostas em uma forma em bloco. "Removedor de AA de poliamida" como usado aqui também inclui poliamidas e oligômeros com peso molecular baixo, e pode compreender, por exemplo, um monômero de ácido dicarboxílico condensado ou terminado com dois monômeros de amina monofuncional. Similarmente, o termo "removedor de AA de poliamida" pode descrever também poliamidas com peso molecular baixo compreendendo um monômero de diamina condensado, ou terminado com dois monômeros de ácido carboxílico monofuncional.

Como usado aqui, o "monômero de ácido carboxílico" é tipicamente um monômero de ácido carboxílico, mas, também pode ser monômeros com outros graus de funcionalidade. Por exemplo, os monômeros de ácido carboxílico podem incluir, além de ou em vez de monômeros de ácido carboxílico, monômeros de ácido carboxílico monofuncional usados, por exemplo, para terminar o removedor de AA de poliamida, desse modo afetando as propriedades do removedor de AA de poliamida, tal como o peso molecular e dispersão na mistura de polímero. Monômeros funcionalizados com mais do que dois grupos de ácido carboxílico podem também ser condensados na poliamida.

Da mesma maneira, o "monômero de amina" é tipicamente um monômero de diamina, mas, pode ser também monômeros com outros graus

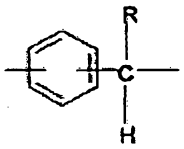
de funcionalidade. Por exemplo, o componente amina pode incluir, além de ou em vez de monômeros de diamina, monômeros de amina monofuncional usados, por exemplo, para terminar o removedor de AA de poliamina, desse modo afetando as propriedades do removedor de AA de poliamida, tal como o peso molecular e dispersão na mistura de polímero. Monômeros funcionalizados com mais do que dois grupos amina podem também ser condensados no removedor de AA de poliamida para conferir reticulação.

Em um aspecto, o removedor de AA de poliamina é um produto da reação contendo porções de amida, preferivelmente em uma quantidade de pelo menos 50%, ou pelo menos 70%, ou pelo menos 80% de ligações, representadas pela formula geral:



com base no número total de ligações de condensação entre os resíduos de monômero compreendendo 100 por cento. Em outro aspecto, pelo menos 80%, ou pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, ou pelo menos 98% das ligações entre diferentes resíduos de monômero no polímero de poliamida são ligações de amida, com base no número total de ligações compreendendo 100 por cento. O número de tais ligações de amida presentes no polímero pode estar na faixa de, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 200, ou de cerca de 50 a cerca de 150.

Em outro aspecto, o removedor de AA de poliamida contém grupos metilenos ativos, tal como podem ser encontrados quando um grupo metileno é estabilizado por ressonância através de um átomo de carbono adjacente do tipo sp^2. Grupos metileno ativos incluem, por exemplo, hidrogênios do grupo alílico e hidrogênios do grupo benzílico, incluindo aqueles presentes na estrutura seguinte ligados ao carbono ilustrado em negrito:



em que R é um hidrogênio ou um grupo alquila. A posição benzílica é desse modo um carbono diretamente fixado a um anel arila. Este carbono é especialmente reativo devido à estabilização por ressonância de um radical benzílico ou cátion através do carbono adjacente sp^2 no anel arila. O anel arila pode ser, por exemplo, um anel fenila ou outro anel aromático policíclico tal como naftila. Preferivelmente, pelo menos 50% dos resíduos de amina contém um grupo metileno ativo, tal como um grupo alílico, um hidrogênio oxialquileno, ou mais preferivelmente pelo menos 50% dos resíduos de amina contém um grupo hidrogênio benzílico.

Em ainda outro aspecto, os removedores de AA de poliamidas compreendem resíduos de ácido adípico e m-xilileno diamina. Em um aspecto, os removedores de AA de poliamidas de acordo com a invenção podem compreender resíduos de ácido adípico em quantidades, por exemplo, de pelo menos cerca de 50% em mol, ou pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 70% em mol, ou pelo menos 80% em mol, ou até cerca de 85% em mol, ou até 90% em mol, ou até 95% em mol, ou até 98% em mol, ou até 100% em mol, com base no total de resíduos de ácido carboxílico na poliamida somando 100 moles.

Em outro aspecto, os removedores de AA de poliamida compreendem resíduos de m-xilileno diamina em quantidades, por exemplo, de pelo menos cerca de 50% em mol, ou pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 70% em mol, ou pelo menos 80% em mol, até cerca de 85% em mol, ou até 90% em mol, ou até 95% em mol, ou até 98% em mol, ou até 100% em mol, em cada caso com base no total de resíduos de amina na poliamida compreendendo 100% em mol, com o restante de resíduos de amina compreendendo resíduos de uma ou mais outras aminas, tal como p-

xililenodiamina.

Em ainda outro aspecto, os removedores de AA de poliamida incluem um copolímero compreendendo de cerca de 80 a 100 porcento em mol de resíduos de ácido adípico e de cerca de 80 a 100 porcento em mol de resíduos de m-xililenodiamina, com base na quantidade total de resíduos de ácido carboxílico e da quantidade total de resíduos de amina na poliamida cada compreendendo 100 porcento em mol. Em ainda outro aspecto, os removedores de AA de poliamidas compreendem de cerca de 95 a 100 porcento em mol de resíduos de ácido adípico e de cerca de 90 a 100 porcento em mol de resíduos de m-xililenodiamina, com base na quantidade total de resíduos de ácido carboxílico e na quantidade total de resíduos de amina no removedor de AA de poliamida cada compreendendo 100 porcento em mol. Em outro aspecto, o removedor de AA de poliamidas pode compreender unidades de repetição de poli(m-xilileno adipamida) em uma quantidade de pelo menos 60 porcento em mol, ou pelo menos 75% em mol, ou pelo menos 80% em mol, ou pelo menos 85% em mol, ou pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 95% em mol, ou pelo menos 96% em mol, em cada caso com base no total de moles de unidades de ácido/amina na poliamida compreendendo 100 porcento em mol.

Além de resíduos de ácido adípico, os resíduos de ácido carboxílico dos removedores de AA de poliamida podem compreender, por exemplo, até 20 porcento em mol, ou até 10 porcento em mol, ou até 5 porcento em mol, ou até 2 porcento em mol, de um ou mais resíduos adicionais de ácido carboxílico tendo, por exemplo, de 2 a 20 átomos de carbono, por exemplo, um ou mais resíduos de ácido carboxílico alifático tendo de 7 a 12 átomos de carbono, tal como resíduos de ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecandióico, ácido dodecandióico, ou ácido 1,4-ciclo-hexanodicarboxílico. Em outros aspectos, os resíduos de ácido carboxílico podem compreender ácido isoftálico, ou

resíduos de ácido tereftálico.

Os resíduos de amina dos removedores de AA de poliamida podem incluir até 20 porcento em mol, ou até 10 porcento em mol, ou até 5 porcento em mol, de um ou mais resíduos adicionais de amina tendo de 2 a 16 átomos de carbono. Exemplos incluem p-xilileno diamina, 1,2-bisaminometilciclohexano, hexametileno diamina, e misturas dos mesmos.

Deve ser entendido que o monômero de amina usado para preparar os removedores de AA de poliamidas podem não ser 100% puros, e podem conter subprodutos da reação com o monômero de amina identificado sendo o monômero predominante. O mesmo pode ser dito para o monômero de ácido carboxílico.

Os removedores de AA de poliamidas da invenção podem compreender ainda ligações adicionais, por exemplo, imidas e amidinas.

Removedores de AA de poliamidas incluem, por exemplo,

(a) resíduos de ácido dicarboxílico de ácido adípico em uma quantidade de pelo menos 50% em mol, ou pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 70% em mol, ou pelo menos 80% em mol, até cerca de 85% em mol, ou até 90% em mol, ou até 95% em mol, ou até 98% em mol, ou até 100% em mol com o restante de resíduos de ácido dicarboxílico compreendendo resíduos de, por exemplo, ácido isoftálico ou ácido tereftálico até 5% em mol, ou até 40% em mol, ou até 30% em mol, ou até 20% em mol, ou até 10% em mol, ou até 5% em mol, e misturas dos mesmos, em cada caso com base no total de resíduos de ácido dicarboxílico na poliamida somando 100 moles, e

(b) um resíduo de diamina compreendendo resíduos de m-xilileno diamina em quantidades, por exemplo, de pelo menos cerca de 50% em mol, ou pelo menos 60% em mol, ou pelo menos 70% em mol, ou pelo menos 80% em mol, até cerca de 85% em mol, ou até 90% em mol, ou até 95% em mol, ou até 98% em mol, ou até 100% em mol com o restante de resíduos de diamina compreendendo resíduos de uma ou mais outras

diaminas, tal como resíduos de p-xililenodiamina ou hexametileno diamina em uma quantidade até 50% em mol, ou até 40% em mol, ou até 30% em mol, ou até 20% em mol, ou até 10% em mol, ou até 5% em mol, em cada caso com base no total de resíduos de diamina na poliamida compreendendo 100% em mol. Exemplos incluem, mas não estão limitados a: poli(m-xilileno adipamida) (que pode ser descrita aqui como "MXD6"), poli(m-xilileno adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametileno isoftalamida), poli((hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida), poli((hexametileno adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametileno adipamida-co-tereftalamida), poli(hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida), e similares, ou misturas dos mesmos. Poliamidas especialmente apropriadas incluem aquelas tendo resíduos com um hidrogênio benzílico, por exemplo, poliamidas tais como, poli(m-xilileno adipamida), poli(m-xilileno isoftalamida-co-tereftalamida), poli(m-xilileno adipamida-co-isoftalamida), e misturas dos mesmos.

O peso molecular médio numérico do removedor de AA de poliamida não é particularmente limitado. O peso molecular médio numérico (Mn) pode ser, por exemplo, pelo menos cerca de 1.000, até, por exemplo, cerca de 45.000. Alternativamente, o Mn do polímero de poliamida pode ser pelo menos 2,500, ou pelo menos 3.500, ou pelo menos 5000, ou até cerca de 7.000, ou até cerca de 12.000, ou até cerca de 25.000. Se desejado, poliamidas com peso molecular baixo podem ser usadas na faixa de cerca de 200, ou de 300, ou de 500, ou de 1.000 até cerca de 12.000, ou de 2.000 a 10.000, ou de 2,500 a 7.000. A limpidez óptica da mistura de polímero é importante, os requerentes acreditam que o uso de poliamidas com peso molecular baixo pode interferir menos com a transmissão de luz.

Os removedores de AA de poliamidas incluem aqueles descritos na Publicação Ped. Pat. U. S. N°. 2006/180790, incorporado aqui como referência em sua totalidade. Por exemplo, os removedores de AA de poliamidas podem compreender ácido adípico condensado com duas aminas

monofuncionais ou difuncionais, por exemplo, tendo um hidrogênio benzílico, tal como de uma benzil amina. Os monômeros podem ser o mesmo ou diferentes. Alternativamente, as poliamidas com peso molecular baixo podem compreender m-xililenodiamina condensada com dois monômeros monofuncionais ou difuncionais tal como ácidos carboxílicos (por exemplo, fórmico, acético, propiônico, butírico, ácido valérico, benzóico) ou um cloreto ácido. Os monômeros podem ser o mesmo ou diferentes. O peso molecular de tais moléculas dependerá em parte se os monômeros são monofuncionais ou difuncionais, isto é, se os monômeros incluem grupos de ligação para ainda reagir com monômeros adicionais.

Em um aspecto da invenção, a composição de polímero de poliéster pode ser destituída de uma poliamida que é efetiva para remover o AA adicionado durante a polimerização da fase de massa fundida antes da solidificação, ou que é adicionada em qualquer ponto antes de colocar o polímero de poliéster em um recipiente de expedição, ou que é adicionada em qualquer ponto antes de refundir a composição para formar um artigo, e em outro aspecto, a composição de poliéster é destituída de qualquer polímero adicionado durante a fase de massa fundida antes da solidificação que é efetivo para remover AA.

O produto da fase de massa fundida 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, grânulos com forma cilíndrica, grânulos convencionais, pastilhas, e qualquer outra forma, mas partículas são distinguidas de uma folha, filme, pré-formas, fios ou fibras.

O peso médio numérico (não deve ser confundido com peso molecular médio numérico) das partículas não é particularmente limitado. Por exemplo, as partículas podem ter um peso médio numérico de pelo menos

0,10 g por 100 partículas, ou mais do que 1,0 g por 100 partículas, e até cerca de 100 g por 100 partículas.

O método para solidificar o polímero de poliéster do processo da fase de massa fundida não é limitado. Por exemplo, o polímero de poliéster em fusão da fase de massa fundida 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 motriz para conduzir o polímero de poliéster em fusão através do 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 mais no bocal da extrusora. Uma vez que esteja no molde, o polímero de poliéster pode ser estirado em cordões, contatado com um fluido resfriado, e cortado em grânulos, ou o polímero pode ser granulado na cabeça do molde, opcionalmente submerso. A massa fundida do polímero de poliéster é opcionalmente filtrada para remover particulados acima de um tamanho designado antes de ser cortado. Qualquer granulação quente convencional ou método de cortar em cubos e aparelhos podem ser usados, incluindo, mas não limitado à corte em cubos, granulação dos fios e granulação de fios (transporte forçado), formadores de pastilhas, granuladores com anel de água, granuladores com face quente, granuladores submersos e granuladores centrifugados.

O método e aparelhos usados para cristalizar o polímero de poliéster não são limitados, e incluem cristalização térmica em um gás ou líquido. A cristalização pode ocorrer em um vaso mecanicamente agitado; um leito fluidizado; um leito agitado pelo movimento de fluido; um vaso não agitado ou tubo; cristalizado em um meio líquido acima da 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 da sua T_g (a partir do vidro), ou ele pode ser alimentado para um cristalizador com a temperatura do polímero acima da sua T_g. Por exemplo, o polímero em fusão do reator de polimerização da fase de massa fundida pode ser alimentado através de uma placa de molde e cortado submerso, e em seguida imediatamente alimentado para um reator de cristalização térmica submerso onde o polímero é cristalizado embaixo d'água. Alternativamente, o polímero em fusão pode ser cortado, deixado para resfriar até abaixo da sua T_g, e em seguida ser 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 da sua T_g, ser 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 de massa fundida caia abaixo da T_g antes que o polímero seja ambos, cortado e cristalizado para pelo menos 20% graus 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 a 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 da 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, preferivelmente sem a aplicação externa de um meio de aquecimento ou meios de pressurização. Esta técnica é também conhecida como cristalização por calor latente, e o processo está comercialmente disponível no Brookman Kreyenborg GmbH.

O grau de cristalinidade é opcionalmente pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, ou pelo menos 40%. Em um processo de esterificação direta, os produtos da fase de massa fundida são preferivelmente preparados através da adição de um catalisador para a policondensação na fase de massa fundida consistindo somente de composto (s) contendo titânio. Desse modo, os polímeros de poliéster fabricados na fase de massa fundida tendo uma taxa baixa ou aceitável de geração de acetaldeído podem ser isolados e providos para um conversor sem a necessidade de aumentar seu peso molecular no estado sólido. Através da fabricação de um produto com uma lt.V. elevada na fase de massa fundida, a etapa de tratamento no estado sólido pode ser completamente evitada. O tratamento no estado sólido é comumente usado para aumentar o peso molecular (e a lt.V.) dos grânulos no estado sólido, comumente por pelo menos 0,05 unidades de lt.V., e mais tipicamente de 0,1 a 0,5 unidades de lt.V.

Para uma aplicação que exige AA livre muito baixo (por exemplo, menos do que cerca de 3 ppm), as partículas de polímero de poliéster produzidas usando somente o processo da fase de massa fundida da invenção podem exigir a remoção de excesso de AA livre. Em um aspecto, as partículas de polímero de poliéster tendo um nível muito baixo de AA livre (por exemplo, menos do que 3 ppm) são obtidas através de uma eliminação na policondensação após a fase de massa fundida de acetaldeído residual. Desse

modo, uma vez que as partículas são obtidas a partir do processo da fase de massa fundida, o acetaldeído residual presente nas partículas é reduzido por meios convencionais ou através de um meio como descrito abaixo. A quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzida através de técnicas outras que não processos de polimerização no estado sólido que são caros e resultam em um aumento significante no peso molecular. Desejavelmente, o acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido no estado sólido para um nível de cerca de 10 ppm ou menos, ou 8 ppm ou menos, ou 6 ppm ou menos, ou 4 ppm ou menos sem aumentar a It.V. das partículas em mais do que 0,03 dL/g. Neste aspecto, as partículas não são re-fundidas e desvolatizadas a fim de reduzir o seu nível de acetaldeído, nem são submetidas as técnicas de polimerização no estado sólido que resultam em um aumento na It.V. das partículas maior do que cerca de 0,03 dL/g. Em ainda outro aspecto, o nível de acetaldeído residual nas partículas sólidas é reduzido para um nível de cerca de 5 ppm ou menos. Em ainda outro aspecto, 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, preferivelmente, outras que não técnicas de polimerização no estado sólido ou outra que não re-fundição/desvolatização ou outra que não a adição de uma poliamida, ou a adição de um removedor de AA polimérico ou outra substância que liga o AA. Desse modo, a composição de polímero de poliéster pode ter um teor de AA de 10 ppm sem a aplicação de técnicas de polimerização no estado sólido, e antes da re-fusão, e sem a adição de uma poliamida, ou um removedor de AA polimérico, ou outra substância que liga o AA, ou sem qualquer dos precedentes. Por exemplo, o procedimento á vácuo descrito como parte da preparação da amostra para o teste de taxa de geração de AA seria apropriado; 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 como descrito em US2006/0047103, incorporada aqui como referência em sua totalidade. 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 (0,04 Nm^3/min) 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 da temperatura ambiente a 180° C, mas preferivelmente da temperatura ambiente a cerca de 70° C, ou até 50° C, ou até 40° C, ou cerca da temperatura ambiente. A temperatura do gás saindo do vaso de extração irá aproximar-se da temperatura dos grânulos introduzidos dentro do vaso. Portanto, se as partículas são introduzidas a 100° C, a temperatura de saída do gás será de cerca de 100° C +/- 20° C. A temperatura do gás saindo do vaso não deveria exceder a temperatura em que o peso molecular das partículas é aumentado no estado sólido por mais do que 0,03 dL/g. O tempo de residência das partículas depende do nível de partida de AA residual, da temperatura do gás e da relação de massa/gás com as partículas, mas em geral, o tempo de residência está na faixa de 0,5 hora a 30 horas. A composição de gás pode incluir, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, ou ar ambiente. Se uma perda considerável de IV ocorre e/ou a cor das

partículas de polímero de poliéster pioram significantemente quando da extração com ar em uma dada temperatura, o uso de nitrogênio ou outro gás inerte comò a composição de gás pode ser preferível. Em outro aspecto, ar pode ser usado em uma temperatura de extração inferior. O gás não precisa ser seco, já que a função do gás não secar os grânulos, mas extrair AA residual dos grânulos. Se desejado, entretanto, o gás pode ser seco.

A temperatura do secador, fluxo de gás, tipo de dessecativo e tempo de residência irão impactar a eficácia da extração de AA na secadora alimentando a extrusora. Enquanto a extração de acetaldeído com gás pode também ocorrer na secadora alimentando a extrusora para fabricar um artigo, é preferido alimentar a secadora com partículas de polímero já tendo 3 ppm ou menos de acetaldeído residual a fim de reduzir o fluxo de gás usado na secadora e/ou melhorar a qualidade dos artigos fabricados a partir da extrusora. Além disso, em um processo de extração de AA, não é exigido gás seco para extrair o AA das partículas, enquanto que em um processo de secagem, uma corrente de ar seco é circulada através das partículas principalmente para reduzir a umidade em ou nas partículas com a vantagem subseqüente de também remover AA. Conseqüentemente, em um processo de extração de AA, gás ambiente pode ser e é preferivelmente usado como meio de extração.

Consequentemente, em um aspecto, as partículas da invenção tendo uma It.V. de pelo menos 0,69 dL/g e um grau de cristalinidade dentro uma faixa de, por exemplo, cerca de 20% a cerca de 55% e tendo um nível de acetaldeído residual de, por exemplo, pelo menos cerca de 3 ppm, ou maior do que 10 ppm, ou maior do que 20 ppm, ou maior do que 30 ppm, ou maior do que 40 ppm são alimentadas para um vaso, preferivelmente através da extremidade superior de um vaso, como partículas quentes (por exemplo, cerca de 100° C a cerca de 180° C) para aumentar a eficiência de extração de AA. As partículas quentes formam um leito de grânulos fluindo por gravidade

em direção a extremidade mais baixa do vaso enquanto um fluxo contra-corrente de gás tal como ar ambiente ou nitrogênio é circulado através do leito, o referido gás introduzido dentro do vaso a uma temperatura na faixa de cerca das condições ambientes a 70° C, ou de cerca da temperatura ambiente a 40° C, para por meio disso reduzir o nível de AA residual em e/ou nas partículas introduzidas dentro do vaso. As partículas são retiradas do vaso dentro de cerca de 0,5 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 (0-34,5 kPa man.), ou pressão ambiente.

O nível de acetaldeído residual presente nas partículas extraídas, isto é, nas partículas saindo do processo de extração, é, por exemplo, cerca de 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 para o vaso de extração depois de serem obtidas na policondensação da fase de massa fundida é geralmente cerca de 3 ppm ou mais, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 25 ppm, ou pelo menos 30 ppm, ou pelo menos 40 ppm. Em outro aspecto, a diferença nos níveis de acetaldeído livre dos grânulos entrando no vaso de extração e aquelas saindo do vaso é, por exemplo, pelo menos cerca de 5 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 20 ppm ou mais, ou pelo menos 30 ppm ou mais.

O gás pode ser introduzido dentro do vaso por qualquer meio convencional, tal como um soprador, ventiladores, bombas, e similares. 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 diminuir 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 ¼ inferior da altura do leito. O gás flui através de pelo menos uma porção do leito de partículas, preferivelmente através de pelo menos 50% do volume do leito, mais preferivelmente através de pelo menos 75% do volume do leito de partícula. O gás apropriado para uso na invenção, pode ser, por exemplo, 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, tal como em um pré-aquecedor ou estator sólido, porque o nitrogênio é inerte as reações oxidativas, resultando na descoloração do grânulo, que de outra maneira ocorreria entre muitos polímeros de poliéster e o oxigênio em ar ambiente. Entretanto, mantendo a temperatura do processo baixa de maneira que o gás saindo do vaso não exceda 190° C, a descoloração das partículas é minimizada. Em um aspecto, 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 outro aspecto, o gás contém oxigênio em uma quantidade de 17,5% de volume ou mais. Em outro aspecto, 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 preferido. Em ainda outro aspecto, ar ambiente é alimentado através da entrada de gás. Embora o gás possa ser seco se desejado, não é necessário secar o gás desde que o objetivo é remover acetaldeído das partículas.

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 uma entrada para as partículas de polímero de poliéster, uma saída para o gás, e uma saída para as partículas acabadas. O vaso é preferivelmente isolado para reter calor. A entrada de gás e saída das partículas acabadas 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 ½ ou mais desejavelmente a cerca de ¼ inferior 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 contracorrente em direção ao fluxo de partículas. As partículas acumuladas dentro do vaso para formar um leito de partículas, e as partículas que descem lentamente o comprimento do vaso por gravidade para a saída da partícula acabada no fundo do vaso. A altura do leito não é limitada, mas é preferivelmente a uma altura substancialmente constante em um processo contínuo e está pelo menos a 75% da altura do vaso contendo as partículas dentro da zona de extração. O vaso preferivelmente tem uma relação de aspecto L/D de pelo menos cerca de 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6. Embora o processo possa ser conduzido no modo batelada ou semi-batelada no qual as partículas não fluiriam e a corrente de gás pode ser passada através do leito de partículas em qualquer direção, o processo é preferivelmente contínuo no qual uma corrente de partículas flui continuamente a partir da entrada de partícula para a saída de partícula acabada quando as partículas são alimentadas para o vaso.

Uma vazão apropriada de gás introduzida dentro do vaso e passando através de pelo menos uma porção do leito de partícula é uma que seja suficiente para diminuir a quantidade de acetaldeído residual nas

partículas saindo do vaso quando comparada com aquelas introduzidas dentro do vaso. Por exemplo, para cada uma (1) libra (453,59 g) de partículas carregadas para o vaso por hora, taxas apropriadas de fluxo de gás introduzidas dentro do vaso são de pelo menos 0,0001 pé cúbico padrão por minuto (SCFM) ($2,8x10^{-6}$ Nm^3/min), ou pelo menos 0,001 SCFM ($2,8x10^{-5}$ Nm^3/min), ou pelo menos 0,005 SCFM (0,0001 Nm^3/min). Vazões altas são também apropriadas, mas não necessárias, e a vazão de gás deveria ser mantida suficientemente baixa para evitar consumo de energia desnecessário pelas bombas de gás, ventiladores, ou sopradores. Além do mais, não é desejado que se resfriem as partículas indevidamente ou que se seque as partículas porque a realização de um ou ambos destes objetivos tipicamente exige o uso de vazões de gás altas.

Além disso, se um resfriamento significante ocorreu, a taxa de extração de AA pode ficar mais lenta, isto é, mais tempo pode ser exigido em temperaturas inferiores para alcançar o mesmo nível de AA residual nas partículas acabadas. A vazão de gás é preferivelmente não superior a cerca de 0,15 SCFM (0,04 Nm^3/min), ou não superior a 0,10 SCFM (0,003 Nm^3/min), ou não superior a 0,05 SCFM (0,0001 Nm^3/min), ou mesmo não superior a 0,01 SCFM (0,0003 Nm^3/min) para cada uma (1) libra (453,59 g) de partículas carregadas por hora.

Condições de processo ideais para minimizar reações de oxidação, descoloração, manter a It.V. 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 cerca de 150° C a cerca de 170° C dentro de um vaso cilíndrico vertical com uma vazão de gás na faixa de cerca de 0,002 SCFM ($5,6x10^{-5}$ Nm^3/min) a cerca de 0,009 SCFM (0,00025 Nm^3/min) por 1 lb/h (0,45 kg/h) de PET. O tamanho do vaso é tal que o tempo de residência dos grânulos está na média de cerca de 10 a cerca de 24 horas.

Utilizando o processo da presente invenção, polímeros com uma It.V. apropriadamente alta podem ser obtidos em tempos relativamente curtos do processo total ou em tempos similares de processo, mas com temperaturas mais suaves, e produzem o produto poliéster, por exemplo, na forma de grânulos, que não somente não exigem o custo e tempo de processo aumentado do tratamento no estado sólido, mas também contém menos AA e geram menos AA durante o processamento futuro. Se ainda polímeros com uma It.V. mais alta são desejados, o peso molecular pode ser aumentado ainda através do tratamento no estado sólido. Embora esta etapa adicional do processo não envolva tempo extra e custos, isto é parcialmente compensado pela redução no tempo total de polimerização na fase de massa fundida. Além disso, o tratamento no estado sólido reduzirá ainda o teor de AA.

Além do que, certos agentes que colorem o polímero podem ser adicionados à massa fundida. Em um aspecto, um tonalizador azulante é adicionado à massa fundida a fim de reduzir o b* do produto da fase de massa fundida 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 orgânicos azul e vermelho) tais como aqueles tonalizadores descritos na Pat. U.S. N^{os}. 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 brutos de poliéster, (por exemplo etileno glicol).

A quantidade total de componentes tonalizadores adicionados depende da quantidade de cor inerente amarela no poliéster de base e da eficácia do tonalizador. Geralmente, uma concentração de até cerca de 15

ppm de componentes tonalizadores orgânicos combinados e uma concentração mínima de cerca de 0,5 ppm é usada. A quantidade total de aditivo azulante tipicamente está na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 10 ppm.

Os tonalizadores podem ser adicionados para a zona de esterificação ou para a zona de policondensação. Em um aspecto, os tonalizadores são adicionados para a zona de esterificação ou para os estágios iniciais da zona de policondensação, tal como para um reator de pré-polimerização. Este é especialmente o caso se os tonalizadores estão em suspensão no etileno glicol, e se as pressões diminuem com a progressão através da zona de policondensação.

Os polímeros de poliéster da invenção e pré-formas de garrafas fabricadas a partir destes polímeros podem conter um aditivo de re-aquecimento desse modo tendo uma taxa melhorada de re-aquecimento, expressa como Temperatura de Melhoramento de Re-aquecimento (RIT) da pré-forma de garrafa de 566,99 gramas, relativa a uma amostra de controle sem aditivo de re-aquecimento. Desse modo, em vários aspectos, a temperatura de melhoramento de re-aquecimento (RIT) da pré-forma de garrafa de 566,99 gramas dos polímeros de poliéster de acordo com a invenção reivindicada contendo aditivos de re-aquecimento, pode ser de cerca de 0,1° C a cerca de 11° C, ou de 1° C a 11° C.

O aditivo de re-aquecimento usado no polímero de poliéster dependerá da aplicação em particular, da redução desejada no tempo de re-aquecimento, e do nível de tolerância na redução de a* e b* distante de zero junto com o movimento dos valores de brilho L* distante de 100. A quantidade máxima de agente de re-aquecimento pode ser limitada por uma ou mais das taxas de re-aquecimento desejadas, ou manutenção em L*, a*, b* e outras propriedades da cor, que podem variar entre aplicações ou exigências do cliente. O impacto de um aditivo de re-aquecimento na cor do polímero de poliéster pode ser julgado usando uma escala de cor de tri-estímulo, tal como

a escala CIE L* a* b*. As faixas de valor de L* de 0 a 100 e mede escuro para claro. O valor a* mede vermelho para verde com os valores positivos sendo vermelho e valores negativos verde. O valor b* mede amarelo para azul com amarelo tendo valores positivos e azul valores negativos.

A teoria e prática de medição da cor são discutidas em maiores detalhes em *Principles of Color Technology*, pág. 25-66 por Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, New York (1981), incorporado aqui como referência.

Os valores L* para os polímeros de poliéster como medidos em pré-formas de garrafas de 566,99 gramas deveriam geralmente ser maiores do que 60, mais preferivelmente pelo menos 65, e ainda mais preferivelmente pelo menos 70. Especificar um brilho L* em particular não implica que a pré-forma tendo uma espessura em particular na parede lateral da seção transversal é realmente usada, mas somente que no caso em que o L* é medido, o polímero de poliéster realmente usado é, para propósitos de teste e avaliação do L* do polímero de poliéster, moldado por injeção para fabricar uma pré-forma tendo uma espessura de 0,39 centímetros.

A cor de um polímero de poliéster desejável, como medida em pré-formas de garrafas de 566,99 gramas tendo uma espessura nominal na parede lateral da seção transversal de 0,39 centímetros, é geralmente indicada por um valor coordenado de a* preferivelmente na faixa de cerca de menos 2,0 a cerca de mais 0,5 ou de cerca de menos 2,0 a cerca de mais 0,1. Com relação ao valor coordenado de b*, é geralmente desejado fabricar uma pré-forma de garrafa tendo um valor b* coordenado na faixa de menos 3,0, ou de menos 1,5, para um valor positivo menor do que mais 5,0, para um valor positivo menor do que mais 4,0, ou menor do que 3,8, ou menor do que 2,6.

Em ainda outro aspecto da invenção, é provido uma garrafa de bebida fabricada a partir de uma pré-forma compreendendo o polímero de poliéster da invenção, em que a pré-forma tem uma RIT de 5° C ou mais, e

um valor L* de 60 ou mais.

Em vários aspectos, são providos polímeros de poliéster, se na forma de uma massa fundida, grânulos, folhas, pré-formas e/ou garrafas, que compreendem um aditivo para re-aquecimento, e em que as pré-formas formadas a partir dos polímeros de poliéster tem um valor L* na pré-forma de 70 ou mais, ou 79 ou mais, ou ainda 80 ou mais, e uma RIT de 10° C, ou pelo menos 5° C, ou pelo menos 3° C.

Aditivos para re-aquecimento nos polímeros de poliéster da invenção, incluem, por exemplo, 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 na Patente U.S. 6.197.851 que é incorporada aqui como referência. Em outro aspecto da invenção, partículas de nitrido de titânio podem ser adicionadas como um aditivo para o re-aquecimento em qualquer ponto durante a polimerização dos polímeros de PET, ou mais tarde, incluindo para a zona de esterificação, para a zona de policondensação compreendida da zona de pré-polímero e a zona de acabamento para, ou antes, da zona de granulação, e em qualquer ponto entre ou dentre estas zonas. As partículas de nitrido de titânio podem ser adicionadas também para os grânulos tratados no estado sólido já que eles estão saindo do reator de tratamento no estado sólido. Além disso, as partículas de nitrido de titânio podem ser adicionadas para os grânulos de PET em combinação com outras alimentações para a máquina de moldagem por injeção, ou podem ser alimentadas separadamente para a máquina de moldagem por injeção. Para esclarecimento, as partículas podem ser adicionadas na fase de massa fundida ou para uma máquina de moldagem por injeção sem solidificar e isolar a composição de poliéster em grânulos. Desse modo, as partículas podem ser adicionadas também em um processo de moldagem em fusão em qualquer ponto no processo para fabricar as pré-

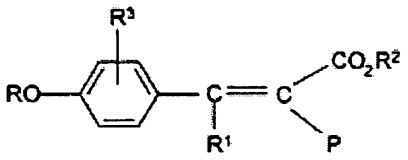
formas. Em cada exemplo em um ponto de adição, as partículas podem ser adicionadas como um pó puro, ou em um líquido, ou um concentrado de polímero e podem ser adicionadas para o PET virgem ou reciclado, ou adicionadas como um concentrado de polímero usando PET virgem ou reciclado como o veículo do polímero de PET.

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.

Os aditivos para re-aquecimento específico, assim como outros aditivos (por exemplo, polímeros tais como policarbonato e PCR), incorporados no polímero de poliéster de base da invenção podem ter uma forte influência na cor dos polímeros de poliéster e produtos formados a partir destes polímeros de poliéster da invenção. Para corrigir esta mudança de cor, um ajuste na quantidade de colorante (s) (também chamados tonalizadores aqui) pode ser exigido para produzir polímeros de poliéster e produtos correspondentes que alcancem as exigências de aplicação de uso final.

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

As composições da presente invenção opcionalmente podem adicionalmente conter um ou mais compostos de absorção de UV do tipo dos descritos em Us 4.617.374 e incorporada como referência aqui em sua totalidade. 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 de poliéster. Os compostos de absorção de UV preferivelmente provêem menos do que cerca de 20%, ou menos do que cerca de 10%, de transmissão de luz UV tendo um comprimento de onda de 370 nm através da parede da garrafa de 12 mils (305 mícrons) de espessura. Compostos de absorção de UV reativos quimicamente apropriados incluem compostos metina substituídos da formula



em que:

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

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

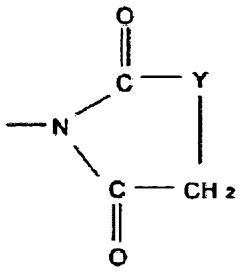
R^2 é qualquer radical que não interfira com a condensação com o poliéster, tal como hidrogênio, alquila, alquila substituída, alila, cicloalquila

ou arila;

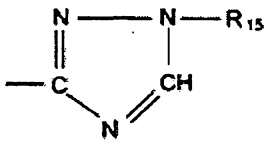
R^3 é hidrogênio ou de 1-3 substituintes selecionados dentre alquila, alquila substituída, alcóxi, alcóxi substituído e halogeneto, e

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

Os compostos metina preferidos são aqueles da formula acima em que: R^2 é hidrogênio, alquila, aralquila, 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 dentre alquila, alcóxi, halogeneto, alcanoílamina, ou ciano; alquenila inferior reta ou ramificada; alquila reta ou ramificada e tal alquila substituída com de 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 alquilsulfamoíla; vinil-sulfonila; acrilamida; sulfamila; benzoilsulfonicimida; alquilsulfonamida; fenilsulfonamida; alquenilcarbonilamino; grupos da formula



onde Y é -NH-, -N-alquila, -O-, -S-, ou $-CH_2O-$; $-S-R_{14}$; $SO_2CH_2CH_2SR_{14}$; em que R_{14} é alquila, fenila, fenila substituída com halogeneto, alquila, alcóxi, alcanolamina, ou ciano, piridila, pirimidinila, benzoxazolila, benzimidazolila, benzotiazolila; ou grupos da formula

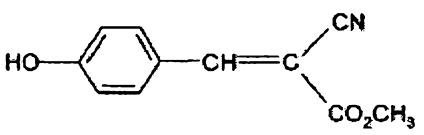


$-NHXR_{16}$, $-CONR_{15}R_{15}$, e $-SO_2NR_{15}R_{15}$;

em que R_{15} é selecionado dentre H, arila, alquila, e alquila substituída com halogeneto, fenóxi, arila, -CN, cicloalquila, alquilsulfonila, alquiltio, ou alcóxi; X é -CO-, -COO-, ou $-SO_2-$, e R_{16} é selecionado dentre alquila e alquila substituída com halogeneto, fenóxi, arila, ciano, cicloalquila, alquilsulfonila, alquiltio, e alcóxi; e quando X é -CO-, R_{16} pode ser também hidrogênio, amina, alquenila, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arila, ou furila; alcóxi; alcóxi substituído com ciano ou alcóxi; fenóxi; ou fenóxi substituído com de 1 a 3 substituintes selecionados dentre alquila, alcóxi, ou substituintes de halogeneto; e

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

Em todas as definições acima as porções alquila ou alifáticas divalentes ou porções dos vários grupos contém uma cadeia reta ou ramificada de 1-10 carbonos, preferivelmente de 1-6 carbonos. Compostos de absorção de UV preferidos incluem aqueles onde R e R^1 são hidrogênio, R^3 é hidrogênio ou alcóxi, R^2 é alquila ou uma alquila substituída, e P é ciano. Neste aspecto, uma classe preferida de alquila substituída é alquila substituída por hidróxi. A composição de poliéster mais preferida compreende cerca de 10 a cerca de 700 ppm do resíduo da reação do composto



Estes compostos, seus métodos de fabricação e incorporação

dentro de poliésteres são ainda descritos na Patente U.S. 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 de massa fundida preferivelmente têm uma taxa de geração de acetaldeído, quando processadas em um plastômetro para extrusão a 295° C por 5 minutos, de 20 ppm ou menos, ou 16 ppm ou menos, ou 12 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos, ou 8 ppm ou menos, ou 6 ppm ou menos. O processo da invenção não exige a fusão das partículas à 295° C por 5 minutos para fabricar artigos moldados. Como todas as outras condições de medição especificadas através desta descrição, estas condições de medição não são exigidas por ser parte da característica descrita ou propriedade do polímero ou condição operacional, e são especificadas somente como um modelo ou referência para determinar se um polímero possui ou não possui a característica, indiferente de se ou não o polímero é realmente fabricado ou processado sob as condições de medição descritas. As condições de 295° C por 5 minutos são aplicadas para CEAST ou plastômetros de extrusão Tinius Olsen, que tem cisalhamento relativamente baixo e não fundem o poliéster quase instantaneamente. Mini injetores tem mais cisalhamento, fundem o poliéster quase instantaneamente, e irão exigir condições mais suaves para produzir cerca do mesmo nível de

AA. Por exemplo, com a mesma amostra de poliéster, um mini injetor produz níveis superiores de geração de AA depois do processamento a 285° C por 5 minutos do que um plastômetro de extrusão CEAST produz depois do processamento a 295° C por 5 minutos.

Comparado com as partículas que têm sido fabricadas com um desativador de catalisador da etapa (b) omitidas, as partículas produzidas através deste processo preferivelmente tem uma redução na taxa de geração de AA de pelo menos cerca de 10% ou mais, ou pelo menos 20% ou mais, ou pelo menos 30% ou mais, ou pelo menos 40% ou mais, ou pelo menos 50% ou mais, ou pelo menos 60% ou mais. A redução na taxa de geração de AA é calculada subtraindo a taxa de geração de partículas com a etapa (b) da taxa de partículas com a etapa (b) omitida todo o resto sendo igual, dividindo aquela diferença da taxa com a etapa (b) omitida, e multiplicando por 100.

Em outro aspecto, o nível do nível de AA livre nos artigos, tal como em uma pré-forma (por exemplo, pré-forma de 566,99 g), é 11 ppm ou menos, ou 9 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 4 ppm. Com respeito a uma pré-forma de 566,99 g., pré-formas são moldadas com uma temperatura no tambor da máquina de moldagem por injeção de 275° C a 290° C, ou a cerca de 285° C e um tempo de residência na massa fundida de polímero de aproximadamente 2 minutos ou menos.

Unicamente com objetivos de testar as pré-formas, a máquina de moldagem por injeção é alinhada antes de coletar as pré-formas para teste, isto é, os primeiros 30 tiros são descartados para uma máquina com oito cavidades. Vinte pré-formas sucessivas são coletadas de um molde de cavidade única; isto é, a única cavidade das oito das pré-formas com o AA mais alto foram historicamente produzidas. Das 20 pré-formas, cinco são selecionadas aleatoriamente para ir em uma bolsa, mais cinco são selecionadas aleatoriamente para ir dentro de outra bolsa, e 10 são retidas para serem moídas no futuro e re-testadas, se necessário. A convenção é manter as

pré-formas no congelador até que sejam moídas; entretanto, isto não é essencial. Antes de serem moídas, as pré-formas são resfriadas em nitrogênio líquido. Todas as pré-formas são moídas de acordo com ASTM F2013-00. As cinco pré-formas da primeira bolsa são moídas criogenicamente, e duas amostras são retiradas para teste de AA residual ou livre. Depois de moídas, as amostras deveriam ser mantidas em um congelador até chegar a hora de testar AA livre. As cinco pré-formas da segunda bolsa são moídas criogenicamente, e duas amostras são retiradas para teste de AA residual ou livre. As amostras são testadas de acordo com ASTM F2013-00 e em ordem aleatória. Cada amostra é testada duas vezes.

Com a última adição de um composto de fósforo para a massa fundida de poliéster catalisada com um composto de titânio, é possível agora moldar partículas de polímero de poliéster em um artigo, tal como uma pré-forma tendo níveis baixos de AA livre e uma taxa de geração de AA baixa o suficiente para uso em aplicações de garrafas de água sem a necessidade de adicionar removedores de AA ou outros aditivos redutores de AA. Além disso, este tipo de partículas de polímero tendo ambos, níveis de AA livre baixos e taxas baixas de geração de AA sem a presença de um aditivo para diminuir o AA pode ser polimerizada para uma lt.V. elevada (pelo menos cerca de 0,69 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,74 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g, ou pelo menos 0,82 dL/g, ou pelo menos 0,84 de lt.V.) na fase de massa fundida sem a necessidade de polimerizar o polímero no estado sólido. Além disso, já que o tipo de partículas de poliéster tem uma taxa baixa o suficiente de geração de AA para uso em aplicações de garrafas de água sem a necessidade de adicionar removedores de AA e podem ser polimerizadas para uma lt.V. elevada, este tipo de partículas de poliéster sendo apropriado para aplicações de duplo uso: ela tem a taxa baixa de geração de AA exigida para algumas garrafas de água e a lt.V. elevada exigida para garrafas CDS;

consequentemente, um tipo de partícula de poliéster pode ser usado para ambas as aplicações. Embora o tratamento de extração de AA para diminuir o AA livre abaixo de 3 ppm antes de começar o processo de moldagem por injeção possa ser usado, este processo de extração de AA poderia não ser exigido para remover a quantidade de AA que seria exigida para PET catalisado com Sb com um composto de fósforo adicionado por último.

A necessidade para e extensão do processo de extração de AA depende da quantidade de AA residual presente nas partículas de polímero de poliéster depois da fabricação da fase de massa fundida e das especificações do cliente para AA residual nas partículas, que pode variar dependendo da aplicação. A quantidade de AA residual presente nas partículas de polímero de poliéster depois da fabricação da fase de massa fundida é desejavelmente reduzida, por exemplo, para um nível de cerca de 5 ppm ou menos, ou 4 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos, ou 2 ppm ou menos, ou 1 ppm ou menos.

Em ainda outro aspecto, o AA livre das partículas sólidas alimentadas para uma zona em fusão pode ser, por exemplo, cerca de 10 ppm ou menos, ou 7 ppm ou menos, ou 5 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos.

O AA livre pode ser medido nas partículas sólidas ou pré-formas.

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

O procedimento de teste para medir o nível de acetaldeído na amostra, se uma pré-forma, grânulo, pó, ou outra forma é o método de teste ASTM # F2o13-00. Amostras são moídas criogenicamente em um moinho

Wiley equipado com uma tela com rede de 1,0. O material final moído tem um tamanho de partícula menor do que 800 μm. Uma porção da amostra (0,20 g) é pesada dentro de um frasco de 20 ml com espaço no topo, selada e então aquecida a 150° C por sessenta minutos. Depois de aquecer, o gás acima da amostra selada do polímero de PET é injetado em uma coluna capilar GC. O acetaldeído livre é separado, e as ppm de acetaldeído livre presentes na amostra são então calculadas. A quantidade de acetaldeído calculada representa a quantidade de acetaldeído livre ou residual presente na amostra.

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 um histórico de fusão adicional já que devido estar fabricando uma pré-forma, os grânulos são fundidos em uma extrusora antes da moldagem por injeção. Através da extrusão em fusão ou moldagem por injeção, os precursores de AA na massa fundida de polímero têm a oportunidade de abrigar o acetaldeído.

A taxa de geração de acetaldeído pode ser medida nas partículas sólidas. Entretanto, com o propósito de medir a geração de acetaldeído livre, a amostra tem que passar por um segundo histórico de fusão a fim de determinar o nível de acetaldeído livre gerado. Se a amostra é uma partícula ou pó que não passou por uma etapa em fusão em adição a etapa de policondensação da fase de massa fundida anterior, a amostra é tratada primeiro de acordo com o procedimento de Preparação de Amostra descrito abaixo, depois do qual a amostra é submetida ao método de teste ASTM#F2013-00 para análise.

Preparação da Amostra: Com o propósito de medir a taxa de geração de acetaldeído, e se a amostra não passou por um histórico de fusão subseqüente a policondensação da fase de massa fundida, ela é preparada de acordo com este método antes de submeter a amostra ao teste ASTM#F2013-00. Amostras de pó de polímero (moído para passar por uma tela de 3 mm)

são aquecidas em um forno a 115° C a vácuo (25-30 in.Hg) com uma purga de nitrogênio 4 SCFH por pelo menos 48 horas. Embora a secagem durante a noite fosse suficiente para remoção da água, este tratamento prolongado no forno também serve para dessorver cerca de 1 ppm ou menos de AA residual presente no pó com IV alto depois da síntese somente da fase de massa fundida e antes do teste de geração de AA. Se os grânulos não tiverem sido extraídos anteriormente a maior parte de AA residual, (alvo: 1 ppm ou menos), é necessário dessorver o AA residual dos grânulos. Os grânulos foram moídos para passar por uma peneira de 2 mm antes da remoção de AA residual sob as condições descritas acima. Se a moagem não foi feita, levará muito mais tempo e/ou exigirá uma temperatura mais alta para dessorver o AA residual dos grânulos para cerca de 1 ppm ou menos, devido ao tamanho maior da partícula (via de difusão mais longa). Qualquer técnica de desvolatização de acetaldeído apropriada pode ser empregada nos grânulos para reduzir o nível de acetaldeído livre para abaixo de cerca de 1 ppm ou menos, incluindo passar gás inerte quente sobre os grânulos por um período de tempo suficiente para reduzir o nível de acetaldeído residual para nível desejado. Preferivelmente, a temperatura de desvolatização de acetaldeído não deveria exceder 165° C, ou mais preferivelmente, não exceder 160° C, ou ainda mais preferivelmente, não exceder 150° C. A amostra foi então embalada em um plastômetro de extrusão *a.k.a.* indexador de fusão, Tinius Olsen pré-aquecido usando uma haste de aço. O orifício do molde foi calibrado de acordo com o ASTM D 1238. Uma quantidade pequena de material foi purgada do fundo, que foi então tampado. O conjunto de haste de embolo foi colocado no topo do tambor. Um peso de 225 g foi colocado no topo da haste do embolo para segurar a haste embaixo dentro do tambor. O polímero foi mantido a 295° C por 5 minutos. O tampão do orifício foi então removido do fundo do tambor. Por meio de um peso grande e pressão do operador, o extrusado é empurrado para fora do tambor dentro de um banho

de água gelada. O extrusado é batido até ficar seco, selado em uma bolsa e colocado em um refrigerador até que o teste ASTM#F2013-00 seja realizado.

Alternativamente, um instrumento de Fluxo 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 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; entretanto, o instrumento Ceast 7027 é preferido porque as funções automatizadas deste instrumento reduzem a variabilidade do teste mantendo tempos de contato consistentes para o polímero dentro do tambor de extrusão. Este modelo de instrumento em particular incorpora o acondicionamento automatizado da resina no início do procedimento do teste. O instrumento é equipado com uma plataforma motorizada que irá empurrar o material para fora do tambor até que o embolo esteja na altura especificada acima do fundo do tambor. A plataforma irá então segurar a haste do embolo no lugar, permitindo que a resina se aqueça e gere acetaldeído. No final do tempo especificado, a plataforma extrusa o restante da resina para fora do tambor enquanto se movimenta em uma velocidade constante. Estas etapas eliminam a possibilidade de variabilidade nos resultados do acondicionamento do material durante a etapa final de extrusão. A variabilidade na carga do polímero é reduzida com o projeto do tambor, mas a carga de polímero não é automatizada.

Acetaldeído pode ser gerado da maneira acima com uma temperatura na faixa de 265° C a 305° C. Os resultados mais consistentes são

obtidos entre 275° C e 295° C. O tempo de duração que a resina é mantida dentro do tambor mostra bons resultados quando entre 2 e 15 minutos. A faixa de 5 a 10 minutos mostra a melhor 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 usada neste processo o tornando ideal para testes de amostras em laboratório.

Na invenção, é agora possível prover uma alimentação de partículas de polímero de poliéster fabricadas sem polimerização no estado sólido para uma etapa subseqüente de processamento em fusão (por exemplo, extrusão/moldagem por injeção) tendo ambas, acetaldeído residual baixo e uma taxa baixa de geração de acetaldeído. Vantajosamente, a produção da fase de massa fundida das partículas de poliéster não tem mais que ser controlada ou restrita a temperaturas de produção baixas para produzir partículas de polímero de poliéster tendo um nível baixo de acetaldeído residual (por exemplo, menos do que cerca de 13 ppm). Em vez disso, uma partícula de polímero de poliéster tendo um nível baixo de acetaldeído residual e uma geração baixa de acetaldeído pode agora ser obtida a partir da produção da fase de massa fundida do polímero de poliéster com uma produção ou taxa de produção aceitável. Através deste método, um processo resistente de produção na fase de massa fundida com amplas janelas de fabricação é possível em que à adição de um removedor de acetaldeído não é necessária ou desejável, que permite o uso de uma composição com catalisador de titânio convencional, e permite o melhoramento do polímero de poliéster com uma It.V. alta. Desativando o catalisador com titânio de forma

que a conversão de precursores de acetaldeído não ocorra na bomba de transferência subseqüente depois que o vácuo tenha sido liberado no processo de fabricação somente da fase de massa fundida e durante o processamento em fusão subseqüente, partículas tendo AA baixo apropriadas para fabricar pré-formas podem ser providas para uma maquina de moldagem por injeção.

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

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

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

Em um aspecto, são providas partículas de polímero de poliéster acabadas compreendendo:

uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g ou maior, ou 0,74 dL/g ou

maior, ou 0,76 dL/g ou maior, ou 0,80 dL/g ou maior, obtida na produção da polimerização da fase de massa fundida,

um grau de cristalinidade de pelo menos cerca de 20%, ou pelo menos 30%

um nível de acetaldeído residual de cerca de 10 ppm ou menos, 5 ppm ou menos, ou 3 ppm ou menos

átomos de titânio,

átomos de fósforo,

uma taxa de geração de acetaldeído menor do que cerca de 20 ppm, ou menor do que 18 ppm, ou menor do que 16 ppm, ou menor do que 14 ppm, ou menor do que 12 ppm, ou uma redução na taxa de geração de acetaldeído ou desempenho de AA de pelo menos cerca de 10%, ou pelo menos 20%, ou pelo menos 30%, ou pelo menos 40%, ou pelo menos 50%, ou pelo menos 60%, relativo a composição sem a adição de um desativador de catalisador,

falta de removedores de acetaldeído orgânico, e

que não tenham sido polimerizadas no estado sólido.

Estas partículas preferivelmente têm um b* de cerca de 5 ou menos, ou 3 ou menos e um L* de pelo menos cerca de 55, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, de 70 ou mais, ou 73 ou mais, ou 76 ou mais, ou 79 ou mais. Estas partículas preferivelmente não contêm removedores de AA.

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.

Artigos podem ser formados através do processamento em

fusão das partículas de poliéster através de qualquer técnica convencional conhecida pelos versados na técnica. Por exemplo, partículas de poliéster cristalizadas para um grau de cristalização de pelo menos 20%, são alimentadas 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 os artigos são conhecidos e incluem extrusão, moldagem a sopro por extrusão, moldagem em fusão, moldagem por injeção, um processo de moldagem em fusão, moldagem a sopro com estiramento (SBM), termoconformação, etc.

Exemplos de tipos de artigos modelados que podem ser formados a partir de produtos da fase de massa fundida 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 fabricadas com tereftalato de polietileno apropriadas para conter água ou bebidas carbonatadas, e garrafas para bebidas aquecidas apropriadas para conterem bebidas que são colocadas quentes dentro das garrafas são exemplos de tipos de garrafas que são fabricadas a partir do grânulo cristalizado da invenção. Exemplos de bandejas são aquelas que são dupla refratária e outras bandejas CPET.

Em outro aspecto da invenção, é provido um processo para fabricar artigos compreendendo:

(i) introduzir partículas de poliéster sólido, tendo:

uma lt.V. de pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,74 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g obtida na polimerização da fase de massa fundida,

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 titânio,

resíduos de um desativador de catalisador, preferivelmente contendo átomos de fósforo;

e falta de removedores de acetaldeído orgânico,

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

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

a referida composição de polímero em fusão formada no artigo tendo uma taxa de geração de acetaldeído menor do que cerca de 20 ppm, ou 18 ppm ou menos, ou 16 ppm ou menos, ou 14 ppm ou menos, ou 12 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos, (como medido fundindo uma porção das partículas de poliéster em um plastômetro de extrusão a 295° C por 5 minutos), ou tendo uma redução na taxa de geração de acetaldeído ou no desempenho de AA de pelo menos cerca de 20%, ou pelo menos 30%, ou pelo menos 40%, ou pelo menos 50%, ou pelo menos 60%, relativo a mesma composição sem a adição e um desativador de catalisador.

Neste aspecto, partículas de polímero de poliéster catalisadas com titânio produzidas na fase de massa fundida são fabricadas para uma It.V. alta e são providas como uma alimentação apropriada para a zona de processamento de massa fundida 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 de massa fundida. Neste caso, a geração de acetaldeído é medida na alimentação da partícula, usando a técnica de Preparação de Amostra descrita acima para conceder um histórico de fusão para as partículas. Neste aspecto, 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 de massa fundida. Além disso, o desativador de catalisador adicionado na fase de massa fundida pelo menos inibe parcialmente que os resíduos de catalisador de Ti no polímero convertam os precursores de acetaldeído em acetaldeído. Neste aspecto, as partículas alimentadas para a zona de processamento de massa fundida são preferivelmente não polimerizadas no estado sólido. As partículas de poliéster fabricadas pela síntese somente da fase de massa fundida têm uma superfície pequena para centrar a gradiente do peso molecular e sofrer uma perda menor de lt.V. 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 carbonatados ou garrafas de água são fabricadas a partir das partículas da invenção e a diferença da lt.V. entre a lt.V. das partículas e a lt.V. das pré-formas e/ou garrafas não é maior do que 0.04 dL/g, ou não maior do que 0,03 dL/g, ou não maior do que 0,02 dL/g.

Em outro aspecto, o artigo moldado preferivelmente não tem um removedor de acetaldeído orgânico. Em outro aspecto, ingredientes adicionados às partículas de poliéster sólido na etapa de processamento em fusão não incluem removedores de acetaldeído orgânico.

Em outro aspecto, é provido um processo para fabricar artigos compreendendo:

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

uma lt.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtida na polimerização da fase de massa fundida,

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 titânio, e

falta de removedores de acetaldeído orgânico,

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

(ii) formar um artigo compreendendo uma folha, fio, fibra, ou uma parte moldada a partir da composição de polímero em fusão em que o artigo, tal como uma pré-forma ou garrafa de 566,99 gramas, tenha menos do que ou igual a cerca de 10 ppm de acetaldeído, ou 8 ppm ou menos, ou 6 ppm ou menos, ou 4 ppm ou menos, de acetaldeído.

A quantidade de AA livre no artigo moldado pode ser medida pelo ASTM F2013-00. O artigo moldado é fabricado usando um ajuste de temperatura no tambor de 285° C e o tempo de residência da massa fundida de aproximadamente 2 minutos. Pré-formas podem ser fabricadas a partir das partículas desta invenção com uma variedade de temperaturas no tambor de moldagem por injeção e tempos de residência. Condições específicas de moldagem por injeção são dadas aqui somente para prover contexto para os valores numéricos especificados para pré-forma de AA e não para limitar a invenção a determinadas condições de moldagem por injeção. Alternativamente, pré-formas fabricadas a partir das partículas desta invenção tem uma redução de AA livre no desempenho de pelo menos 20% ou pelo menos 30% ou mais, ou pelo menos 40% ou mais, ou pelo menos 50% ou mais, ou pelo menos 60% ou mais relativo as pré-formas fabricadas a partir da composição sem a adição de um desativador de catalisador.

Neste aspecto, o nível de acetaldeído residual é medido no artigo, tal como uma pré-forma. Neste caso, um segundo histórico de aquecimento em fusão (a fabricação em fusão é contada como a primeira) não precisa ser concedida para a amostra da pré-forma já que as partículas foram fundidas na máquina de moldagem por injeção. A quantidade de acetaldeído residual presente nas partículas depois da secagem, mas antes da moldagem por injeção deveria ser subtraída do valor de acetaldeído residual obtido no

desempenho.

Na extrusora de processamento em fusão, outros componentes podem ser adicionados a extrusora para aumentar as propriedades de desempenho dos grânulos. Estes componentes podem ser adicionados puros ao material em bruto dos grânulos de poliéster ou em um veículo líquido ou podem ser adicionados ao material em bruto dos grânulos de poliéster como um concentrado de poliéster sólido contendo pelo menos cerca de 0,5% em peso do componente no polímero de poliéster deixado no material em bruto de poliéster. Os tipos de componentes apropriados incluem auxiliares para cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes de desencaixotamento, compostos, 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 cargas e similares podem ser incluídos. Todos estes aditivos e muitos outros e seu uso são bem conhecidos na técnica e não exigem uma discussão extensiva.

Como descrito acima, os desativadores de catalisador são adicionados por último no curso da policondensação ou depois, mas antes da solidificação. Em outro aspecto, enquanto o material em bruto de desativador de catalisador é adicionado por último no curso da policondensação ou depois, mas antes da solidificação, uma porção pode ser adicionada mais cedo no curso da policondensação. O impacto na taxa de produção de qualquer adição prematura de um desativador de catalisador precisa ser considerado; por esse motivo, somente porções pequenas, se algumas, deveriam ser adicionadas mais cedo. Além disso, quando a massa fundida de poliéster contém desativador de catalisador adicionado consideravelmente mais cedo no processo, a última adição de mais desativador de catalisador pode não ser tão efetiva para diminuir a taxa de geração de AA como a mesma quantidade adicionada por último. Isto pode ser mais de um problema à medida que a porcentagem total de desativador de catalisador adicionada antes da última

adição, como definido mais cedo, aumenta.

Além do aspecto aonde a quantidade total de desativador de catalisador é adicionada durante o processo da fase de massa fundida para fabricar o polímero de poliéster, em outro aspecto, a quantidade total de desativador de catalisador é adicionada para o polímero de poliéster em pelo menos duas porções, pelo menos uma no processo da fase de massa fundida para fabricar o polímero de poliéster e pelo menos uma outra em qualquer ponto depois que o polímero de poliéster é solidificado e antes que o artigo seja formado a partir do polímero de poliéster, tal como durante o processamento em fusão do polímero de poliéster para fabricar um artigo como feito convencionalmente em uma extrusora ou máquina de moldagem por injeção para fabricar um artigo. Em ainda um outro aspecto, a quantidade total de desativador de catalisador é adicionada depois da solidificação e antes de fabricar o artigo, por exemplo, durante o processamento em fusão do polímero de poliéster em uma pré-forma de garrafa através de moldagem por injeção.

A adição parcial ou total do desativador de catalisador depois da solidificação do processo de fabricação da fase de massa fundida pode ser efetuada ou realizando a composição em fusão do desativador de catalisador com as partículas de polímero de poliéster para formar um concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster contendo compostos de desativador de catalisador aleatoriamente dispersos, depois do que o concentrado é alimentado para a zona de processamento de massa fundida para fabricar um artigo junto com uma corrente de alimentação de partículas de poliéster; ou uma corrente de desativador de catalisador pode ser adicionada diretamente como uma corrente pura, ou em uma pasta fluida ou dispersão feita com um veículo líquido, junto com uma corrente de partículas de polímero de poliéster para a zona de processamento de massa fundida para fabricar os artigos. Conseqüentemente, em um aspecto partículas polímeros de poliéster sólidos

amorfos são produzidas a partir do processo da fase de massa fundida sem um catalisador adicionado por último, seguido pela mistura do desativador de catalisador com o polímero de poliéster através de uma extrusão para composição ou na porção da extrusora do processo de moldagem por injeção tal como aquele usado para secar a mistura sólida em fusão, líquido, ou ingredientes em fusão dentro de uma corrente de polímero de poliéster em uma extrusora, ou aquele usado para fabricar um artigo moldado por uma extrusora no processo de moldagem por injeção, ou misturando em qualquer outro dispositivo de misturação. Neste aspecto, as partículas de polímero de poliéster sólido produzidas no processo da fase de massa fundida sem um desativador de catalisador adicionado por último são opcionalmente produzidas com cristalinidade suficiente para sofrer uma extrusão sem envolver o parafuso, isto é, as partículas de poliéster não são amorfas, e por esse motivo não existe a necessidade de uma etapa de cristalização separada.

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

Este aspecto é particularmente útil se os grânulos são polimerizados no estado sólido. A incorporação do desativador de catalisador na fase de massa fundida pode em alguns casos diminuir a taxa do tratamento em estado sólido. Se o versado deseja polimerizar os grânulos de poliéster no estado sólido, é vantajoso adicionar o desativador de catalisador depois que os grânulos tenham passado pelo processo de polimerização no estado sólido.

Em um aspecto, as pré-formas de garrafas fabricadas a partir do polímero de poliéster obtido através do processo da invenção terão um L* de pelo menos cerca de 50, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70. Em outro aspecto, as pré-formas de garrafas fabricadas a partir do polímero de poliéster obtido através do processo da invenção terão um valor b* não maior do que cerca de 5,0, ou 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.

A quantidade de fósforo adicionada por último como desativador de catalisador relativa aos átomos de titânio usados neste processo não é limitada, mas considerações devem ser tomadas quanto à quantidade de metal de titânio e outros metais presentes na massa fundida. A relação de moles de fósforo para moles de titânio é desejavelmente pelo menos cerca de 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, ou pelo menos 2:1.

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

Experimental

Os valores de lt.V. descritos através desta descrição são ajustados adiante em unidades dL/g como calculado a partir da viscosidade inerente medida a 25° C em 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano

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

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

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

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

In = Logaritmo natural

t_s = Tempo de fluxo da amostra através do tubo capilar

t_o = Tempo de fluxo sem solvente através do tubo capilar

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

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

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

aonde η_{int} = Viscosidade intrínseca

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

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

A calibração de instrumentos envolve testes triplicados de um material de referência padrão e depois a aplicação de equações matemáticas apropriadas para produzir os valores de lh.V. "aceitos". Os três valores usados para calibração devem estar dentro de uma faixa de 0,010; se não, corrigir os

problemas e repetir o teste padrão até que três resultados consecutivos dentro desta faixa sejam obtidos.

Fator de calibração = Material de referência de lh.V. aceito / média de determinações triplicadas

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

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

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

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

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

aonde P_2 = A pressão no capilar P_2

P_1 = A pressão no capilar P_1

In = Logaritmo natural

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

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

lh.V. corrigida = lh.V. calculada x Fator de calibração

A cor L* ou b* pode ser medida em espécimes moídos até virar pó ou moldados em um disco ou moldados em uma pré-forma ou soprados em uma 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 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 satisfez 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. Alternativamente, valores de cor são medidos em polímeros de poliéster moídos até virar pó passando em uma peneira de 3 mm.

Para amostras em pó, as medições de cor foram realizadas 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 foi padronizado regularmente e o controle UV foi empregado e mantido em calibração seguindo as recomendações HunterLab. Uma placa opcional com abertura de vidro foi instalada na abertura de refletância para minimizar a contaminação da esfera. Pós foram colocados em uma célula que é cinza metálica, exceto a frente do vidro. 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 de laboratório (VWR International, West Chester, PA). A célula de vidro foi mantida nivelada contra a abertura de refletância e coberta com uma cobertura preta opaca. Uma única célula embalada foi avaliada e a célula foi removida e substituída para três medições repetidas para cada amostra. O valor relatado deveria ser a média das triplicatas.

Os espécimes de polímero de poliéster, que são moídos até virar pó, têm preferivelmente um grau mínimo de cristalinidade de, por exemplo, cerca de 15%. Consequentemente é esperado que se tome cuidado quando analisando garrafas a partir deste método porque as garrafas têm regiões de cristalinidade inferior. No caso em que não é possível separar o polímero cristalino do polímero amorfo o método de disco será mais apropriado para avaliar os valores de cor.

A cor é medida a partir de um polímero moldado em discos (3 cm de diâmetro com uma espessura na faixa de 66 a 68 mils), usando um MicroComposto/MicroInjetor da Daca. No caso dos discos, um especfotômetro HunterLabUltraScan é usado para medir o L*, a* e b* nos três discos empilhados juntos (em uma faixa de aproximadamente 198 a 204 mil de espessura). Uma série de três discos claros, 3 cm de diâmetro, cerca de 65 -68 mil de espessura é preparada a partir da amostra de polímero a ser analisada. A preparação do disco é feita extrusando cada amostra de polímero a uma temperatura de 278° C com um fluxo de nitrogênio de 1,4 SCFH (0,04 Nm^3/h) para a garganta de alimentação, e uma velocidade no parafuso de 120 rpm dentro de um tambor com micro-injetor a 283-285° C. O tambor deveria ser purgado com o material antes de tentar moldar qualquer disco. Os discos finais são preparados usando um injetor, pressão de 100 psig (689,5 kPa man.) para o êmbolo de injeção. O molde do disco é mantido em uma temperatura na faixa de 10 – 20 através da circulação de água resfriada. Um equipamento alternativo de extrusão pode ser usado provendo que as amostras sejam fundidas nestas temperaturas e extrusadas na taxa especificada. O espectrofotômetro HunterLabUltraScan é operado usando uma fonte de luz do iluminador D65 com um ângulo de observação de 10° C e geometria de integração de esfera. As medições de cor foram feitas no modo de transmissão total (TTRAN), em que ambas as luzes foram diretamente transmitidas através da amostra e a luz que é difusamente espalhada é medida. Três discos

foram empilhados juntos usando um suporte em frente da fonte de luz, com a área com uma área tendo a superfície maior colocada perpendicular à fonte de luz.

A cristalinidade do polímero foi determinada usando Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC). O peso da amostra para esta medição é 10±1 mg. Os espécimes submetidos às análises foram preferivelmente criogenicamente moídos. A primeira varredura de aquecimento foi realizada. A amostra foi aquecida de aproximadamente 25° C a 290° C com uma taxa de 20° C/minuto, e o valor absoluto da área das endotermas em fusão (uma ou mais) menos a área de quaisquer exotermas de cristalização é determinado. Esta área corresponde ao aquecimento da rede de massa fundida e é expressa em Joules. O aquecimento da massa fundida do PET 100% cristalino foi tomado como sendo 119 Joules/grama, então o percentual em peso de cristalinidade do grânulo é calculado como o aquecimento da rede de massa fundida dividido por 119, e depois multiplicado por 100. A menos que de outra forma especificado, o ponto inicial de fusão em cada caso foi determinado usando a mesma varredura DSC.

O percentual de cristalinidade foi calculado a partir de ambos de:

Ponto baixo do pico de fusão: T_{m1a}

Ponto alto do pico de fusão: T_{m1b}

Observe que em alguns casos, particularmente com baixa cristalinidade, a redisposição dos cristais pode ocorrer tão rapidamente no instrumento DSC que na verdade, o ponto inferior de fusão não pode ser detectado. O ponto inferior da fusão pode então ser visto aumentando a taxa de declive de temperatura do instrumento DSC e usando amostras menores. Um calorímetro Perkin-Elmer Pyres-1 foi usado para calorimetria com velocidade elevada. A massa de espécime é ajustada para ser inversamente

proporcional à taxa de varredura. Cerca de 1 mg de amostra é usado a 500° C/min. e cerca de 5 mg são usadas a 100° C/min.. Recipientes de amostras típicos DSC foram usados. A subtração da linha de base foi realizada para minimizar a curvatura na linha de base.

Alternativamente, o percentual de cristalinidade pode ser calculado a partir da densidade média de gradiente do tubo de dois a três grânulos. O teste de densidade de gradiente do tubo é realizado de acordo com ASTM D 1505, usando brometo de lítio em água.

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

A Temperatura de Melhoramento de Re-aquecimento (RIT) das pré-formas do polímero de poliéster é medida usando pré-formas de garrafas de 566,99 gramas. A fim de determinar a RIT de cada composição, todas as pré-formas são trabalhadas através do banco do forno de uma unidade de moldagem a sopro SBO2/3 de uma maneira consistente. Uma série

de pré-formas de 566,99 gramas (com um diâmetro exterior de 2,15 centímetros e uma espessura na parede lateral da seção transversal de 0,39 centímetros) é trabalhada através do banco do forno de uma unidade de moldagem a sopro SBO2/3. Os ajustes das lâmpadas para a unidade de moldagem a sopro Sidel são mostrados na Tabela 1. O tempo de aquecimento da pré-forma nos aquecedores é 38 segundos, e a produção de energia para os aquecedores de quartzo infravermelhos é ajustada a 64%. Uma série de cinco pré-formas é passada em frente dos aquecedores de quartzo com infravermelho e a temperatura da superfície da pré-forma foi medida.

TABELA 1. Ajustes das lâmpadas Sidel SBO2/3.

Zona de aquecimento	Lâmpadas LIGADAS = 1 DESLIGADAS = 0			
	Ajuste de energia da lâmpada (%)	Aquecedor 1	Aquecedor 2	Aquecedor 3
Zona 8				
Zona 7				
Zona 6				
Zona 5	90	1	0	1
Zona 4	90	1	0	1
Zona 3	90	1	0	1
Zona 2	90	1	0	1
Zona 1	90	1	1	1

A temperatura de melhoramento de aquecimento (RIT) é em seguida calculada comparando a diferença na temperatura da superfície da pré-forma com aquela do mesmo polímero não tendo aditivo para re-aquecimento. Quanto maior o valor da RIT, maior a taxa de aquecimento da composição.

As reações de policondensação nos exemplos Comparativos A, C, D, e Exemplos A, B, C, D, E & F empregaram um oligômero de PET preparado predominantemente a partir de ácido tereftálico e etileno glicol, e contendo cerca de 1,5% em mol de cerca de 35% de cis/65% trans 1,4-ciclohexanodimetanol e cerca de 1,5 por cento em peso de dietileno glicol. Este oligômero tem cerca de 90% a 95% de conversão de grupos ácidos, devido a algumas variações entre bateladas e/ou métodos de teste, via

titulação/RMN e prótons e grupos ácidos.

Exemplo Comparativo A

Para a policondensação, um oligômero moído (103 g) foi pesado dentro de um frasco com fundo redondo de meio litro com um gargalo. O catalisador empregado foi triacetato de antimônio, e ele foi adicionado a uma solução em etileno glicol para o frasco. Tonalizadores vermelhos e azuis foram adicionados ao frasco nas quantidades mostradas na Tabela 4 para o Exemplo Comparativo A. Um agitador com pá de aço inoxidável 316 A e uma cabeça de polímero de vidro foram fixadas ao frasco. Depois de fixar a cabeça de polímero a um braço lateral e a uma mangueira para purgas, duas purgas com nitrogênio foram completadas. O reator de polimerização é operado sob o controle de um sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a seguinte disposição (Tabela 1).

Estágio	Tempo 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	20	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

Um banho em fusão de metal Belmonte é aumentado para circundar o frasco, e a disposição CAMILE™ foi implementada. Nesta disposição, um "declive" é definido como uma mudança linear de vácuo, temperatura, ou velocidade de agitação durante o tempo de estágio especificado. O sistema de agitação foi calibrado automaticamente entre os estágios 4 e 5. As condições típicas para polimerizações catalisadas por

compostos com antimônio foram a cerca de 285° C e cerca de 250 ppm de Sb no polímero. Quando a amostra de polímero é acabada sob estas condições a um torque equivalente a aproximadamente 0,80 lhV, o tempo de estágio no finalizador foi cerca de 58 minutos, e consequentemente, a quantidade de tempo usada no estágio 10. Depois de 58 minutos do tempo de acabamento, o vácuo foi quebrado, uma formulação comercial de triéster de fosfato oligomérico foi adicionada ao controle Sb durante o estágio 12, e o vácuo foi retomado no estágio 13 para aumentar a misturação no estágio 14. A fim de diminuir a quantidade de solvente presente que poderia hidrolisar ou glicolisar o polímero, nenhum etileno glicol, n-butanol, água ou qualquer outra a foi adicionada à formulação comercial de triéster de fosfato oligomérico antes da sua introdução no estágio 12. Uma formulação comercial de triéster de fosfato oligomérico foi adicionada diretamente como 9% peso/peso de fósforo. A quantidade menor de triéster de fosfato oligomérico que poderia ser reproduzível adiciona por volume através de uma seringa para o polímero foi 0,02 ml, que corresponde a um alvo de cerca de 2 ppm de P no polímero.

Seguinte ao final da disposição ou preparação em laboratório, o polímero foi resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e em seguida colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. O polímero foi moído criogenicamente para passar por uma peneira de 3 mm. A amostra de AA residual ou livre é mantida congelada até sua medição pelo espaço do topo GC de acordo com ASTM # F2013-00.

O polímero moído foi analisado para taxa de geração de acetaldeído através do processamento a 295° C por 5 minutos em um indexador de fusão Tinius Olsen, plastômetro para extrusão a.k.a. (AAGen 295/5), AA livre (AAFN), metais através de fluorescência de raios-X, viscosidade inerente, L*, a*, e cor b*. Três lascas foram fabricadas, empilhadas e testadas para cor da lasca. Os dados podem ser vistos na Tabela 4.

Exemplo A

Para policondensação, o oligômero moído (103 g) foi pesado dentro de um frasco com fundo redondo, com um único gargalo, de meio litro. O catalisador empregado foi tetrabutóxido de titânio e ele foi adicionado ao frasco como uma solução em n-butanol. Tonalizadores vermelho e azul foram adicionados ao frasco nas quantidades mostradas na Tabela 4 para o Exemplo A. As quantidades de tonalizadores vermelho e azul foram escolhidas em uma tentativa de obter uma lasca a* e lasca b* similar àquelas obtidas no Exemplo Comparativo A como mostrado na Tabela 4. Um misturador com pá de aço inoxidável 316 L e a cabeça de vidro do polímero foram fixados ao frasco. Depois de fixar a cabeça do polímero a um braço lateral e a uma mangueira de purga, duas purgas de nitrogênio foram completadas. O reator de polimerização foi operado sob o controle de um sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a disposição seguinte (Tabela 2).

Tabela 2

Estágio	Tempo minutos	Tempo °C	Vácuo (torr)	Velocidade da Agitação (rpm)
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5*	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8*	30*
10	66	270	0,8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5	45*
14	5	270	0,5	45

* = declive

Um banho em fusão de metal Belmonte é aumentado para circundar o frasco, e a disposição CAMILE™ é implementada. Nesta disposição, uma "declive" é definido como uma mudança linear de vácuo, temperatura, ou velocidade de agitação durante o tempo de estágio

especificado. O sistema de agitação foi automaticamente calibrado entre os estágios 4 e 5. Para comparar os dois sistemas de catalisador quando os tempos de residência no finalizador eram similares, o nível de titânio neste exemplo foi 10 ppm e a temperatura foi relativamente baixa a 270° C. Quando a amostra de polímero é acabada sob estas condições a um torque equivalente a aproximadamente 0,80 lhV, o tempo de estágio no finalizado para operações catalisadas com titânio foi em torno de 66 minutos, e consequentemente, a quantidade de tempo usada no estágio 10. Depois de 66 minutos do tempo de acabamento, o vácuo foi quebrado, uma formulação comercial de triéster de fosfato oligomérico foi adicionada durante o estágio 12, e o vácuo foi retomado no estágio 13 para aumentar a misturação no estágio 14. Durante o estágio 12, a formulação comercial de triéster de fosfato oligomérico foi adicionada diretamente, isto é, sem mais nada adicionado para a formulação, como 9% peso/peso de fósforo. A quantidade menor de triéster de fosfato oligomérico que poderia ser reproduzível adiciona por volume através de seringas disponíveis para o polímero foi 0,02 ml, que corresponde a um alvo de cerca de 20 ppm de P no polímero. Uma quantidade inferior de P para o mesmo nível de Ti, isto é, uma relação molar inferior de P:Ti, pode ser tão efetiva para um determinado ponto. Por exemplo, no Exemplo A, a relação molar de P:Ti usando os valores XRF foi 1,85. Um resultado comparável é esperado com uma P:Ti de 1; entretanto, foi difícil adicionar a quantidade muito pequena de triésteres de fosfato oligomérico necessária para alcançar uma relação molar P:Ti de 1 na escala do laboratório.

Seguinte ao final da disposição ou preparação em laboratório, o polímero foi resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e em seguida colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. O polímero foi moído criogenicamente para passar por uma peneira de 3 mm. A amostra de AA residual ou livre é mantida congelada até sua medição pelo espaço do topo GC de acordo com

ASTM # F2013-00.

O polímero moído foi analisado para taxa de geração de acetaldeído através do processamento a 295° C por 5 minutos em um indexador de fusão Tinius Olsen, plastômetro para extrusão a.k.a. (AAGen 295/5), AA livre (AAFN), metais através de fluorescência de raios-X, viscosidade inerente, L*, a*, e cor b*. Três lascas foram fabricadas, empilhadas e testadas para cor da lasca. Os dados podem ser vistos na Tabela 4. O Exemplo Comparativo A e Exemplo A ilustram que a fabricação de um polímero de poliéster a 270° C com 10 ppm de Ti pode exigir uma taxa de produção ou tempo no finalizador similar ao da fabricação de um polímero de poliéster a 285° C com cerca de 250 ppm de Sb, embora o caso com Ti tivesse uma carga muito inferior de catalisador e uma temperatura 15° C mais fria. Além disso, o Exemplo Comparativo A e Exemplo A ilustram o AA residual inferior nas partículas de poliéster sólido, e a taxa de geração inferior de AA quando da fusão como exemplificado por um catalisador de titânio relativo a um catalisador de antimônio, quando um desativador de catalisador, nesse caso, triésteres de fosfato oligomérico, é adicionado por último. Os resultados também demonstram que o polímero de poliéster catalisado com Ti com a última adição de desativador de catalisador pode ser tonalizado para uma cor similar b* da lasca para um polímero catalisado com antimônio quando ambos são fabricados com tempos de estágios similares no finalizador. O brilho L* da lasca do polímero catalisado com Ti (Exemplo A) ficou somente poucas unidades mais escuro do que o brilho L* da lasca do polímero catalisado com Sb (Exemplo Comparativo A). Esta diferença no L*, pode aumentar de alguma forma se a quantidade de tonalizador vermelho adicionada ao caso Sb for diminuída a fim de dar um a* na lasca neutro ou zero, similar ao caso com Ti; entretanto, a diferença no L* pode diminuir de alguma forma se a quantidade de tonalizador azul adicionada no caso com Ti foi diminuída a fim de dar um b* mais similar a lasca do caso com Sb.

Comparativo B

A mistura oligomérica de partida empregada foi preparada a partir de predominantemente ácido tereftálico e etileno glicol. O oligômero também continha cerca de 1,5 mol por cento de cerca de 35% cis/65% trans 1,4-ciclohexanodimetanol, e cerca de 1,2 – 1,3 por cento em peso de dietileno glicol. A conversão dos grupos ácidos foi cerca de 95% por titulação/RMN de prótons dos grupos terminais carboxila. O M_n da mistura oligomérica foi cerca de 766 g/mol, e o M_w foi cerca de 1478 g/mol.

Para policondensação, o oligômero moído (103 g) foi pesado dentro de um frasco com fundo redondo, com um único gargalo, de meio litro. O catalisador empregado foi tetrabutóxido de titânio e ele foi adicionado ao frasco como uma solução em n-butanol. Nenhum tonalizador foi adicionado ao frasco. Um misturador com pá de aço inoxidável 316 L e a cabeça de vidro do polímero foram fixados ao frasco. Depois de fixar a cabeça do polímero a um braço lateral e a uma mangueira de purga, duas purgas de nitrogênio foram completadas. O reator de polimerização foi operado sob o controle de um sistema de automação CAMILE™, programado para implementar a disposição seguinte (Tabela 3).

Tabela 3

Estágio	Tempo Minutos	Temperatura °C	Vácuo (torr)	Velocidade da Agitação (rpm)
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	25*	300
6	10	270	25	300
7	1	270	140*	300
8	2	270	140	300
9	1	270	25*	300
10	10	270	25	300
11	2	270	0,2*	30*
12	1	270	0,2	30
13	500#	270	0,2	30

* = declive; # = terminação com torque

Um banho em fusão de metal Belmonte é aumentado para

circundar o frasco, e a disposição CAMILE™ é implementada. Nesta disposição, um "declive" é definido como uma mudança linear de vácuo, temperatura, ou velocidade de agitação durante o tempo de estágio especificado. O sistema de agitação foi automaticamente calibrado entre os estágios 4 e 5. Nenhum composto de fósforo foi adicionado nesta operação. O estágio no finalizador (13)foi terminado de acordo com o torque do agitador. O alvo de lh.V. foi 0,80 dL/g. Um alvo para o torque do agitador foi identificado para cada temperatura no finalizador e cada equipamento de polimerização. À medida que o peso molecular e a lh.V. correspondente da massa fundida aumenta, a sua viscosidade da massa fundida também aumenta que foi correlacionada para o torque exigido pelo agitador para uma rotação. Cada operação foi terminada quando o torque alvo no agitador foi alcançado três vezes.

Seguinte ao final da disposição ou preparação em laboratório, o polímero foi resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e em seguida colocado imediatamente dentro de nitrogênio líquido. O polímero foi moído criogenicamente para passar por uma peneira de 3 mm. A amostra de AA residual ou livre é mantida congelada até sua medição pelo espaço do topo GC de acordo com ASTM # F2013-00.

O polímero moído foi analisado para taxa de geração de acetaldeído através do processamento a 295° C por 5 minutos em um indexador de fusão Tinius Olsen, plastômetro para extrusão a.k.a. (AAGen 295/5), AA livre (AAFN), metais através de fluorescência de raios-X, e viscosidade inerente. Os dados podem ser vistos na Tabela 4.

Nenhum composto de fósforo foi adicionado por último no Exemplo Comparativo B. O nível de fósforo medido por XRF no Exemplo Comparativo B foi 1,9 ppm. O limite de quantidade para fósforo pelo método XRF usado é cerca de 2 ppm. Abaixo de 2 ppm, a quantidade de fósforo

listada pode ser alarmante. Quando nenhum composto de fósforo tinha sido adicionado, níveis baixos de fósforo relatados (em torno de 2 ppm ou menos) podem ser alarmantes. Quando nenhum composto de fósforo tinha sido adicionado, e um nível de 5 ppm é relatado, poderiam existir alguns traços de contaminação de fósforo, depois do fato, como durante a moldagem da lasca para o teste XRF. Este traço de contaminação não é esperado para ser tão efetivo quanto um composto de fósforo conhecido que é intencionalmente adicionado.

Para os compostos em que nenhum composto de fósforo foi adicionado, a relação molar de P:Ti (MR) pode ser enganadora, especialmente para níveis baixos de titânio como 5 ppm. Por exemplo, embora o Exemplo Comparativo B pareça ter uma P:Ti MR de cerca de 0,3, pode na realidade não existir nenhum fósforo na amostra, já que o nível de fósforo relatado é perto do limite de detecção.

O Exemplo A ilustra o AA residual inferior nas partículas de poliéster sólido, e a taxa de geração inferior de AA quando da fusão como exemplificado por um poliéster fabricado com um catalisador de titânio e a adição por último de um desativador de catalisador, relativo a um poliéster fabricado com um catalisador de titânio sem a última adição de um desativador de catalisador (Exemplo Comparativo B). O AA residual do Exemplo Comparativo B provavelmente teria sido superior se o mesmo vácuo no finalizador usado no Exemplo A fosse usado para o Exemplo Comparativo B.

Tabela 4

	Catalisador	Temperatura (graus C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	lhV dL/g	ltV dL/g	AAFN [ppm]	Gen de AA 295/5 [ppm]
Comparativo A	Sb	285	58	248	0	18	0,831	0,881	20,95	22,19
Exemplo A	Ti	270	66	.	10	12	0,773	0,816	4,22	10,74
Comparativo B	Ti	270	58		10	1.9	0,749		9,98	28,06

	Catalisador	Temperatura (graus C)	Tempo do Finalizador (min)	Tonalizador vermelho (ppm)	Tonalizador azul (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Pó L*	Pó a*	Pó b*	Lasca L*	Lasca a*	Lasca b*
Comparativo A	Sb	285	58	6,69	13,38	248	0	18	75,91	0,12	-2,62	77,27	1,19	2,54
Exemplo A	Ti	270	66	9,06	18,13		10	12	74,76	-0,58	-4,8	73,8	0.06	1,84
Comparativo B	Ti	270	58				10	1.9						

	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Relação molar P:Ti
Exemplo A	10	12	1,85
Comparativo B	10	1,9	0,29

Exemplos B, C & D

Para comparar ainda os dois sistemas de catalisadores quando o tempo de residência no finalizador foi similar, o nível de titânio foi mantido a 5 ppm enquanto a temperatura da reação foi aumentada para 289° C. A disposição da Tabela cinco foi usada.

Tabela 5

Estágio	Tempo minutos	Temperatura °C	Vácuo (torr)	Velocidade da Agitação Rpm
1	0,1	289	730	0
2	10	289	730	150*
3	2	289	140*	300*
4	1	289	140	300
5	10	289	51*	300
6	5	289	51	300
7	1	289	4,5*	300
8	20	289	4,5	300
9	2	289	0,8*	30*
10	48	289	0,8	30
11	3	289	650*	30
12	2	289	650	30
13	1	289	0,5*	45*
14	5	289	0,5	45

* = declive;

Os tonalizadores vermelho e azul foram adicionados ao oligômero de PET antes de começar a reação em níveis suficientes para o alvo similar das cores b*. Sob estas condições, o tempo no finalizador para operações catalisadas com Ti terminadas com torque com um alvo de lh.V. de 0,8 foi cerca de 48 minutos, e consequentemente, a quantidade de tempo no estágio 10. A quantidade menor de triésteres de fosfato oligomérico que poderiam ser reproduzivelmente adicionadas por volume através de uma seringa para o polímero é 0,02 ml, que corresponde a um alvo de cerca de 20 ppm de P no polímero. Uma quantidade inferior de P para o mesmo nível de Ti, isto é, uma relação molar inferior de P:Ti, pode ser efetiva para um determinado ponto. Por exemplo, nos Exemplos B & C, a relação molar de P:Ti usando os valores XRF foi cerca de 4. Os resultados comparáveis são esperados em uma P:Ti de 1; entretanto, foi difícil adicionar a quantidade

muito pequena de triésteres de fosfato oligomérico necessária para alcançar uma relação molar de P:Ti de 1 na escala de laboratório, especialmente a medida que o nível de Ti é diminuído para 5 ppm, como nestes exemplos.

Na tabela seguinte, a operação com Sb é a mesma mostrada mais cedo no Exemplo Comparativo A. Devido as dificuldades encontradas na tentativa de um alvo similar para b*, a variabilidade do teste, ou uma operação em que uma quantidade elevada de fósforo foi adicionada, os resultados de cada operação com titânio são relatados. A Tabela 6 demonstra os resultados analisados para a cor a*, b* e L*.

Tabela 6

	Catalisador	Temperatura (graus C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Relação Molar P:Ti	IhV dL/g	ItV dL/g	AAFN [ppm]	Gen de AA 295/5 [ppm]
Exemplo B	Ti	289	48	.	5	13	4,02	0,846	0,898	9,33	10,41
Exemplo C	Ti	289	48	.	5	13	4,02	0,847	0,899	9,71	11,18
Exemplo D	Ti	289	48	1	5	25	7,73	0,818	0,866	7,21	12,18
Comparativo A	Sb	285	58	248	0	18		0,831	0,881	20,95	22,19

	Catalisador	Tonalizador Vermelho ppm	Tonalizador Azul ppm	L* 3 discos	a* 3 discos	b* 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	Pó L*	Pó a*	Pó b*	% Cristalinidade
Exemplo B	Ti	7,69	15,39	73,80	-0,24	4,19	0,997	73,3	-0,87	-2,41	34,1
Exemplo C	Ti	7,69	15,39	74,64	-1,18	2,36	0,993	73,69	-1,37	-3	34,7
Exemplo D	Ti	7,69	15,39	75,01	-2,14	1,02	0,996	74,29	-1,91	-2,96	34,1
Comparativo A	Sb	6,69	13,38	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

De acordo com a Tabela 6, níveis baixos de Ti, temperaturas elevadas na policondensação e a última adição de um desativador de catalisador podem produzir partículas de PET sólido com AA residual inferior e baixas taxas de geração de AA quando da fusão, relativo ao controle Sb. O Exemplo D indica que mais desativador não é sempre melhor, isto é, enquanto o AA residual é inferior, a lt,V. inferior e a taxa de geração de AA para o processamento a 295° C por 5 minutos, não foi melhor.

Exemplo E, F & Exemplos Comparativos C e D

Estes exemplos foram avaliados para determinar a quantidade de colorante para obter níveis de cor b* similar para composições de polímero de poliéster completamente formuladas catalisadas usando titânio e antimônio. Igualmente, o efeito da quantidade de colorante na cor L*, tempo reação para alcançar níveis similares de lt.V., AA residual nas partículas sólidas, assim como, taxa de geração de AA quando da fusão foram avaliados.

Nos Exemplos E & F, tonalizadores orgânicos vermelho e azul foram adicionados para alcançar uma cor b* no disco com um alvo de cerca de 2 unidades CIELAB. Uma pequena quantidade (0,0005 g) de óxido de ferro preto da Ferro, foi adicionada par aumentar a taxa de reaquecimento do polímero catalisado com Ti para alcançar a taxa de reaquecimento do polímero catalisado com Sb.

Nos Exemplos E & F, desativadores de catalisador de fósforo foram adicionados a polímeros de poliéster catalisados com níveis baixos de titânio (5 ppm) em temperaturas relativamente baixas (270° C). Ao terminar a operação com o polímero em um torque equivalente a aproximadamente 0,80 lh.V., o tempo de reação foi cerca de 115 minutos. A relação molar de P:Ti foi pelo menos um. Depois de 155 minutos de tempo de polimerização, o vácuo foi quebrado, o composto de fósforo foi adicionado, e o vácuo foi retornado para aumentar a misturação.

Nestes exemplos, o composto de fósforo foi ou ácido fosfórico ou um triéster de fosfato oligomérico. Para evitar uma perda em potencial de

lt.V., 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 foi reduzida. Ácido fosfórico foi adicionado como uma solução 85% em água. A quantidade menor de ácido fosfórico que pode ser reproduzivelmente adicionada por volume através de uma seringa foi 0,02 ml, que corresponde a um alvo de cerca de 80 ppm de P no polímero. Triésteres de fosfato oligomérico foram adicionados como 9% peso/peso de fósforo. A quantidade menor de triésteres de fosfato oligomérico que poderia ser reproduzivelmente adicionada por volume através de uma seringa foi 0,02 ml, que corresponde a um alvo de cerca de 20 ppm de P no polímero.

A disposição da Tabela 7 demonstra as condições de processamento para fabricar polímeros catalisados com titânio usando cerca de 5 ppm de Ti e usando os materiais de partida da mistura oligomérica e quantidades descritas como no Exemplo 1, exceto que a mistura oligomérica continha cerca de 1,5 de DEG, e o grau de conversão, com alguma variação entre as bateladas, estava na faixa de cerca de 90% a 95%. Os compostos de fósforo foram adicionados no estágio 12. Duas operações com polímero foram feitas de acordo com a disposição seguinte, uma para a adição de ácido fosfórico, e uma para a adição dos triésteres de fosfato oligomérico.

Tabela 7

Estágio	Tempo minutos	Temperatura °C	Vácuo torr	Velocidade da Agitação rpm
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5*	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8*	30*
10	155	270	0,8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5*	45*
14	5	270	0,5	45

* = declive;

As condições típicas para polimerizações catalisadas com compostos de antimônio foram a cerca de 285° C e cerca de 250 ppm de Sb no polímero. Ao terminar uma operação com polímero com um torque equivalente a aproximadamente 0,80 lh.V., o tempo de reação foi cerca de 58 minutos. A disposição da Tabela 1 foi usada para operações catalisadas com cerca de 250 ppm de Sb. Nos Exemplos Comparativos C & D, tonalizadores orgânicos azul e vermelho foram adicionados para alcançar uma cor b* no disco com um alvo de cerca de 2 unidades CIELAB. O (s) composto (s) de fósforo foi adicionado no estágio 12. Duas operações com polímero foram conduzidas de acordo com a disposição seguinte, uma para a adição de ácido fosfórico, e uma para a adição dos triésteres de fosfato oligomérico.

A Tabela 8 demonstra os resultados analíticos dos polímeros catalisados com titânio e os catalisados com antimônio estabilizados com um triéster de fosfato oligomérico. Uma quantidade inferior de P para o mesmo nível de Ti, isto é, uma relação molar inferior de P:Ti pode ser tão efetiva em um determinado ponto. Por exemplo, no Exemplo E, a relação molar de P:Ti usando os valores XRF foi cerca de 4,5. Os resultados comparáveis são esperados em uma P:Ti de 1; entretanto, foi difícil adicionar a quantidade muito pequena de triésteres de fosfato oligomérico necessária para alcançar uma relação molar P:Ti de 1 na escala de laboratório, especialmente a medida que o nível de Ti foi diminuído para 5 ppm, como nestes exemplos. Tonalizadores orgânicos azul e vermelho foram adicionados para alcançar uma cor b* no disco com um alvo de cerca de 2 unidades CIELAB. As taxas de reaquecimento do polímero catalisado com Ti se igualou aquela do polímero catalisado com Sb dentro do erro de teste; Por esse motivo, nenhum óxido de ferro preto foi adicionado.

Tabela 8

	Catalisador	Temperatura (graus C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Relação Molar P:Ti	IhV (dL/g)	AAFN ppm	Gen de AA 295/5 (ppm)
Exemplo E	Ti	270	155	.	5	15	4,06	0,808	2,9	5,3
Comparativo C	Sb	285	58	248	0	18		0,831	20,95	22,19

Catalisador	Tonalizador Vermelho ppm	Tonalizador Azul ppm	P ppm	IhV dL/g	L* 3 discos	a* 3 discos	b* 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	Pó L*	Pó a*	Pó b*	% Cristalinidade
Ti	8,69	17,39	15	0,885	75,68	0,03	0,92	0,97	73,69	-0,69	-4	39,3
Sb	6,69	13,38	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

A quantidade de AA gerado quando da fusão no Exemplo 5 (5 ppm de Ti a 270° C com 15 ppm de P adicionado por último a partir de um triéster de fosfato oligomérico) foi muito baixa (em torno de 5 ppm) e certamente inferior aquela gerada no Exemplo Comparativo C (em torno de 22 ppm). A quantidade de AA gerado no Exemplo 6 foi inferior a do Exemplo A, embora a temperatura da policondensação tenha sido 270° C em ambos os casos. O Exemplo E tinha cerca da metade de Ti presente no Exemplo A. Desde que o nível de titânio é inferior e o nível de fósforo é de alguma forma superior no Exemplo E, a relação molar de P:Ti foi superior no Exemplo E a do Exemplo A.

Enquanto o Exemplo E ficou de alguma forma um pouco mais escuro (L* disco, a.k.a. L* 3 discos) do que no Exemplo comparativo C, o Exemplo E ficou também mais azul do que o alvo b* do disco de 2 embora o Exemplo Comparativo C tenha chegado mais perto do alvo; por esse motivo, menos tonalizador azul teria sido necessário para se igualar ao Exemplo C, consequentemente, o Exemplo E poderia ter ficado mais claro. Por outro lado, o Exemplo Comparativo C ficou mais vermelho do que o Exemplo E; por esse motivo, menos tonalizador vermelho teria sido necessário para atingir um a* neutro no disco, como no Exemplo E, consequentemente, o Exemplo Comparativo C poderia ter mais brilho.

A Tabela 9 demonstra os resultados analíticos comparando os polímeros catalisados com titânio e os catalisados com antimônio estabilizados com ácido fosfórico. Uma quantidade inferior de P para o mesmo nível de Ti, isto é, uma relação molar inferior de P:Ti pode ser tão efetiva em um determinado ponto. Por exemplo, no Exemplo F, a relação molar de P:Ti usando os valores XRF foi cerca de 25. Resultados comparáveis são esperados em uma P:Ti de 1; entretanto, foi difícil adicionar a quantidade muito pequena de ácido fosfórico necessária para alcançar uma relação molar P:Ti de 1 na escala de laboratório, especialmente a medida que ácido fosfórico é mais concentrado em fósforo do que os triésteres de fosfato oligomérico, e a medida que o nível de Ti é diminuído para 5 ppm, como nestes exemplos.

Tabela 9

	Catalisador	Temperatura (graus C)	Tempo do Finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Relação Molar P:Ti	lhV (dL/g)	AAFN ppm	Gen de AA 295/5 (ppm)
Exemplo F	Ti	270	155	2	5	81	25,4	0,767	7,86	9,22
Comparativo D	Sb	285	58	248	.	87		0,802	14,51	11,54

	Catalisador	Tonalizador Vermelho (ppm)	Tonalizador Azul ppm	P ppm	ltV dL/g	L* 3 discos	a* 3 discos	b* 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	Cor L* pó	Cor a* pó	Cor b* pó	% Cris-talinidade
Exemplo F	Ti	7,6	15,2	81	0,809	75,47	-0,99	1,80	0,99	74,86	-1,35	-2,84	38,1
Comparativo D	Sb	6,29	12,58	87	0,848	73,81	0,59	2,97	0,987	74,3	-0,41	-2,9	34,7

O Exemplo F estava mais claro (disco ou L* superior no disco 3) e mais azul (disco ou b* inferior no disco 3) do que no Exemplo Comparativo D. A quantidade de AA gerado no Exemplo F foi superior a da gerada no Exemplo E. Isto poderia ser devido a fonte de fósforo e/ou uma relação molar muito superior de P:Ti no Exemplo F.

A quantidade de AA gerado no Exemplo Comparativo D foi inferior a da gerada nos Exemplos Comparativos A & C. Isto poderia ser devido a fonte diferente de fósforo e nível superior no nível de fósforo no Exemplo D.

Exemplos, G, H, I, J & Exemplos Comparativos E, F, G

Os desativadores de catalisador podem ser adicionados depois da fabricação das partículas de poliéster sólido, por exemplo, durante a extrusão. A misturação em fusão do polímero previamente fabricado e desativadores de catalisador em um frasco de vidro alcança uma distribuição completamente uniforme de desativador dentro do polímero, um pouco como aquela que ocorre durante a extrusão para composição ou durante a extrusão em geral. Estes exemplos usam o procedimento de misturação em fusão listado na Tabela 10, e utilizou 100 g de PET modificado com cerca de 2,6% em mol de ácido isoftálico e cerca de 4,2% em mol de dietileno glicol. Este PET foi produzido em uma linha de escala de produção com cerca de 10 ppm de Ti e 0 ppm de P (nada adicionado). Os grânulos foram criogenicamente moídos através de uma peneira de 2 mm para facilitar a misturação em um frasco de vidro com um agitador com pá. Os materiais moídos ou pós resultantes são secos a 120° C sob vácuo total (25 – 30 in. Hg) durante a noite (cerca de 16 horas) em um forno a vácuo. Depois de resfriar o frasco para cerca da temperatura ambiente em um dessecador (cerca de 1,5 h), o desativador de catalisador é pesado dentro do frasco.

Uma cabeça de polímero com agitador foi fixada e o frasco purgado duas vezes com nitrogênio. Um sistema de automação CAMILE™ é

programado para a disposição seguinte, como demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10

Estágio	Tempo minutos	Temperatura °C	Vácuo torr	Agitação rpm	Pó kg-cm	Tempo final estimado
1	1	270	730	0	0	10:23:59
2	5	270	730	0	0	10:28:59
3	5	270	730	0	0	10:33:59
4	5	270	730	15*	0	10:38:59
5	4	270	730	35*	0	10:42:59
6	2	270	730	75*	0	10:44:59
7	5	270	730	75	0	10:49:59

* = declive

Uma purga moderada com hidrogênio foi empregada todas às vezes. Nos estágios 2 e 3, o agitador foi girado lentamente manualmente. Seguinte ao fim da disposição, o polímero é separado do frasco de vidro, resfriado, picado, e criogenicamente moído para passar em uma peneira de 3 mm. O polímero moído é analisado para taxa de geração de acetaldeído, viscosidade inerente, cor L*, a*, e b*.

Uma quantidade inferior de P para o mesmo nível de ti, isto é, uma relação molar inferior de P:Ti pode ser tão efetiva em determinados pontos. Por exemplo, no Exemplo G, H, I & J a relação molar P:Ti usando os valores XRF foi cerca de 8 a 9. Resultados comparáveis são esperados em uma P:Ti de 1; entretanto, foi difícil adicionar a quantidade muito pequena de composto de fósforo necessária para alcançar uma relação molar P:Ti de 1 na escala do laboratório, especialmente dando as fontes de fósforo concentrado usadas neste exemplo.

Tabela 11

Exemplo	Aditivo	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Relação Molar P:Ti	IhV (dL/g)	Gen de AA 295/5 [ppm]	% de redução de Ger. de AA	L* pó	a* pó	b* pó
Comp. E	nenhum	10	0	0	0,797	36,285	-1,7	76,49	-3,18	7,82
Comp. F	nenhum	13	5	0,59	0,752	33,94	4,9	75,01	-3,07	7,71
Comp. G	nenhum	10	2	0,31	0,842	36,82	-3,2	75,95	-3,19	8,26
G	H3PO4	11	63	8,85	0,765	17,175	51,9	75,12	-3,07	6,89
H	PPA	12	68	8,76	0,737	17,86	49,9	76,64	-3,19	6,36
I	H3PO3	11	64	8,99	0,731	17,315	51,5	75,33	-3,16	5,98
J	H3PO3	10	52	8,04	0,827	17,15	51,9	75,65	-3,25	6,27

Com cerca de 10 ppm de Ti no polímero e cerca de 50 a 70 ppm de P (relação molar P:Ti de 8 a 9) adicionados através do desativador de catalisador, os resultados da Tabela 11 indicam cerca de 50% de redução na quantidade de AA gerado em um plastômetro para extrusão Tinius Olsen a 295° C por 5 minutos, relativo aos casos aonde nenhum desativador de catalisador foi adicionado. Existe também um melhoramento na cor do poliéster quando da adição de um desativador de catalisador, particularmente, em termos de menos cor amarela ou b* inferior. Uma variedade de desativadores de catalisador foi usada na tabela 11, incluindo ácido fosfórico (H3PO4), ácido polifosfórico (PPA), e ácido fosforoso (H3PO3).

A misturação em fusão dos desativadores de catalisador em um polímero previamente isolado foi meio um efetivo de diminuir a geração de AA. Parte ou todo desativador de catalisador pode ser adicionado depois que as partículas de poliéster sólido são obtidas a partir exclusivamente de um processo de fabricação na fase de massa fundida. Opcionalmente, parte ou todo desativador de catalisador pode ser adicionado depois que as partículas de poliéster sólido são obtidas a partir de um processo de fabricação convencional (incluindo tratamento em estado sólido). Opções de adição de catalisador depois do processo de fabricação das partículas de poliéster sólido incluem extrusão para composição para fabricar partículas concentradas, que podem ser misturadas com o material em bruto de partículas antes da extrusão subsequente ou processamento em fusão, e/ou a adição do desativador de catalisador para a extrusora ou o equipamento de processamento em fusão que é parte da fabricação do produto, incluindo uma folha, um uma fibra, filme, uma bandeja, um tubo, ou uma pré-forma de garrafa, que são fabricados usando uma extrusora em um processo de moldagem por injeção. O desativador de catalisador pode ser adicionado para a extrusora puro ou em um veículo líquido.

Exemplo K & Exemplo Comparativo H

Estes exemplos usam o mesmo polímero de partida e procedimentos como descritos nos exemplos G, H, I, J & Exemplos Comparativos E, F, G. A disposição da misturação em fusão usada é aquela mostrada na Tabela 10, Seguinte ao final da disposição ou preparação no laboratório, o polímero foi resfriado por cerca de 15 minutos, separado do frasco de vidro, resfriado por cerca de 10 minutos e em seguida colocado imediatamente em nitrogênio líquido. O polímero foi moído criogenicamente para passar por uma peneira de 3 mm. A amostra de AA residual ou livre foi mantida congelada até a sua medição pelo espaço de topo GC de acordo com o ASTM # F2013-00.

Uma quantidade inferior de P para o mesmo nível de Ti, isto é, uma relação molar inferior de P:Ti pode ser tão efetiva para um determinado ponto. Por exemplo, no Exemplo k, a relação molar P:Ti usando os valores XRF foi cerca e 10. Os resultados comparáveis são esperados em uma P:Ti de 1; entretanto, foi muito difícil adicionar a quantidade muito pequena de ácido fosforoso necessária para alcançar uma relação molar P:Ti de 1 a escala do laboratório, especialmente dando a fonte de fósforo concentrado usada neste exemplo.

Tabela 12

Exemplo	Aditivo	XRF Ti (ppm)	XRF P (ppm)	Relação Molar P:Ti	IhV (dL/g)	AA FN (ppm)	Gen de AA 295/5 [ppm]	AVG L*	AVG a*	AVG b*
K	H3PO3	10	65	10,05	0,7	3,89	18,04	75,8	-2,31	5,76
Comp. H	nenhum	10	1		0,744	17,21	35,32	76,86	-1,99	7,21
CB-12		.	.		.	1,79	24,32	.	.	.
CB-12		.	.		.	.	22,62	.	.	.

De acordo com a Tabela 12, a misturação em fusão de um desativador de catalisador em um PET previamente isolado catalisado com Ti, fabricado sem qualquer composto de fósforo adicionado, resulta em uma queda grande no AA residual ou livre nas partículas de poliéster sólido, assim como uma queda na taxa de geração de AA como aquela vista nos exemplos G, H, I, & J.

REIVINDICAÇÕES

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

a) policondensar uma composição de polímero de poliéster em fusão na presença de uma composição de catalisador para policondensação consistindo exclusivamente de espécies de titânio;

b) adicionar um composto desativador de catalisador à composição de polímero de poliéster em fusão;

c) depois de alcançar uma lt.V. de cerca de 0,69 dL/g ou maior, solidificar a composição de polímero de poliéster em fusão em partículas de polímero de poliéster sólido as quais não contêm removedores de acetaldeído adicionados; e

d) reduzir a quantidade de acetaldeído residual nas partículas sólidas para um nível de 10 ppm ou menos no estado sólido sem aumentar a lt.V. das partículas para mais do que 0,03dL/g no estado sólido;

em que o composto desativador de catalisador é adicionado a composição de polímero de poliéster em fusão na etapa (b) em um ou mais dos seguintes pontos:

(i) dentro de um reator final para a policondensação do polímero de poliéster em fusão ou entre o referido reator final e antes de um cortador para cortar a composição de polímero de poliéster em fusão nas referidas partículas sólidas; ou

(ii) depois que a lt.V. da composição de polímero de poliéster em fusão tenha aumentado para pelo menos 0,5 dL/g; ou

(iii) o vácuo aplicado para a massa fundida de polímero de poliéster em fusão, se algum, é pelo menos parcialmente liberado; ou

(iv) seguinte a pelo menos 75% do tempo de policondensação; ou

(v) dentro +/- 0,10 dL/g, da lt.V. obtida quando da

solidificação; ou

(vi) dentro dos 30 minutos antes da solidificação da massa fundida.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de polímero de poliéster em fusão compreende:

(a) um componente de ácido dicarboxílico compreendendo pelo menos 92% em mol de resíduos de ácido tereftálico ou de um derivado de diéster de ácido tereftálico e

(b) um componente diol compreendendo pelo menos 92% em mol de resíduos de etileno glicol,

com base em 100 porcento em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 porcento em mol de resíduos do componente hidroxila na composição de polímero de poliéster em fusão.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de titânio nas partículas de polímero de poliéster está presente em uma quantidade de 5 ppm a 15 ppm com base no peso da composição de polímero de poliéster em fusão.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a policondensação é contínua até uma lt.V. de pelo menos 0,76 dL/g.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o desativador de catalisador compreende um composto de fósforo.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o desativador de catalisador compreende ácido fosfórico; ácido fosforoso; ácido pirofosfórico; ácido polifosfórico; ácidos carboxifosfônicos, derivados de ácido fosfônico, ou cada de seus sais ésteres e derivados.

7. 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 P:Ti de pelo menos 1:1.

8. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o composto de fósforo é adicionado em um local perto ou no final de um reator final ou depois do reator final e antes de um cortador para cortar o polímero de poliéster em fusão em partículas.

9. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o composto de fósforo é adicionado ao polímero de poliéster em fusão depois que a massa fundida de poliéster obtém uma lt.V. de pelo menos 0,74 dL/g.

10. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o composto de fósforo é adicionado ao polímero de poliéster em fusão quando a lt.V. da massa fundida de poliéster está dentro de 0,05 dL/g da lt.V. do polímero quando da solidificação.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de fósforo é adicionado ao reator final para policondensar o polímero de poliéster em fusão através de um tubo de entrada, o referido composto de fósforo contido dentro de uma porção de polímero de poliéster em fusão saindo do reator final e sendo recirculado novamente para o reator final.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o acetaldeído residual das partículas de polímero de poliéster sólido é reduzido através da introdução das partículas em um vaso para formar um leito de partículas dentro do vaso, e contatar o leito com uma corrente de gás introduzida com uma vazão de gás não excedendo 0,15 SCFM (0,04 Nm^3/min) por 453,59 g de partículas por hora, e retirar as partículas acabadas do vaso tendo uma quantidade reduzida de acetaldeído residual.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que as partículas de polímero de poliéster sólido são introduzidas no vaso com uma temperatura na faixa de pelo menos 140° C até [170° C.

14. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado

pelo fato de que o gás é introduzido dentro do vaso com uma temperatura menor do que 70° C.

15. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o gás é ar.

16. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o gás é nitrogênio.

17. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o nível de acetaldeído residual nas partículas de polímero de poliéster sólido é reduzido no estado sólido para 2 ppm ou menos.

18. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas sólidas têm uma taxa de geração de acetaldeído de 12 ppm ou menos.

19. Método para a fabricação de artigos, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) introduzir em uma zona de processamento de massa fundida:

(1) partículas de polímero de poliéster sólido produzidas em um processo somente de fase de massa fundida tendo:

i. uma lt.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtida na polimerização da fase de massa fundida.

ii. resíduos de uma composição de catalisador para policondensação consistindo exclusivamente de espécies de titânio,

iii. um desativador de catalisador compreendendo um composto de fósforo com uma relação molar P:Ti de 0:1 a 2,5:1,

iv. falta de removedores de acetaldeído,

v. um nível de acetaldeído residual de 10 ppm ou menos, e

vi. uma taxa de geração de acetaldeído menor do que 20 ppm;

(2) um desativador de catalisador adicional compreendendo um composto de fósforo em uma quantidade tal que a relação molar P:Ti do

artigo é menor do que 2,5:1; e

b) fundir as partículas de polímero de poliéster e formar uma composição de polímero de poliéster em fusão; e

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

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que as partículas de polímero de poliéster sólido compreendem:

(a) um componente de ácido dicarboxílico compreendendo pelo menos 92% em mol de resíduos de ácido tereftálico ou de um derivado de diéster de ácido tereftálico, e

(b) um componente diol compreendendo pelo menos de 92% em mol de resíduos de etileno glicol,

com base em 100 porcento em mol de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 porcento em mol de resíduos do componente hidroxila nas partículas de polímero de poliéster sólidas.

21. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma pré-forma de garrafa.