



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

(11) PI 0510880-2 B1

(22) Data do Depósito: 17/05/2005

(45) Data de Concessão: 08/11/2016



(54) Título: PÉLETES COMPARTIMENTALIZADOS DE RESINA

(51) Int.Cl.: B29B 13/02; B29B 9/12; C08J 3/00; C08J 3/12; C08K 5/098; C08L 67/02; B29K 67/00; C08L 13/00; C08L 77/00; C08L 9/00; C08J 5/00

(52) CPC: B29B 13/021, B29B 9/12, C08J 3/005, C08J 3/12, C08K 5/098, C08L 67/02, B29K 2067/00, C08J 2323/06, C08K 2201/012, C08L 13/00, C08L 77/00, C08L 9/00, C08J 5/00

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2005 US 60/677,829, 18/05/2004 US 60/572,225, 24/01/2005 US 60/646,329, 25/09/2004 US 60/613,097, 30/08/2004 US 60/605,658

(73) Titular(es): M & G POLIMERI ITALIA S.P.A.

(72) Inventor(es): GIANLUCA FERRARI, Engenheiro(a), EDWIN SISSON, Engenheiro(a), RICARDO KNUDSEN, Engenheiro(a)

Péletes compartimentalizados de resina

[001] Refere-se o presente invento a péletes de resina que compreendem pelo menos duas zonas compartimentalizadas.

[002] Muitos artigos industriais compreendem componentes múltiplos para melhorar economicamente suas propriedades. Os artigos multicomponentes feitos de materiais termoplásticos e termocurados são geralmente fabricados com uma extrusora final de mistura em fundido que combina homogeneamente os vários componentes em um artigo tal como uma folha, filme, fibra, garrafa ou uma parte moldada por injeção, freqüentemente chamada de preforma. O artigo, particularmente a preforma, é freqüentemente adicionalmente processado para forma um outro artigo, tal como uma garrafa, uma gaveta, um jarro ou uma sacola.

[003] Como a demanda por embalagens se torna mais complexa, são necessários componentes múltiplos para aumentar as propriedades funcionais da embalagem. A barreira a vapor ou a compostos específicos tais como oxigênio é uma destas propriedades mais importantes.

[004] Os materiais de barreira a oxigênio são caros e, portanto é desejável minimizar o seu custo na embalagem final.

[005] Podem ser alcançadas taxas reduzidas de transmissão de oxigênio usando técnicas de barreira passiva ou ativa. As técnicas de barreira passiva reduzem a taxa de transmissão do vapor ou líquido para dentro da embalagem. Em contraste, as técnicas de barreira ativa incorporam material(is) dentro da parede da embalagem que reage(m) com o vapor ou líquido a ser barrado e assim impedem sua passagem através da parede do recipiente.

[006] As embalagens atuais integram o material de barreira passiva em uma camada separada na parede do recipiente. Isto é realizado usando-se uma extrusora para fundir um componente principal e formar o artigo enquanto uma segunda extrusora funde o material de barreira e injeta o material de barreira em uma camada separada do artigo que forma a parede do recipiente. A patente US 4 501 781, por exemplo, descreve como melhorar as propriedades de barreira passiva pela incorporação de uma camada de poliamida e uma camada de poliéster para formar um recipiente multicamadas. A patente

US 4 501 781 também ensina que a poliamida pode ser misturada homoganeamente com o poliéster na parede do recipiente em vez de ser posta em uma camada separada.

[007] Como é contemplado pela patente US 5 340 884, a poliamida pode ser misturada com o poliéster durante os últimos estágios da fabricação do poliéster. Por exemplo, a poliamida pode ser misturada com o poliéster fundido enquanto ele é removido do reator de policondensação para criar uma mistura homogênea em um único pélete. Como apontado pela patente US 5 340 884, a mistura com o poliéster fundido enquanto ele é removido do reator de policondensação não é desejável se a mistura poliéster / poliamida for submetida a um processamento térmico adicional tal como polimerização de estado sólido, uma vez que podem se desenvolver cores e/ou névoas indesejáveis durante um tempo estendido em temperaturas elevadas. Portanto, um objetivo do presente invento é o de permitir que péletes contendo poliéster e poliamida sejam cristalizados e/ou polimerizados em fase sólida sem impacto negativo sobre as propriedades dos materiais.

[008] A técnica de barreira ativa, como descrito na patente US 5 021 515, envolve a reação de um componente na parede de um recipiente com oxigênio. Tal reação passou a ser conhecida como recuperação de oxigênio. As patentes US 5 021 515, US 5 049 624, e US 5 639 815 descrevem materiais de embalagem e processos que utilizam composições poliméricas capazes de recuperar o oxigênio; tais composições incluem um componente polimérico orgânico oxidável, preferencialmente uma poliamida (mais preferencialmente m-xilileno-adipamida, freqüentemente chamada de MXD6) e um metal promotor de oxidação (tal como um composto de cobalto).

[009] A patente US 5 529 833 descreve uma composição compreendendo um recuperador de oxigênio hidrocarboneto etilenicamente insaturado catalisado por um promotor tal como um catalisador de metal de transição e um contra-íon cloreto, acetato, estearato, palmitato, 2-etileno-hexanoato, neodecanoato ou naftenato. Os sais metálicos preferidos são escolhidos dentre 2-etileno-hexanoato de cobalto (II) e neodecanoato de cobalto (II).

[0010] As patentes US 6 406 766, US 6 558 762, US 6 346 308, US 6 365 247 e US 6 083 585 ensinam a funcionalizar o componente oxidável tal como um oligômero

polibutadieno e reagi-lo na espinha dorsal de uma matriz polimérica principal, tal como um poli(tereftalato de etileno) (PET). Tal composição pode ser incorporada na parede de um recipiente como uma camada separada da parede do recipiente, ou pode compreender toda a parede.

[0011] Recuperadores metálicos elementais ou reduzidos são outras técnicas de barreira ativa. Estes materiais, usualmente na presença de um promotor tal como cloreto de sódio, não são reativos com o oxigênio até que sejam expostos à umidade que desencadeia a reação. A vantagem do recuperador metálico é que um pélete contendo um recuperador baseado em metal não vai reagir com o oxigênio a menos que seja posto em contato com umidade, um componente que é externo ao pélete. O uso de um agente externo à composição do pélete para iniciar a reação torna este um sistema desencadeante. Isto está em contraste absoluto com os sistemas orgânicos discutidos anteriormente que são ativos quando os ingredientes são combinados para compor o recipiente ou pélete. Deve ser notado que há alguns compostos reativos a oxigênio que têm tanto uma reatividade inerente com oxigênio como também uma reatividade promovida ou desencadeada.

[0012] A técnica tradicional de fazer um artigo multicomponente com um material de barreira passiva introduz os componentes individuais até o gargalo de uma extrusora final de mistura em fundido para obter uma mistura homogênea. Frequentemente, os componentes são incompatíveis, o que significa que formam pelo menos duas fases, e formam dispersões dos componentes menores no componente principal. No caso em que os componentes são solúveis e assim compatíveis entre si, os componentes menores são absorvidos no componente principal criando uma única fase. Algumas vezes, os componentes interagem ou inter-reagem uns com os outros, como é o caso com os artigos termocurados.

[0013] A patente US 5 627 218 caracteriza as reações interativas/inter-reativas como aquelas reações em que, com a mistura em fundido, são iniciadas as inter-reações dos materiais contidos. As reações interativas/inter-reativas são adicionalmente caracterizadas pela patente US 5 627 218 como reações em que "os tempos de reação dos reagentes contidos no pélete são geralmente longos em comparação com o tempo exigido para o

processo de moldagem ou extrusão. O aumento do tamanho molecular e da complexidade de ligação resultantes melhora as propriedades físicas e ocorre em grande parte após o material ter tomado o formato final. A cura pós-moldagem pode ser deixada a ocorrer lentamente ou uma cura em forno pode ser efetuada a qualquer tempo".

[0014] A técnica tradicional de adicionar os componentes ao gargalo da etapa final de extrusão misturando em fundido é muito cara. Cada componente deve ser precisamente adicionado em cada extrusora. Isto cria múltiplos sistemas de manipulação e alimentação para cada extrusora. É desejável, portanto, prover uma única corrente de alimentação na extrusora com uma única corrente de alimentação contendo as quantidades apropriadamente dosadas dos vários componentes dentro de cada pélete.

[0015] Uma solução para o problema de dosagem é a pré-composição dos componentes com uma extrusora maior mais econômica e fornecer o material pré-composto às várias extrusoras finais de mistura em fundido que fabricam o artigo. Enquanto a pré-composição alcança alguma economia de escala, ela adiciona etapas de processamento adicionais.

[0016] Uma outra técnica pré-compõe e concentra os componentes menores do artigo em um concentrado de péletes de alimentação, em que os componentes menores do artigo estão presentes em níveis muito mais altos que aqueles do artigo final. De fato, o componente menor do artigo final pode realmente estar presente num concentrado em um nível maior que o componente principal do artigo acabado. O concentrado é então misturado fisicamente com péletes consistindo essencialmente do componente principal. A mistura física é feita em razões que criam a razão desejada dos componentes no artigo acabado. A mistura física pode então ser adicionada a extrusora final de mistura em fundido como uma única alimentação. Alternativamente, o concentrado e o componente principal podem ser adicionados a extrusora final de mistura em fundido como duas alimentações. Isto reduz o número de correntes de alimentação e de erro de dosagem quando as quantidades dos componentes menores são muito pequenas no artigo final.

[0017] A abordagem do concentrado ainda sofre de ter mais de uma alimentação a extrusora final de mistura em fundido. Também, a pré-composição falha quando o pélete pré-composto exige um processamento adicional antes da etapa de mistura final em

fundido. Frequentemente, um processamento subsequente, tal como exposição ao calor, gera e libera compostos de um componente que degradam as propriedades de outro componente. Estes compostos podem ser classificados como os subprodutos de processamento térmico.

[0018] Um subproduto de processamento térmico é um composto contido no componente e liberado durante o processamento térmico, ou produzido durante o processamento térmico, ou ambos.

[0019] A liberação de um subproduto de processamento térmico significa que o composto (subproduto) é liberado ou extraído do componente durante o processamento térmico.

[0020] Uma vez liberado do primeiro componente, o subproduto contata e reage com o segundo componente ou com um subproduto do segundo componente para criar um atributo negativo tal como uma alteração indesejada de cor, odor, ou gás. Os subprodutos de processamento térmico não se limitam aos produtos de reação, mas podem ser monômero não reagido, oligômeros de baixo peso molecular, estabilizantes de decomposição, catalisadores ou outros aditivos que são liberados durante o processamento térmico.

[0021] As misturas de poliéster-poliamida são representantes de tais sistemas. Os poliésteres e as poliamidas são ambos extremamente higroscópicos. A presença de umidade na fase líquida hidrolisa a cadeia polimérica, reduz o peso molecular e compromete a resistência do polímero. Portanto, ambos devem ser secados antes da mistura em fundido final imediatamente anterior à moldagem do artigo. Quando armazenados sob condições padrão, tais como aquelas tipicamente experimentadas em condições de um armazém (p.ex., 50% de umidade relativa, > 25°C, ar), o poliéster e a poliamida podem absorver umidade em níveis que estão bem acima dos limites comercialmente aceitáveis (> 1000 ppm). A prática industrial é a de secar os compostos até menos de 50 ppm de umidade. Após a pré-composição, os péletes de poliéster-poliamida são cristalizados e então transportados para a extrusora de mistura em fundido final. Os péletes de poliéster-poliamida devem ser secados imediatamente antes da adição na extrusora de mistura em fundido. Esta operação de secagem vai remover tipicamente

pelo menos 50% da umidade contida no composto antes da etapa de secagem térmica. A secagem do poliéster na presença de uma poliamida cria um material altamente colorido. A descoloração do artigo final ocorre tanto quando os péletes de poliéster e poliamida homogeneamente misturados são secados e então são extrusados no artigo final como também quando os péletes de poliéster separados são secados na presença de péletes de poliamida e então são extrusados no artigo final.

[0022] A secagem sob nitrogênio não alivia o problema porque os subprodutos gerados a partir dos componentes durante a secagem sob nitrogênio são os mesmos subprodutos gerados durante a secagem em ar quente. Acredita-se que o poliéster gera subprodutos durante o processamento térmico, tais como acetaldeído, que são removidos durante o processo de secagem. Brandi e Schraldi (*Polymer Preprints*, 2004, 45 (1), 992) indicam que a cor amarela originada pela secagem é criada pela reação do acetaldeído gerado a partir do poliéster com os grupos terminais amino da poliamida.

[0023] A mudança de cor do sistema poliéster-poliamida é exacerbada em aplicações industriais em que o secador contém um leito regenerativo que remove a água do ar e recicla o ar livre de água contendo o acetaldeído e outros materiais. Enquanto a umidade é removida do ar reciclado, o acetaldeído e outros materiais permanecem e são reciclados com o ar livre de água, intensificando ainda mais o problema. O uso de um concentrado tem pouco ou nenhum impacto sobre o problema. Acredita-se que as partículas de poliamida finamente dispersada têm uma grande área de superfície com a qual reagem com os subprodutos gerados durante o processo de secagem. Também não está claro se a cor vem de mais de uma reação, tal como a reação com acetaldeído seguida de uma reação com oxigênio.

[0024] A polimerização em fase sólida aumenta eficientemente o peso molecular, como medido pela viscosidade intrínseca de ambos poliésteres e poliamidas. No processo de polimerização em fase sólida, os péletes são expostos a temperaturas menores que a temperatura em que os péletes se tornam líquidos. Esta exposição à temperatura ocorre na presença de uma força de acionamento tal como um gás inerte ou vácuo. Os subprodutos da reação de polimerização são removidos do pélete forçando assim um aumento de equilíbrio no peso molecular do polímero. Porque o poliéster e a poliamida são

ambos peletizados durante a fabricação, a patente US 5 340 884 advoga combina-los no ponto em que um ou o outro pélete é cortado durante sua fabricação original. Combinar o poliéster e a poliamida onde um ou o outro é cortado em péletes elimina uma etapa subsequente de extrusão e corte. Entretanto, a combinação do poliéster e da poliamida na primeira etapa de corte requer que o pélete multicomponentes de poliéster-poliamida seja submetido e resista às etapas de processamento térmico conhecidas como cristalização, polimerização em fase sólida e secagem. Estas etapas de processamento térmico podem ocorrer de 40°C até uma temperatura pouco menor que a temperatura em que o pélete se torna líquido, como 1°C, ou mais tipicamente por razões comerciais, 5°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

[0025] Enquanto a patente US 5 340 884 advoga combinar o poliéster e a poliamida na primeira etapa de corte, ela indica e os exemplos abaixo demonstram que combinações homogeneamente dispersadas da poliamida e do poliéster em concentrados e em pré-compostos não podem ser expostas às condições de polimerização em fase sólida sem destruir o peso molecular da poliamida e sem causar alterações dramáticas de cor. A patente US 5 340 884 minimiza isto usando um concentrado de poliamida pré-composto para ser misturado com o poliéster. Enquanto um concentrado pré-composto pode reduzir alguns dos efeitos do processamento térmico subsequente, ele não é muito efetivo. O concentrado de poliamida-poliéster sofre do mesmo problema dos péletes separados de poliéster e poliamida secados juntos.

[0026] Em um processo de cristalização, o material do pélete passa de substancialmente amorfo para cristalino. Os péletes poliméricos são freqüentemente amorfos mas cristalizam quando submetidos a calor e tempo. A cristalinidade é freqüentemente expressa como cristalinidade percentual e é freqüentemente interpolada pela divisão da diferença entre a densidade do material e a densidade amorfa do material, pela diferença entre a densidade 100% cristalina e a densidade amorfa (0% de cristalinidade). Para o poli(tereftalato de etileno) ou o copolímero de tereftalato de etileno, a densidade amorfa é 1,335 g/cm³, a densidade cristalina é 1,455 g/cm³, e a expressão para uma dada amostra é portanto:

$$(D_s - 1,335) / (1,455 - 1,335)$$

em que D_s é a densidade da amostra em g/cm^3 .

[0027] Os níveis de cristalinidade também podem ser determinados por calorimetria de análise diferencial (DSC) que relaciona a quantidade de calor necessária para fundir o material com a quantidade de calor necessária para fundir uma amostra de 100% de cristalinidade.

[0028] A pré-composição de componentes reativos a oxigênio em um pélete sofre das mesmas limitações da mistura de poliéster-poliamida. A pré-composição de péletes reativos a oxigênio é particularmente cara porque os péletes pré-compostos são reativos a oxigênio e devem ser armazenados e transportados em ausência de oxigênio. Os péletes reativos a oxigênio são portanto embalados em ausência de oxigênio sob nitrogênio em bolsas de papel alumínio vedadas.

[0029] Adicionalmente, o pélete pré-composto reativo a oxigênio não funciona para tratamentos pós-térmicos, tais como secagem. Um pré-composto de um poliéster e um material reativo a oxigênio deve ser secado antes da mistura em fundido final. Assim, os péletes devem ser capazes de suportar o processo de secagem. A secagem com ar quente diminui significativamente a capacidade do material reativo a oxigênio de consumir oxigênio.

[0030] A patente US 6 406 766 ensina que os processos pós-polimerização tais como secagem, desvolatilização, cristalização e polimerização em estado sólido diminuem a capacidade de recuperação de oxigênio e ensina que a perda de atividade de recuperação de oxigênio pode ser minimizada pela realização de tais operações na ausência estrita de oxigênio e pela limitação da exposição do copolímero a oxigênio após tais operações.

[0031] Quanto a estas limitações, a abordagem industrial atual pré-compõe um material sensível a oxigênio com um promotor/catalisador em um concentrado contendo o componente principal do artigo acabado para criar um material reativo a oxigênio, embarca o material reativo a oxigênio em bolsas de papel alumínio e subseqüentemente seca o concentrado na presença de nitrogênio ou vácuo imediatamente antes da sua adição no processo de extrusão de mistura em fundido final.

[0032] Uma alternativa utiliza péletes separados: um pélete contendo o componente sensível a oxigênio e o outro pélete contendo o componente principal e o promotor. Vários

problemas são criados por esta alternativa. Primeiro, a dosagem precisa dos componentes é difícil por causa da estratificação causada pelas várias gravidades específicas e propriedades eletrostáticas dos péletes. Segundo, a pré-composição do componente sensível a oxigênio com os outros componentes e a adição do promotor/catalisador durante a etapa de mistura em fundido final podem eliminar custos de armazenagem mas reintroduz as dificuldades de dosagem e sistemas de alimentação separados.

[0033] A patente US 5 627 218, e a patente correlata US 5 747 548 descrevem um pélete compartimentalizado (com zonas) em que componentes interativos ou inter-reativos são mantidos em compartimentos ou zonas separadas no pélete até a etapa de mistura em fundido final. Os componentes interativos/inter-reativos são reagentes químicos que são termicamente ativados para participar em uma reação química com a utilização do pélete em uma operação de moldagem. O tipo de reação classificado como interativo ou inter-reativo é aquele em que os componentes têm reações que devem ser executadas por completo para que os produtos possam ser padronizados e o crescimento macromolecular seja limitado durante a moldagem para evitar que o produto se torne rígido demais para moldar. Em contraste, a composição em péletes compartimentalizados da patente US 5 627 218 utiliza a lentidão das reações para permitir o preenchimento fácil do molde antes da reação converter os materiais de fluxo fácil em materiais de fluxo menos fácil. As taxas de reação dos compostos inter-reativos/interativos são quase universalmente lentas. Com a mistura em fundido, iniciam-se as inter-reações dos materiais contidos. Os tempos de reação dos reagentes contidos no pélete é geralmente longo em comparação com o tempo exigido para o processo de moldagem ou extrusão. O aumento resultante de tamanho molecular e complexidade de ligação aumenta as propriedades físicas e ocorre em boa parte após o material ser formatado no seu formato final. A cura pós-moldagem pode ser deixada a ocorrer lentamente ou uma cura em forno pode ser efetuada a qualquer tempo.

[0034] O processamento de extrusão reativa é típico de termocurados. Enquanto em teoria alguns poliésteres-poliâmidas podem reagir levemente no que é conhecido como trans-aminação, a reação seria muito rápida e certamente não aumentaria o peso molecular ou a viscosidade, nem continuaria após a etapa de extrusão em fundido. É sabido que o poli(tereftalato de etileno) não reage como poli(m-xilileno adipamida), MXD6.

[0035] As patentes US 5 627 218 e US 5 747 548 ensinam que os péletes compartimentalizados contêm um ou mais reagentes químicos que são ativados termicamente para participar em uma reação química com a utilização dos péletes numa operação de moldagem. Os catalisadores que aumentam a reação também podem ser incluídos. Em adição à pelo menos dois reagentes químicos, as patentes também contemplam aditivos não quimicamente reativos tais como fibras de reforço, corantes, lubrificantes e similares.

[0036] Ao manter os componentes interativos/inter-reativos separados até a mistura em fundido, um único pélete é usado os sistemas complicados de alimentação associados com a etapa final de mistura em fundido são evitados. Nem a patente US 5 627 218 nem a patente US 5 747 548 contemplam ou descrevem o uso de péletes compartimentalizados quando a reação é com o subproduto de processamento térmico de um outro componente ou com um composto externo ao pélete, tal como oxigênio.

[0037] A patente US 6 669 986 descreve o uso do pélete compartimentalizado para auxiliar na secagem dos poliésteres não cristalizáveis ao envolvê-los com um poliéster cristalizável para evitar a formação de blocos ou a aderência. Para efetuar isso, a patente US 6 669 986 ensina que os componentes sejam quimicamente similares e o fenômeno em discussão é evitar que a forma física do poliéster não cristalizável grude nela mesma. A patente US 6 669 986 nem descreve nem contempla o uso de péletes compartimentalizados para proteger os produtos de uma reação química, em particular a reação com subprodutos de processamento térmico ou a reação com compostos externos tais como o oxigênio do ar.

[0038] A patente US 6 669 986 também descreve proteger os ingredientes do pélete da água quando a água dispara a reação de um recuperador de oxigênio baseado em metal. Como discutido antes, esta é uma proteção de um mecanismo de disparo e não descreve proteção de reação com um composto ou quando o promotor está dentro do pélete. Entretanto, a patente US 6 669 986 não ensina a proteção dos componentes da reação com oxigênio ou com subprodutos de outros componentes.

[0039] As patentes US 5 747 548 e US 6 669 986 descrevem, ambas, como fazer tais péletes compartimentalizados ou com zonas. Exemplos de composições não contempladas

pelo estado da técnica são aquelas composições de péletes em que pelo menos um componente reage com subprodutos do outro componente, em que tais subprodutos são o produtos de um processamento adicional tal como o processamento térmico, ou quando pelo menos um dos componentes reage com compostos do ambiente tais como o oxigênio encontrado no ar.

[0040] O presente invento se refere a um processo e aos artigos necessários para simultaneamente processar termicamente pelo menos dois compostos quando um dos compostos reage com um subproduto do processamento térmico ou com um composto do ambiente circundante. O processo envolve criar um pélete de regiões distintas em que os componentes são colocados em regiões para controlar a degradação dos compostos no pélete durante as etapas de processamento subsequente incluindo armazenar os péletes em um ambiente contendo oxigênio tal como o ar. Especificamente, a construção do pélete permite que os materiais sejam termicamente tratados e minimiza ou evita as reações químicas com os subprodutos criados durante o processamento térmico, minimiza ou evita a reação dos componentes no pélete com compostos do ambiente, tal como o oxigênio que ocorre no ar, e controla o aumento no peso molecular de um composto com relação ao outro.

[0041] Mais especificamente, o presente invento descreve um pélete de resina compreendendo um composto sensível a oxigênio, um componente inerte a oxigênio e um promotor de reação, em que o componente sensível a oxigênio está presente em uma primeira zona compartimentalizada, e em que o componente inerte a oxigênio está presente em uma segunda zona compartimentalizada.

[0042] O invento em objeto revela adicionalmente um pélete de resina compreendendo um componente reativo a oxigênio e um componente inerte a oxigênio, em que o componente reativo a oxigênio está presente em uma primeira zona compartimentalizada, e em que o componente inerte a oxigênio está presente em uma segunda zona compartimentalizada.

[0043] O presente invento revela adicionalmente um pélete de resina compreendendo um primeiro componente e um segundo componente em que o primeiro componente libera um subproduto durante o processamento térmico, o qual é reativo com o segundo

componente e/ou com um subproduto liberado pelo segundo componente, e em que o primeiro componente está presente em uma primeira zona compartimentalizada e em que o segundo componente está presente em uma segunda zona compartimentalizada.

[0044] O presente invento revela adicionalmente um pélete de resina que compreende uma primeira zona compartimentalizada e uma segunda zona compartimentalizada, em que a primeira zona compartimentalizada compreende um poliéster termoplástico e a segunda zona compartimentalizada compreende uma poliamida, em que a primeira zona compartimentalizada representa pelo menos 0,1% do volume total do pélete de resina, e em que a segunda zona compartimentalizada representa pelo menos 0,1% do volume total do pélete de resina.

[0045] O presente invento revela adicionalmente um pélete de resina compreendendo um primeiro componente e um segundo componente, em que o primeiro componente é escolhido dentre o grupo que consiste de um composto sensível a oxigênio, um composto reativo a oxigênio, um composto inerte a oxigênio, um promotor de reação; um composto que libera um subproduto durante o processamento térmico que é reativo com o segundo componente e/ou com um subproduto liberado pelo segundo componente, e um segundo componente que é diferente do primeiro componente e que é escolhido dentre o grupo que consiste de um composto sensível a oxigênio, um composto reativo a oxigênio, um composto inerte a oxigênio, um promotor de reação, um composto que libera um subproduto durante o processamento térmico que é reativo com o primeiro componente e/ou com um subproduto liberado pelo primeiro componente e em que o primeiro componente está presente numa primeira zona compartimentalizada e o segundo componente está presente em uma segunda zona compartimentalizada.

[0046] O presente invento adicionalmente revela um processo para tratar termicamente um pélete de resina compreendendo um primeiro componente e um segundo componente em que o primeiro componente é escolhido dentre o grupo que consiste de um composto sensível a oxigênio, um composto reativo a oxigênio, um composto inerte a oxigênio, um promotor de reação; um composto que libera um subproduto durante o processamento térmico que é reativo com o segundo componente e/ou com um subproduto liberado pelo segundo componente, e um segundo componente

que é diferente do primeiro componente e que é escolhido dentre o grupo que consiste de um composto sensível a oxigênio, um composto reativo a oxigênio, um composto inerte a oxigênio, um promotor de reação, um composto que libera um subproduto durante o processamento térmico que é reativo com o primeiro componente e/ou com um subproduto liberado pelo primeiro componente, em que o primeiro componente está presente em uma primeira zona compartimentalizada e em que o segundo componente está presente em uma segunda zona compartimentalizada, compreendendo aquecer o pélete de resina até uma temperatura que esteja dentro da faixa que vai de 40°C até uma temperatura que esteja pelo menos 1°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

[0047] A fig. 1 ilustra um pélete de resina com dois compartimentos ou zonas na configuração cerne-bainha.

[0048] A fig. 2 ilustra um pélete de resina com dois compartimentos ou zonas na configuração cerne-bainha em que o cerne é encapsulado, circundado ou encerrado por uma camada de bainha externa.

[0049] A fig. 3 ilustra um pélete de resina com três compartimentos ou zonas em uma configuração multicamadas ou em sanduíche.

[0050] A fig. 4 ilustra um pélete de resina de três zonas compartimentalizadas configuradas em duas camadas concêntricas envolvendo um cerne.

[0051] Um benefício do presente invento é indicado para composições de processamento térmico em que pelo menos um composto gera e libera um subproduto durante o processamento térmico que impacta nas propriedades da composição final. Ao dispor os componentes em compartimentos separados, a reação com os subprodutos gerados é minimizado.

[0052] Um benefício adicional do presente invento é o de permitir que sistemas reativos a oxigênio sofram operações subseqüentes de tratamento pós-térmico tais como secagem, desvolatilização, cristalização, polimerização em estado sólido e armazenagem em um ambiente de oxigênio tal como ar.

[0053] A secagem, cristalização e polimerização em fase gasosa são processos térmicos que se beneficiam do presente invento. O processamento térmico contemplado

no presente invento ocorre abaixo da temperatura em que os conteúdos do pélete se tornam suficientemente líquidos para provocar a mistura das zonas. O aquecimento do pélete até que todos os componentes termoplásticos do pélete sejam líquidos é conhecido como processamento de extrusão. Embora o processamento de extrusão seja um tipo de processamento térmico, ele não é do tipo de processamento térmico praticado de acordo com o presente invento e portanto está excluído. Como usado aqui, portanto, a frase "aquecer rapidamente o pélete para que uma quantidade suficiente dos conteúdos do pélete se tornem líquidos de modo que as zonas se misturem" não é um tratamento térmico contemplado pelo presente invento.

[0054] Uma forma de realização especial do presente invento é um compartimento interno encapsulado por um compartimento externo. Deve ser entendido que em tal forma de realização, a exposição à temperatura pode fundir ou liquefazer o material no cerne encapsulado sem fundir a pele que envolve o cerne. Este pélete com um compartimento interno liquefeito e pele sólida não é considerado um pélete líquido.

[0055] Os problemas da reação de subprodutos associados com o processamento térmico como definido na presente descrição e a reação com o oxigênio durante o armazenamento podem ser significativamente reduzidos, se não eliminados, através da disposição apropriada dos componentes em zonas ou compartimentos de um pélete como construção compartimentalizada ou em zonas. Em uma outra forma de realização, o pélete compartimentalizado minimiza a exposição dos vários componentes aos subprodutos do processamento térmico. Em uma outra forma de realização, os componentes sensíveis a oxigênio são mantidos sem reagir com materiais externos tais como oxigênio até a mistura em fundido final. Numa terceira forma de realização, o componente inerte envolve o componente reativo a oxigênio e evita que o oxigênio reaja com o componente reativo a oxigênio.

[0056] Numa quarta forma de realização, o composto sensível a subproduto é envolvido por um composto que é quimicamente similar ao material que produz o subproduto, mas o material envolvente não produz o subproduto. Este pélete é então colocado com péletes do material que produz o subproduto e é processado termicamente. Uma variação da quarta forma de realização é quando o material quimicamente similar é

colocado entre o material reativo a subproduto e o material que produz o subproduto.

[0057] Uma quinta forma de realização é um pélete compartimentalizado aditivo com uma alta concentração de um componente envolvido por uma camada protetora do outro componente. Por exemplo, poderia ser usado um pélete com 95% de uma zona de cerne de poliamida circundada por 5% de uma zona de bainha de poliéster. Este pélete poderia ser submetido a todos os processos térmicos com os péletes de poliéster ou ele poderia ser adicionado ao secador que alimenta a extrusora.

[0058] Uma sexta forma de realização dispõe pelo menos um recuperador de acetaldeído no pélete e mantém o recuperador essencialmente afastado do acetaldeído gerado e removido durante o processamento térmico. Após o processamento térmico, o recuperador é dispersado no polímero durante a extrusão de mistura em fundido final e recupera o acetaldeído residual deixado pela polimerização em fase sólida e o acetaldeído gerado durante a etapa de extrusão de fundido. Mais reagente ou catalisador seria necessário para um pélete homogeneamente disperso. Isto se deve ao fato do teor de acetaldeído do poliéster ser muito alto imediatamente em seguida à etapa de polimerização em fundido.

[0059] As patentes US 5 258 233, US 5 340 884 e US 5 650 469, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, ensinam o uso de uma poliamida para reagir com e recuperar acetaldeído a partir de um polímero de poliéster. Ficará evidente para os técnicos da área que enquanto a presente descrição utiliza poliéster e poliamida, a poliamida poderia ser substituída por qualquer composto que reaja ou que catalise a reação de acetaldeído. Por exemplo, a patente US 6 274 212, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, ensina o uso de recuperadores orgânicos contendo heteroátomo que reagem com acetaldeído para formar anéis de 5 ou 6 membros não ligados, com a antranilamida sendo o recuperador preferido. A patente US 6 569 479 ensina o uso de catalisadores para iniciar a reação de acetaldeído com oxigênio. Outros exemplos de compostos usados para reduzir o acetaldeído são catalisadores de oxidação ativa que catalisam a reação de acetaldeído com oxigênio, e catalisadores de transferência de hidreto que catalisam uma reação de transferência de hidreto entre uma molécula doadora orgânica, acetaldeído, 1,8-diaminonaftaleno, ácido 3,4-diaminobenzóico,

antranilamida, biureto, malonamida, alantoína, salicilamida, salicilanilida, o-fenilenodiamina, ácido 3,4-diaminobenzóico, 1,8-diaminonaftaleno, o-mercaptobenzamida, N-acetilglicinamida, malonamida, 3-mercapto-1,3-propanodiol, ácido 4-amino-3-hidroxibenzóico, sal dissódio do ácido 4,5-dihidroxi-2,7-naftalenodisulfônico, biureto, 2,3-diaminopiridina, 1,2-diaminoantraquinona, dianilinoetano, alantoína, 2-aminobenzenosulfonamida e 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol ou um catalisador de oxidação ativo escolhido dentre o grupo que consiste de sal de cobalto, sal de manganês, e um composto compreendendo uma amina, uma fosfina ou um álcool complexado com um metal de valência variável. O catalisador de transferência de hidreto pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de óxido hidroso de zircônio, óxido hidroso de nióbio, e óxido hidroso de tântalo.

[0060] É especificamente registrado que este efeito é aplicável em compostos que reagem com acetaldeído e aqueles compostos que catalisam a redução de acetaldeído. Portanto a frase "recuperador de acetaldeído" se refere ao composto que reage diretamente com acetaldeído ou a um composto que catalisa a reação de acetaldeído com um outro composto. Alguns desses compostos são descritos no pedido de patente US 2005/0014929, intitulado "Method to Decrease the Aldehyde Content of Polyesters", cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. Um composto listado é o óxido de zircônio. Exemplos de recuperadores de acetaldeído disponíveis no mercado são ácido antanílico amida (Colormatrix Corporation, Cleveland, OH, USA) e bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol difosfito (Clariant Corporation, Cesa-nox NTA0050113).

[0061] Uma sétima forma de realização é envolver o material reativo ao subproduto com um material que não produz o subproduto. Esta estrutura poderia ser uma poliamida envolvida por poli(tereftalato de neopentila). Este pélete seria misturado com péletes de poli(tereftalato de etileno) e a mistura seria subseqüentemente simultaneamente processada termicamente. Alternativamente, também pode ser usada uma estrutura tendo 3 zonas compartimentalizadas tendo um cerne (41) que compreende uma poliamida em que o cerne é encerrado por uma camada intermediária (42) que compreende poli(tereftalato de neopentila), que por sua vez é envolvida por uma camada externa (43) que compreende poli(tereftalato de etileno).

[0062] O seguinte demonstra como a estrutura de pélete compartimentalizado supera os problemas de processamento térmico simultâneo de dois ou mais componentes quando pelo menos um componente reage com o subproduto do outro componente. O processamento térmico é a exposição do pélete a uma temperatura maior que 70°C, com ou sem ar ou gás inerte, tal como num vácuo, mas em temperaturas inferiores àquela em que o pélete se funde. Deve ser registrado que esta temperatura pode ser maior que o ponto de fusão de um dos polímeros quando aquele polímero é encapsulado por uma pele de um polímero com um ponto de fusão maior. A secagem, cristalização, desvolatilização e polimerização em fase sólida, também conhecida como polimerização em estado sólido, como discutido abaixo, são exemplos de tal processamento térmico.

[0063] As patentes US 5 627 218 e US 5 747 548, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, ensinam muitas técnicas para fabricar péletes compartimentalizados. Em uma forma de realização, há pelo menos duas zonas ou regiões no pélete, preferencialmente um cerne e uma bainha. A menos que seja indicado de outra forma, a estrutura preferida de pélete é a cerne-bainha com extremidades vedadas, como ensinado pela patente US 6 669 986, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência.

[0064] A estrutura de cerne-bainha é obtida usando duas extrusoras. Se for desejado um terceiro matéria em uma outra zona, é necessário uma extrusora adicional. A primeira extrusora fornece a alimentação líquida que forma o material do cerne que é linearmente extrusado no centro do cordão. Ao mesmo tempo, o material da bainha é extrusado na segunda extrusora em uma camada de bainha que cobre concentricamente o cerne. A patente US 6 669 986 descreve um aparato com fieira de múltiplos furos para fabricar o pélete cerne-bainha. A fig. 1 ilustra o pélete compartimentalizado cerne-bainha tendo um cerne (1) que é substancialmente coberto por uma bainha (2). Na forma preferida de realização, o poliéster seria extrusado na bainha externa (2) e a poliamida (MXD6) seria extrusada no cerne (1). É evidente para os técnicos da área que o cordão poderia consistir de mais de duas camadas concêntricas anulares, tais como a fig. 4. Isto poderia ser feito usando uma outra extrusora e uma fieira diferente.

[0065] A primeira etapa é a de extrusar um cordão multicamadas. Um componente é

extrusado no centro do pélete e o outro componente é extrusado em torno do componente central. O cordão multicamadas extrusado é cortado por um peletizador antes ou depois de ser resfriado, como exigido, e formado em péletes multicamadas.

[0066] O cordão é então resfriado por meio de métodos convencionais. Por exemplo, o cordão pode ser imerso em um tanque de água com água fria. O cordão multicamadas resfriado com água é preferencialmente enviado para o peletizador após remover a umidade da superfície, freqüentemente feito por um secador giratório.

[0067] O peletizador corta o cordão multicamadas em um comprimento especificado acionando uma faca rotatória ou similar. Pelo corte do cordão multicamadas como ele é, são obtidos péletes multicamadas de forma colunar dupla compreendendo o material de cerne e o material de bainha.

[0068] Em geral, os péletes multicamadas são fabricados com um diâmetro externo de cerca de 2 a 8 mm. O presente invento também não é limitado aos péletes feitos a partir de cordões. Por exemplo, como revelado na patente US 5 627 218, os polímeros termoplásticos podem ser moldados em folhas em camadas que então são cortadas na forma de um cubo. A estrutura mínima é de duas camadas, mas a estrutura preferida para uma estrutura moldada de acordo com o presente invento é ilustrada na fig. 3. Na construção em sanduíche ou camadas há pelo menos três camadas em que a camada do meio (33) é envolvida num sanduíche entre uma primeira camada externa (31) e uma segunda camada externa (32).

[0069] As zonas compartimentalizadas podem ser classificadas como uma primeira zona compartimentalizada, uma segunda zona compartimentalizada, e seqüencialmente rotulada com cada número crescente de zona. Por exemplo, um projeto cerne-bainha tem um mínimo de duas zonas compartimentalizadas. O projeto cerne-bainha poderia ter mais zonas dependendo do número de anéis concêntricos.

[0070] O tamanho da zona compartimentalizada distingue-a da zona associada com uma dispersão homogênea. A dispersão homogênea cria zonas, mas elas são finamente divididas, com cada zona representando uma percentagem muito pequena do volume total do pélete. A zona compartimentalizada seria uma percentagem muito maior do volume total.

[0071] Isto é facilmente demonstrado usando o cerne-bainha mostrado na fig. 1. A percentagem do volume da zona compartimentalizada (cerne) relativa ao pélete inteiro é a razão do diâmetro do cerne para o diâmetro da porção cilíndrica do pélete. A razão dos raios também funciona. Esta razão pode ser estimada verificando a fieira de extrusão e usando a razão dos diâmetros dos furos que moldam o cordão. A razão real pode ser medida por SEM (microscopia eletrônica de varredura), exame microscópico, ou separação dos componentes e cálculo do volume necessário associado com o peso ajustado à densidade dos componentes recuperados.

[0072] Para ser uma zona compartimentalizada, o volume da zona deve ser de pelo menos 0,001% do volume total do pélete. Na prática, é mais preferido 0,01% do volume, com 0,1% do volume total sendo o mais preferido.

[0073] Uma explicação para a superioridade do pélete multicomponente é que através da disposição apropriada, o componente reativo não é exposto ao subproduto liberado. Na maioria dos processos térmicos, os subprodutos irradiam para fora a partir do centro do pélete e se difundem através do polímero para a parede externa onde os subprodutos são removidos da superfície do pélete. Acredita-se portanto que é vantajoso, mas não é essencial para o presente invento, posicionar o componente que libera o subproduto reativo entre a parede externa do pélete e o componente que reage com o subproduto. Uma bainha de poliéster e um cerne de poliamida é um exemplo desta estrutura. A estrutura reversa, de posicionar o componente reativo entre a parede e o componente que libera o subproduto passaria o subproduto através do componente reativo possivelmente degradando e descolorindo o componente reativo.

[0074] A diferença em área de superfície é uma outra explicação possível para o desempenho aperfeiçoado da estrutura heterogênea compartimentalizada sobre a dispersão homogênea. A dispersão homogênea fraciona o material reativo em partículas finas deixando uma tremenda quantidade de área de superfície disponível para reagir com o subproduto. Manter o material reativo heterogêneo minimiza a área de superfície disponível para reagir e pode permitir que o componente reativo envolva o componente que libera o subproduto.

[0075] Uma forma preferida de realização é o projeto cerne-bainha em que o cerne

compreende a poliamida m-xilileno adipamida (MXD6) com um número de peso molecular médio entre 4000 e 50000 e a bainha compreende um poliéster, especificamente poli(tereftalato de etileno) ou copolímero de poli(tereftalato de etileno) com uma viscosidade intrínseca (I.V.) entre 0,4 e 1,2 dL/g. Uma vez que o pélete é feito, ambos materiais podem então ser adicionalmente processados sob condições padrão de cristalização, polimerização em fase sólida ou secagem em ar sem conferir uma alteração significativa de cor ao artigo acabado quando comparado com um controle que tenha tido o MXD6 homogeneamente dispersado no poliéster e submetido ao mesmo tratamento térmico.

[0076] É especificamente contemplado que o pélete compreende pelo menos um componente com uma I.V. entre 0,2 e 1,2 dL/g. Por exemplo, poderia ser usado um poliéster formador de filme de pelo menos 0,45 dL/g, uma I.V. de alimentação intermediária de 0,49 a 0,59 dL/g, mais preferencialmente de 0,52 a 0,56 dL/g. O pélete também poderia usar uma resina de garrafa de poliéster de I.V. de alimentação variando de 0,59 a 0,69 dL/g, mais preferencialmente de 0,61 a 0,64 dL/g, com uma I.V. típica para garrafas variando de 0,72 a 0,84 dL/g, mais preferencialmente de 0,74 a 0,82 dL/g. Para bandejas de embalagens, a I.V. típica varia de 0,85 a 1,02 dL/g, mais preferencialmente de 0,89 a 0,95 dL/g. Deve ser notado que quando a I.V. medida de um polímero é um único valor, o valor representa a composição de vários comprimentos de cadeia molecular. O aumento típico de I.V. durante o processamento térmico é de pelo menos 0,1 dL/g, mas pode ser tão alto como 0,2 ou mesmo tão alto quanto 0,4 dL/g.

[0077] O presente invento é indiferente quanto a se os materiais são cristalinos ou amorfos. Por exemplo, um pélete com uma bainha de PET de IV 0,49 encapsulando um cerne compreendendo nylon MXD6 com um peso molecular médio de 25000 (MXD6 - Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical) antes da cristalização é uma das formas de realização. Aquele mesmo pélete após a cristalização é uma das formas de realização, e é o mesmo pélete que foi polimerizado em fase sólida e a IV do PET é agora 0,84 e o número de peso molecular médio do nylon MXD6 também foi aumentado. A secagem de um pélete que tenha sido polimerizado em fase sólida também é uma das formas de realização contempladas dos processos térmicos.

[0078] Um técnico da área reconhecerá que o peso molecular é frequentemente aumentado durante o tratamento térmico e que a localização de um componente no pélete influenciará a taxa de aumento da I.V. Uma vez que o peso molecular final tenha sido decidido para cada componente, o técnico da área selecionará um peso molecular de partida mais baixo de cada respectivo componente de modo que o peso molecular final de cada componente após o processamento térmico seja o peso molecular desejado de cada componente exigido pelo artigo final. Esta I.V. de partida pode ser facilmente determinada por técnicas de otimização iterativas tradicionais.

[0079] Um técnico da área também reconhecerá que pode ser feito um pélete com viscosidades intrínsecas e viscosidades de fundido significativamente diferentes em zonas diferentes. Por exemplo, é bem sabido que comonômeros polifuncionais tais como dianidrido piromelítico (PMDA) e pentaeritritol aumentam a taxa de polimerização em fase sólida do poliéster e também diminuem a temperatura para a polimerização no estado sólido. Isto permite reduzir a exposição a altas temperaturas por um longo tempo. O pélete em zonas com PET/PMDA na bainha permitiria o processamento daqueles materiais que não podem tolerar as condições tradicionais de polimerização em fase sólida. Nesta forma de realização o pélete é construído com PET e a quantidade apropriada de PMDA na bainha externa e o material que não pode tolerar o tempo e a temperatura tradicionais está no cerne. Muitos dos recuperadores de acetaldeído e polímeros de barreira tais como poli(álcool etil-vinílico) (EVOH) estão nesta categoria. O pélete é exposto às condições de polimerização em fase sólida e em alguns casos uma menor temperatura por menos tempo que as condições tradicionais.

[0080] Uma outra forma preferida de realização, como ilustrado na fig. 2, é fechar as extremidades do pélete de modo que o cerne (21) seja completamente envolvido e encerrado por uma bainha (21). Esta estrutura envolve o material reativo e veda as extremidades para que não reaja com os subprodutos do processamento térmico que existe no ambiente ao redor ou com o oxigênio que pode existir na atmosfera durante a armazenagem.

[0081] A patente US 6 669 986 ensina que péletes multicamadas esféricos, elípticos ou em forma de disco com a circunferência total incluindo a face de extremidade do material

de cerne revestida com o material da bainha podem ser feitos pelo arredondamento da face de extremidade cortada. Uma forma de fazer um pélete com uma camada de bainha externa que envolva o conteúdo de uma camada interna é cortar o cordão de péletes próximo da fieira sob a água. A estrutura preferida de pélete é um cerne de MXD6 envolvido por um copolímero de poliéster.

[0082] Deve ser reconhecido que a separação absoluta das zonas compartimentalizadas não é essencial. Mesmo que os materiais possam estar em zonas separadas, pode haver alguma poliamida (MXD6) na zona do poliéster e pode haver algum poliéster na zona da poliamida (MXD6).

[0083] De fato, a zona da poliamida ou a zona do poliéster podem ter um compatibilizante homogeneamente dispersado naquela zona para ajudar na compatibilização da poliamida com o poliéster durante a etapa de mistura em fundido final.

[0084] Exemplos de tais compatibilizantes são encontrados no pedido de patente US 2004/0013833 A1 que descreve um recipiente de baixa névoa que compreende pelo menos uma primeira camada compreendendo uma mistura polimérica compatibilizada, dita mistura polimérica compatibilizada compreendendo poliamida, PET ou um copolímero contendo PET, e pelo menos um compatibilizante escolhido dentre PET modificado com ácido isoftálico (IPA) e ionômeros de PET. O pedido de patente também descreve outros compatibilizantes. Este pedido de patente descreve o PET modificado com IPA como preferencial compreendendo de 1 a 6% molar de IPA (ácido isoftálico). O ionômero preferido de PET é o PET sulfonado. Outros compatibilizantes incluem PET modificado com ácido p-tolueno sulfônico, PET modificado com dianidrido piromelítico, e PET modificado com anidrido malêico, ionômeros do tipo poliolefinico modificado por acrílico e bisfenol-A resina epóxi-E44 de baixo peso molecular, anidrido trimelítico acoplado usando um acoplador bifuncional.

[0085] O compatibilizante preferido é um compatibilizante iônico, preferencialmente um copoliéster contendo um grupo sal sulfonato de metal. O íon metálico do sal sulfonato pode ser Na^+ , Li^+ , K^+ , Zn^{++} , Mn^{++} , e Ca^{++} . O grupo sal sulfonato é ligado a um núcleo aromático tal como um núcleo benzeno, naftaleno, difenila, oxidifenila, sulfonildifenila ou

metilenodifenila.

[0086] Preferencialmente, o núcleo ácido aromático é ácido sulfoisoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, e seus ésteres. A faixa preferida do compatibilizante iônico é de 0,1 a 2,0% molar em peso do respectivo ácido ou porção glicol.

[0087] O compatibilizante pode existir como um terceiro componente no pélete compartimentalizado e pode estar presente em qualquer compartimento. Alternativamente, o compatibilizante iônico pode ser polimerizado na cadeia molecular da resina de poliéster.

[0088] Também foi descoberto pelos inventores do presente invento que um PET modificado com ciclohexanodimetanol (CHDM) disponível como PETG na empresa Eastman Chemical Company (USA), é também um compatibilizante (vide ex. 3). Deve também ser entendido que os compatibilizantes, em particular os compatibilizantes baseados em poliéster, não precisam ser dispostos no compartimento da poliamida.

[0089] Por esclarecimento, é especificamente contemplado que a zona menor contém o material da zona maior. Por exemplo, a série do exemplo 4 demonstra o resultado surpreendente que para o pélete de uma bainha de poliéster e cerne de poliamida, a cor do produto final pode ser mantida e a clareza melhorou quando o cerne continha tanto a poliamida e o poliéster em razões pelo menos tão altas quanto 1:1.

[0090] Também foi descoberto que um cerne de poliamida pura cria vazios em altas velocidades de produção de cordões. Altas velocidades de produção com quantidades menores de vazios foram obtidas quando o PET foi colocado no cerne com MXD6. Portanto, pelo menos para a construção de bainha de poli(tereftalato de etileno) ou copolímero de poli(tereftalato de etileno) e cerne de MXD6, o cerne deve conter poli(tereftalato de etileno) e/ou copolímero de poli(tereftalato de etileno) para melhorar a compatibilidade e eliminar vazios em taxas de produção maiores. A quantidade preferida de poliéster no cerne é a quantidade mínima necessária para manter o poliéster como a fase contínua e a poliamida como a fase dispersada. Esta quantidade preferida variará pela I.V. do poliéster e poliamida. Há razões para acreditar que este fenômeno seria aplicável a outras construções, incluindo a construção poliéster/recuperador orgânico

discutida abaixo.

[0091] Uma outra forma de reduzir os vazios é o tradicional ajuste da temperatura da água e do tempo de resfriamento do cordão após a extrusão e antes da peletização. A formação de vazios para a construção de bainha de PET e cerne de MXD6 pode ser reduzida pelo aumento do tempo de resfriamento e elevação da temperatura da água de resfriamento para retardar o resfriamento de modo que o resfriamento diferencial da bainha e do cerne seja minimizado.

[0092] Polímeros termoplásticos adequados para uso no presente invento incluem qualquer homopolímero ou copolímero termoplásticos. Exemplos destes incluem poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas e aromáticas, poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e seus copolímeros, poli(tereftalato de trimetileno) e seus copolímeros, e poli(naftalato de etileno) e seus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, poli(cloreto de vinilo), poli(dicloreto de vinilideno) poli(acrilamida, poli(acrilonitrila, poli(acetato de vinilo), poli(ácido acrílico), poli(éter vinilmetílico) copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de metila, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, poli(hexeno-1), poli(4-metil-penteno-1) e poli(vinilciclohexeno).

[0093] Alguns exemplos de polímeros termoplásticos inertes a oxigênio incluem poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e seus copolímeros, poli(tereftalato de trimetileno) e seus copolímeros, e poli(naftalato de etileno) e seus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, poli(cloreto de vinilo), poli(dicloreto de vinilideno), poli(acrilamida, poli(acrilonitrila, poli(acetato de vinilo), poli(ácido acrílico), poli(éter vinilmetílico), copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de metila.

[0094] Preferencialmente, o polímero termoplástico usado no presente invento compreende um polímero ou copolímero de poliéster tal como um poli(tereftalato de etileno) ou um copolímero cristalizável de poli(tereftalato de etileno). Um copolímero de poli(tereftalato de etileno) é também expresso como poli(co-tereftalato de etileno). Um copolímero de poli(tereftalato de etileno) é um poliéster em que pelo menos 85% das

unidades de repetição ácido com base no número total de unidades de ácido são derivadas do ácido tereftálico ou do diéster do ácido tereftálico, pelo menos 85% das unidades de repetição glicol com base no número total de unidades glicol são derivadas de etilenoglicol e o restante das unidades ácido e/ou glicol são derivados de pelo menos uma unidade de repetição diferente. A terceira unidade de repetição poderia ser, por exemplo, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ciclohexanodimetanol, ou 1,4-butanodiol.

[0095] Por esclarecimento, o termo PET não modificado se refere a poli(tereftalato de etileno) ou copolímero de poli(tereftalato de etileno). O modificador cristalizável se refere à capacidade do polímero em ser cristalizado em alguma extensão, como medido por calorimetria de análise diferencial (DSC). Os níveis típicos de cristalinidade variam de 5 a cerca de 65% dependendo do tipo de tratamento térmico e de técnica de nucleação usada. Tipicamente, um polímero será considerado amorfo quando tiver menos de 5% de cristalinidade.

[0096] Há dois tipos de estrutura cristalina; um é a cristalinidade induzida por cisalhamento, que ordena as moléculas pela exposição do material a força em uma temperatura elevada abaixo do ponto de fusão. Este tipo de cristalinidade é também conhecido como de orientação e ocorre quando as fibras são estiradas ou quando as garrafas são estiradas por sopro. Por causa da ordem e da orientação dos cristais, os materiais com cristalinidade induzida pelo cisalhamento são geralmente límpidos. A cristalinidade não induzida pelo cisalhamento ocorre quando o material amorfo é aquecido na ausência de cisalhamento. O material irá se tornar branco. Esta cristalinidade é aleatória, está na natureza e é muito quebradiça. As formas de realização do presente invento podem ser conduzidas em péletes amorfos (aqueles com menos de 5% de cristalinidade), em péletes cristalinos induzidos por cisalhamento e em péletes cristalinos não induzidos por cisalhamento e péletes com ambas cristalinidades induzida e não induzida por cisalhamento. Os péletes com ambos os tipos de cristalinidade seriam provenientes da orientação do cordão durante o processo de extrusão e então da exposição dos péletes cortados ou do cordão a calor suficiente para converter algum do material amorfo remanescente no pélete em uma morfologia cristalina não induzida por cisalhamento.

[0097] Será entendido que o polímero termoplástico adequado para uso no presente invento pode ser feito em um filme, folha ou artigo moldado por injeção.

[0098] Os polímeros empregados no presente invento podem ser preparados por procedimentos de polimerização convencional bem conhecidos do estado da técnica. Os polímeros de poliéster e os copolímeros podem ser preparados por polimerização em fase fundida envolvendo a reação de um diol com um ácido dicarboxílico, ou com seu correspondente diéster. Vários copolímeros resultantes do uso de múltiplos dióis e diácidos também podem ser usados. Os polímeros contendo unidades de repetição de uma única composição química são homopolímeros. Os polímeros com duas ou mais unidades de repetição quimicamente diferentes na mesma macromolécula são chamados de copolímeros. Por esclarecimento, um polímero de tereftalato, isoftalato e naftalato com etileno glicol, dietileno glicol e ciclohexanodimetanol contém seis monômeros distintos e é considerado um copolímero. A diversidade das unidades de repetição depende do número de tipos diferentes de monômeros presentes na reação de polimerização inicial. No caso de poliéster, os copolímeros incluem reagir um ou mais dióis com um ou mais diácidos, e são algumas vezes chamados de terpolímeros. Adicionalmente, a randomização dos monômeros não é necessária. Um copolímero ou terpolímero também se refere a um polímero com diferentes monômeros, estejam eles em bloco ou em distribuição estatística.

[0099] Os ácidos dicarboxílicos adequados incluem aqueles compreendendo de cerca de 6 a cerca de 40 átomos de carbono. Os ácidos dicarboxílicos específicos incluem, mas não se limitam a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilenodioxidiacético, ácido 1,2-fenilenodioxidiacético, ácido 1,4-fenilenodioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico, e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam aos ésteres ftálico e diésteres naftálicos.

[00100] São também incluídos os monômeros que criam ionômeros de poliéster tais como metalo-sulfonatos. São incluídos nestes os sais isoftalato sulfonato de lítio, de enxofre e de fósforo.

[00101] Estes ácidos ou ésteres podem ser reagidos com um diol alifático tendo de

cerca de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um diol cicloalifático tendo de cerca de 7 a cerca de 14 átomos de carbono, um diol aromático tendo de cerca de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, ou um éter glicol tendo de 4 a 10 átomos de carbono. Os dióis adequados incluem mas não se limitam a 1,4-butanodiol, trimetilenoglicol, 1,6-hexenodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenoglicol, resorcinol, e hidroquinona.

[00102] Os comonômeros polifuncionais também podem ser usados, tipicamente em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 3% molar. Os comonômeros adequados incluem mas não se limitam a anidrido trimelítico, trimetilpropano, dianidrido piromelítico (PMDA) e pentaeritritol. Poliácidos ou polióis formadores de poliésteres também podem ser usados.

[00103] Um poliéster preferido é o poli(tereftalato de etileno) (homopolímero PET) formado a partir da reação aproximadamente estequiométrica 1:1 de ácido tereftálico, ou de seu éster, com etilenoglicol. Um outro poliéster preferido é poli(naftalato de etileno) (homopolímero PEN), formado pela reação aproximadamente estequiométrica de 1:1 a 1:1.6 de ácido naftaleno dicarboxílico, ou de seu éster, com etilenoglicol. Um outro poliéster preferido é o poli(tereftalato de butileno) (PBT). Os copolímeros de PET, copolímeros de PEN e copolímeros de PBT também são preferidos. Os co- e terpolímeros de interesse são PET com combinações de ácido isoftálico ou de seu diéster, ácido 2,6-naftálico ou de seu diéster, e/ou ciclohexanodimetanol.

[00104] A reação de esterificação ou policondensação do ácido carboxílico ou éster com glicol tipicamente ocorre na presença de um catalisador. Os catalisadores adequados incluem, mas não se limitam a, óxido de antimônio, triacetato de antimônio, etilenoglicolato de antimônio, organo-magnésio, óxido de estanho, alcóxidos de titânio, dilaurato de dibutil-estanho, e óxido de germânio. Estes catalisadores podem ser usados em combinação com acetatos ou benzoatos de zinco, manganês, ou magnésio. Os catalisadores compreendendo antimônio são preferidos. Porque estes péletes são desejados na embalagem de alimentos, outros poliésteres adequados são listados no USA 21 CFR 177.1000-177.2910 (revisado na edição de Abril de 1997).

[00105] Um outro poliéster preferido é poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Ele pode ser preparado, por exemplo, reagindo 1,3-propanodiol com pelo menos um diácido aromático ou éster alquila dele. Os diácidos preferidos e os alquil-ésteres incluem ácido

tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT). Conseqüentemente, o PTT compreende preferencialmente pelo menos cerca de 80% molar de TPA ou de DMT. Outros dióis que podem ser copolimerizados em tal poliéster incluem, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclohexano dimetanol e 1,4-butanodiol. Os ácidos aromáticos e alifáticos que podem ser usados simultaneamente para compor um copolímero incluem, por exemplo, ácido isoftálico e ácido sebácico.

[00106] Os catalisadores preferidos para preparar PTT incluem compostos de titânio e de zircônio. Os compostos catalíticos de titânio incluem, mas não se limitam a, alquilatos de titânio e seus derivados, sais complexos de titânio, complexos de titânio com ácidos hidroxicarboxílicos, co-precipitados de dióxido de titânio-dióxido de silício, e dióxido de titânio contendo alcalino hidratado. Exemplos específicos incluem titanato de tetra-(2-etilhexila), titanato de tetraestearila, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titânio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titânio, titanato de tributilmonoacetila, titanato de triisopropilmonoacetila, titanato do ácido tetrabenzóico, oxalatos e malonatos alcalinos de titânio, hexafluorotitanato de potássio, e complexos de titânio com ácido tartárico, ácido cítrico ou ácido láctico. Os compostos preferidos de titânio são tetrabutylato de titânio e tetraisopropilato de titânio. Os compostos correspondentes de zircônio também podem ser usados.

[00107] O polímero preferido desta invenção também pode conter pequenas quantidades de compostos de fósforo, tais como fosfatos, e um catalisador tal como um composto de cobalto, que tende a conferir uma tonalidade azul. Outros agentes que podem ser incluídos são absorvedores de infravermelho, tais como negro de fumo, grafite e vários compostos de ferro.

[00108] A polimerização em fase fundida descrita acima pode ser seguida por uma etapa de cristalização e então uma etapa de polimerização em fase sólida (SSP) para aumentar o peso, como medido pela viscosidade intrínseca, necessário para a fabricação de garrafas. A cristalização e a polimerização podem ser realizadas em uma reação em secador de tambor em um sistema do tipo em lote. Alternativamente, a cristalização e a polimerização podem ser efetuadas em um processo de fase sólida contínuo pelo qual o polímero flui de um recipiente para outro após seu tratamento térmico predeterminado em

cada recipiente.

[00109] As condições de cristalização para o PET preferencialmente incluem uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 150°C. As operações de processamento térmico típicas para cristalizar PET aumentam a cristalinidade do PET no pélete em pelo menos 5%. Nas formas de realização do presente invento, a cristalinidade de cada componente, tal como PET ou poliamida, pode ser aumentada em 5%, ou o aumento na cristalinidade combinada dos dois componentes pode ser de 5%. Deve ser notado que o aumento na cristalinidade percentual não é uma média ponderada dos componentes nem uma percentagem ou valor relativo à quantidade prévia de cristalinidade. Um aumento na cristalinidade percentual ou aumento em cristalinidade é o aumento absoluto em cristalinidade. Quando a cristalinidade de PET e poliamida são combinadas, o aumento em cristalinidade é o aumento absoluto em cristalinidade do PET mais o aumento absoluto em cristalinidade da poliamida. Por exemplo, a frase "um aumento em cristalinidade de pelo menos 5%" significa que pelo menos 5% do componente foi de amorfo a cristalino. Isto não significa que um pélete com 20% de cristalinidade que sofreu um aumento de 5% em cristalinidade tenha 21% de cristalinidade. Em muitos casos o aumento em cristalinidade será um aumento de pelo menos 10% e em alguns casos será mesmo tão alto quando de 15 a 20%.

[00110] As condições de polimerização em fase sólida preferencialmente incluem uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 235°C, e mais preferencialmente de cerca de 215°C a cerca de 235°C. A polimerização em fase sólida pode ser executada por um tempo suficiente para elevar o peso molecular até o nível desejado, que dependerá da aplicação e da viscosidade intrínseca inicial. Para uma aplicação típica de garrafa, o peso molecular preferido corresponde a uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,68 a cerca de 0,88 dL/g, como determinado pelos métodos descritos na seção de métodos. O tempo exigido para alcançar este peso molecular pode variar de cerca de 8 até cerca de 45 horas. Os aumentos típicos de I.V. são de pelo menos 0,1 dL/g, com aumentos de 0,2 a 0,4 dL/g sendo mais comuns.

[00111] Em uma forma de realização do presente invento, a matriz polimérica termoplástica do presente invento pode compreender poliéster reciclado ou materiais

derivados de poliéster reciclado, tais como monômeros de poliéster, catalisadores e oligômeros. Foi descoberto e demonstrado nos exemplos 4B e 4C que PET com pelo menos 75% de MXD6 dispersado homogeneamente pode ser polimerizado em fase sólida com sucesso quando disposto no cerne da estrutura cerne-bainha quando o teor total de MXD6 do pélete de resina for tão alto quanto 5%. Esta descoberta importante significa que o poliéster reciclado a partir de recipientes usados compreendendo PET contendo poliamidas dispersadas, tais como MXD6, podem ser cristalizados, polimerizados em fase sólida e secados sem a cor aumentada atualmente associada com o uso de poliéster reciclado contendo poliamidas dispersadas tais como nylon MXD6. O processo de reciclagem precisa apenas colocar o PET reciclado contendo nylon MXD6 no cerne e PET reciclado ou PET virgem que não contém MXD6 na bainha. Em um processo de reciclagem típico, o PET no cerne conteria no máximo 10%, e mais provavelmente muito menos que 5% em peso de MXD6.

[00112] O outro componente desta forma de realização é um componente que produz um subproduto durante o processamento térmico que reage com o outro componente, ou reage com um subproduto produzido pelo outro componente durante o processamento térmico. Deve ser notado que ambos componentes podem reagir com um subproduto do outro.

[00113] Se o poliéster for o material preferido para o primeiro componente, então uma poliamida é o material preferido para o segundo componente. As poliamidas adequadas para o presente invento podem ser descritas como compreendendo a unidade de repetição ácido amino-capróico, ou A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes. Estas poliamidas podem variar em número de peso molecular médio de 2000 a 60000 como medido por titulação de grupo terminal. Estas poliamidas podem também ser descritas como o produto de reação de ácido amino-capróico consigo mesmo e/ou o produto da reação de um resíduo de ácido

dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinoldicarboxílico, ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura destes, com um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

[00114] Os técnicos da área reconhecerão que muitas das combinações são poliamidas bem conhecidas disponíveis no mercado. O produto de reação dos resíduos de ácido sebáico com hexametileno diamina é nylon 610 e o produto de reação dos resíduos de ácido adípico e hexametileno diamina é nylon 66. O nylon 612 é um outro nylon que se beneficia do presente invento. O nylon 6 é um tipo especial de poliamida que é feito pela abertura de caprolactama e então polimerização do ácido amino-capróico resultante que tem uma fórmula $H_2N-(CH_2)_5-COOH$. A poliamida preferida é o produto da reação dos resíduos de ácido adípico e de m-xilileno diamina, conhecido como poli(m-xilileno adipamida). Este produto é comercialmente conhecido como MXD6 ou nylon MXD6 e pode ser comprado de Mitsubishi Gas Chemical Company, Japão.

[00115] Adicionalmente, a poliamida pode ser modificada com os monômeros que criam ionômeros poliamida tais como metalo-sulfonatos. Estão incluídos nestes os sais isoftalato sulfonatados de lítio, enxofre e fósforo. Estes podem ser introduzidos, por exemplo, como o ácido dicarboxílico, diéster pré-reagido ou diamina. A patente US 3 328 484, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, descreve tais co-poliamidas modificadas.

[00116] A superioridade do presente invento sobre a pré-composição é demonstrada nos exemplos 2A, 1B e 2B. No exemplo 2A, o pélete de uma bainha de poliéster e um cerne de poliamida (MXD6) foi feito e mantido a 140°C e <1.33 mbar por 5 horas para cristalizar o material. Após a cristalização, o pélete foi exposto a vácuo de <1.33 mbar (<1 mmHg) a 230°C por aproximadamente 13 horas para aumentar o peso molecular. Os péletes foram então secados em ar a 160°C por 6 horas e moldados por injeção nas preformas.

[00117] O controle pré-composto homogeneamente disperso de PET/MXD6 (Exemplo 2B) foi mantido a <1.33 mbar (<1 mmHg) e 140°C por 5 horas para cristalizar o material

e então foi secado em ar a 160°C por 6 horas e moldado por injeção nas preformas.

[00118] Um controle de mistura física (Exemplo 1B) foi feito secando péletes separados de PET e MXD6 na presença de ar quente a 160°C por 6 horas e moldado por injeção nas preformas.

[00119] A cor da preforma feita do controle homogeneamente disperso foi $b^* = 23,1$, a cor do controle físico foi $b^* = -5,8$. Em comparação, a forma de realização do presente invento foi um $b^* = -4,7$.

[00120] Estes experimentos não apenas demonstram a utilidade da estrutura de pélete compartimentalizado, eles também descrevem um processo para tratar termicamente simultaneamente dois materiais. O tratamento térmico inclui mas não se limita à cristalização, secagem, polimerização em fase sólida ou a qualquer um deles em combinação. Enquanto estes experimentos são conduzidos em misturadores rotatórios em vácuo, eles já foram facilmente conduzidos em cristalizadores de leito fluido vibrante de escala comercial na presença de ar ou de gás inerte tal como nitrogênio e em polimerizadores contínuos de fase sólida na presença de um gás inerte tal como nitrogênio.

[00121] Um segundo benefício do presente invento é um pélete que contém pelo menos um polímero inerte a oxigênio, tal como poliéster, pelo menos um componente sensível a oxigênio, e pelo menos um promotor de reação que quando é posto em contato com o componente sensível a oxigênio, ou inicia ou catalisa a reação do componente sensível a oxigênio com oxigênio e assim transforma o componente sensível a oxigênio em um componente reativo a oxigênio.

[00122] Para os fins da presente descrição, o componente que reage com oxigênio é conhecido como componente reativo a oxigênio ou recuperador de oxigênio. A reação do componente com oxigênio é freqüentemente promovida por um componente adicional que também está presente na parede do recipiente. Um componente que se torna reativo com o oxigênio quando na presença de um promotor é chamado de componente sensível a oxigênio. O promotor inicia e freqüentemente catalisa a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio. Após o componente sensível a oxigênio ser exposto ao promotor e se tornar reativo com o oxigênio, o componente sensível a oxigênio se torna um

componente reativo a oxigênio. O componente sensível/reativo a oxigênio pode ser orgânico, inorgânico ou um metal em estado de valência reduzido.

[00123] Em contraste, a frase componente inerte a oxigênio se refere a um componente que não se torna reativo com oxigênio quando posto em contato com o promotor em níveis que tornam o componente sensível a oxigênio um componente reativo a oxigênio. Isto pode ser facilmente determinado pela combinação do componente sensível a oxigênio com o promotor e medindo o consumo de oxigênio. O composto inerte a oxigênio proposto é então combinado somente com o promotor e a reatividade a oxigênio é medida. Foi observado que a maioria dos compostos orgânicos exibem alguma quantidade muito pequena de reatividade inerente ao oxigênio. Portanto, para ser um componente inerte a oxigênio no contexto da presente descrição, o componente com o promotor deve exibir menos de 10% de aumento, e preferencialmente nenhum aumento, no consumo de oxigênio que o componente sem o promotor. O aumento ligeiramente maior pode ser causado por quantidades traço de catalisadores, contaminantes ou mesmo do promotor que ele mesmo pode reagir com o oxigênio num grau pequeno.

[00124] Nesta forma de realização, o polímero, o componente sensível a oxigênio e o promotor são heterogeneamente postos em zonas ou compartimentos do pélete para que haja uma quantidade insuficiente de promotor em contato direto com o componente sensível para iniciar substancialmente ou catalisar a reação com o oxigênio, mas há mais que suficiente promotor para fazer isso quando os ingredientes forem homogeneizados quando misturados durante a etapa de extrusão em fundido final.

[00125] O fator crítico é que o promotor e o componente sensível a oxigênio sejam substancialmente heterogeneamente postos em péletes em vez de serem homogeneamente dispersados ou solubilizados um no outro. Em uma forma de realização, o componente sensível a oxigênio é posto no compartimento de cerne ou de bainha e o promotor é desembolsado no componente inerte a oxigênio em quantidades suficientes para iniciar e/ou catalisar a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio quando o pélete for processado na etapa de mistura em fundido final. Com esta configuração, o componente sensível a oxigênio permanece essencialmente não reativo a oxigênio até que seja combinado com o promotor durante a etapa de mistura em fundido

final. O pélete do presente invento pode agora ser armazenado em um ambiente contendo oxigênio tal como o ar e pode ser submetido a tratamentos térmicos na presença de oxigênio porque o composto sensível a oxigênio exibe uma pequena ou nenhuma reatividade com o oxigênio até a mistura em fundido final.

[00126] O composto reativo a oxigênio pode ser um dentre muitos compostos. O composto reativo a oxigênio desta forma de realização particular é um componente sensível a oxigênio que requer um promotor de reação para iniciar ou catalisar a reação com oxigênio.

[00127] A publicação "Active Food Packaging", M.L. Rooney ed., 1995, p74-110, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, descreve vários tipos de compostos orgânicos oxidáveis sensíveis a oxigênio. Os compostos sensíveis a oxigênio são geralmente compostos orgânicos etilicamente insaturados e têm pelo menos um hidrogênio alílico que é clivado na presença de oxigênio e um promotor que é um iniciador ou catalisador. Neste contexto, um catalisador pode ser um iniciador, mas um iniciador nem sempre é um catalisador. Geralmente, a reação com o oxigênio é muito lenta ou inexistente sem a presença do iniciador ou catalisador. Um iniciador é qualquer coisa que inicie a reação rápida do composto com oxigênio. Um catalisador pode tanto iniciar a reação e aumentar a taxa da reação mas não participa da reação.

[00128] Deve ser notado também que as poliamidas, assim como as poliolefinas, se tornam reativas com oxigênio na presença de um catalisador de metal de transição e portanto são também componentes sensíveis a oxigênio. Assim, as poliamidas são também um dos compostos sensíveis a oxigênio preferidos para o segundo objetivo do presente invento. Especificamente, as poliamidas descritas na forma de realização anterior são componentes sensíveis a oxigênio adequados. daquelas poliamidas, a porção m-xilileno adipamida é preferida. Polibutadieno, oligômeros de polibutadieno e terpenos são outros exemplos de materiais sensíveis a oxigênio que são promovidos (iniciados e/ou catalisados) por um catalisador de metal de transição.

[00129] Outros exemplos de compostos orgânicos oxidáveis são listados na patente US 6 406 766, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. Exemplos específicos incluem polibutadieno, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de

óxido de polipropileno, e compostos aromáticos com substituintes metila. Muitas formas de polibutadieno irão funcionar incluindo aquelas com microestruturas alto teor cis, alto teor vinilo e sindiotática.

[00130] Além de ser fisicamente misturada com o componente principal, a porção sensível a oxigênio pode ser quimicamente funcionalizada em uma ou mais áreas e reagida com um material compatível com o componente principal. Tal funcionalização pode ocorrer em pelo menos um grupo carbonila, hidroxila ou amina na porção. Preferencialmente, há dois grupos funcionais que ocorrem em cada extremidade da porção. Os tipos de materiais compatíveis com o poliéster são o produto de reação de segmentos predominantemente policondensados escolhidos dentre os poliésteres como recitado no documento USA 21 CFR 177.1590 e poliamidas com quantidades menores de segmentos sensíveis a oxigênio escolhidos dentre o grupo que consiste de polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos substituídos por metila. O documento USA 21 CFR 177.1590 descreve os policondensados como elastômeros de poliéster produzidos pela reação de troca de éster quando um ou mais dos seguintes ftalatos - tereftalato de dimetila, ortoftalato de dimetila e isoftalato de dimetila - é reagido com alfa-hidro-ômega-hidroxi-poli(oxitetrametileno) e/ou 1,4-butanodiol de tal forma que o elastômero acabado tenha um número de peso molecular médio entre 20000 e 30000. Estes condensados também podem ser descritos como um policondensado que compreende um ou mais ftalatos escolhidos dentre o grupo que consiste de tereftalato, ortoftalato e isoftalato, em que dito policondensado compreende adicionalmente um ou mais glicóis escolhidos dentre o grupo que consiste de alfa-hidro-ômega-hidroxi-poli(oxitetrametileno) e 1,4-butanodiol. O monoetilenoglicol (etilenoglicol) e seu polímero também conhecido como poli(etileno glicol) também são adequados.

[00131] Usualmente, a melhor compatibilidade é obtida quando o material recuperador de oxigênio é reagido com o próprio componente principal. A patente US 6 406 766 descreve como isso pode ser obtido. Porque a patente US 6 406 766 ensina reagir o polibutadieno funcionalizado no segmento poliéster, seus inventores vêem o polibutadieno funcionalizado como um monômero para o segmento poliéster. Para fins da presente

descrição, o termo polibutadieno funcionalizado é um equivalente para o termo monômero polibutadieno encontrado na patente US 6 406 766. Preferencialmente, o recuperador de oxigênio funcionalizado é reagido com o mesmo tipo de material do componente principal. Em outras palavras, a melhor compatibilidade com tereftalato de polietileno é obtida quando o recuperador de oxigênio funcionalizado é reagido com tereftalato de polietileno ou com um copolímero de poli(tereftalato de etileno).

[00132] O promotor é um iniciador ou catalisador e é qualquer composto que inicia ou acelera a reação do composto sensível a oxigênio com o oxigênio. O promotor é freqüentemente um metal de transição, mais preferencialmente um sal de cobalto, tal como neodecanoato de cobalto e não é consumido pela reação do material sensível a oxigênio com o oxigênio. Adicionalmente, o componente sensível a oxigênio é suficientemente não reativo ao oxigênio a menos que o promotor esteja presente em quantidades suficientes. O promotor também pode exigir um evento externo ao pélete tal como energia radiante (luz, luz UV, microondas) ou contato com uma outra substância tal como água para iniciar a reação com oxigênio ou para liberar o iniciador.

[00133] A quantidade de promotor é usualmente determinada experimentalmente com base na quantidade de consumo de oxigênio exigida, no tipo de componente sensível ao oxigênio e no tipo de promotor. Em sentido geral, a quantidade de promotor varia entre 30 e 1000 ppm do íon metálico para o componente sensível a oxigênio. Mais preferencialmente, o valor é de entre 50 e 500 ppm, com a faixa mais desejada sendo de 100 a 300 ppm de íon metálico em peso do componente sensível a oxigênio.

[00134] A quantidade de componente sensível a oxigênio para o componente inerte a oxigênio depende da efetividade do componente sensível a oxigênio em reagir com o oxigênio uma vez que se torne reativo a oxigênio. O consumo efetivo de oxigênio ocorre quando o componente sensível a oxigênio e/ou o componente reativo a oxigênio existe entre 1 e 12% em peso. Mais preferencialmente, o componente sensível/reactivo a oxigênio deve estar presente a um nível de 2 a 8% em peso do pélete de resina. A maioria das aplicações industriais encontrará utilidade em um nível de 4 a 6% em peso.

[00135] A forma de realização preferida é a de colocar o componente sensível a oxigênio não promovido, preferencialmente uma poliamida tal como MXD6, oligômeros

não hidrogenados de polibutadieno ou oligômeros não hidrogenados de polibutadieno reagidos na espinha dorsal de poliéster no cerne do pélete e colocar o promotor de cobalto e o poliéster na bainha ou na camada exterior da configuração. Sob esta configuração, o promotor de cobalto fica na fase de poliéster (inerte a oxigênio) até a etapa da mistura em fundido final, em qual momento o componente sensível a oxigênio é dispersado através do poliéster e entra em contato com o sal de cobalto, com isso iniciando e catalisando a reação de oxigênio com o composto sensível a oxigênio. Neste ponto, o componente sensível a oxigênio se torna um componente reativo a oxigênio.

[00136] Um técnico da área reconhecerá que a quantidade de promotor pode ser minimizada pela determinação do nível máximo de promotor que pode ser adicionado ao componente sensível a oxigênio sem promover significativamente a reação com oxigênio e determinação da quantidade total de promotor necessária para promover a reação sob uma dispersão completa e colocar pelo menos a quantidade restante de promotor na bainha de poliéster.

[00137] Uma terceira forma de realização é a de colocar o já iniciado/catalisado ou de outra forma componente reativo a oxigênio no cerne, e colocar um componente de barreira entre o componente reativo a oxigênio e a borda externa do pélete, tal como na bainha. A forma preferida de realização seria uma bainha que envolve o material reativo a oxigênio e reduz a quantidade de oxigênio que alcança o componente reativo a oxigênio preservando com isso a capacidade reativa a oxigênio durante a armazenagem. Novamente, o MXD6 com um sal de cobalto, o polibutadieno com um sal de cobalto e o polibutadieno não hidrogenado reagido com o poliéster combinado com um sal de cobalto são os materiais preferidos para o cerne. Estes componentes são envolvidos por uma bainha de poli(tereftalato de etileno) ou de seus copolímeros cristalizáveis. O poliéster é subsequenteemente cristalizado eliminando virtualmente a permeação a oxigênio para o componente reativo a oxigênio no cerne.

[00138] Também vale notar que o componente reativo a oxigênio funcionalizado (não hidrogenado) pode estar presente em duas formas. Primeiro, ele pode estar presente como um material funcionalizado que não foi reagido com a espinha dorsal do polímero. A reação com a espinha dorsal de um componente em um outro compartimento ocorreria

durante a mistura em fundido final. Uma reação similar é descrita na patente US 5 747 548. Entretanto, a patente US 5 747 548 é limitada àquelas estruturas em que os componentes são ambos diferentes e se tornam quimicamente inter-reativos um com o outro durante a mistura em fundido final. A patente US 5 747 548 contempla nada sobre sistemas que reagem com compostos externos tais como oxigênio ou aqueles sistemas que só reagem na extrusora.

[00139] Por esclarecimento, o presente invento se aplica aos péletes que também podem ter componentes interativos/inter-reativos em adição à reação com subprodutos e/ou com oxigênio. O componente sensível ou reativo com oxigênio pode ou não ser um destes componentes interativos/inter-reativos. O fator crítico da presente forma de realização é a presença de um promotor da reação com compostos externos ao pélete, tais como oxigênio, e que o promotor seja mantido separado do composto sensível a oxigênio ou que o componente reativo a oxigênio seja defendido do oxigênio para que a forma de realização reduza a taxa de reatividade a oxigênio do pélete na temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) em 20% sobre um pélete de controle.

[00140] A falta de reatividade para o oxigênio da estrutura de pélete em zonas do presente invento é demonstrada na série de exemplos 5. A reatividade ao oxigênio da estrutura em zonas (5C) contendo PET, o componente sensível a oxigênio (MXD6) e o promotor de reação com oxigênio (neodecanoato de cobalto) é similar à do controle (5A) contendo só PET e o componente sensível a oxigênio. A quantidade de oxigênio reagido após o primeiro dia é virtualmente a mesma com a estrutura compartimentalizada mostrando nenhum aumento no consumo por um período de sete dias. Acredita-se que o baixo resultado no sétimo dia do controle é devido ao fato de que aquela amostra não foi colocada no frasco até algum tempo após a fabricação. Durante este tempo, a pequena quantidade de reatividade inerente a oxigênio já ocorreu.

[00141] Em comparação, o exemplo comparativo (5B) reagiu com ou consumiu quase o dobro da quantidade de oxigênio no período de sete dias. A retenção da capacidade de recuperação de oxigênio é demonstrada no exemplo (5D) que é a estrutura em zonas de (5C) re-peletizado para misturar todos os ingredientes. Desta forma, os componentes são separados até que estejam prontos para serem combinados no último momento possível e

o material sensível a oxigênio seja convertido em um material reativo a oxigênio.

[00142] Uma outra forma de realização do presente invento é a disposição do recuperador de acetaldeído ou catalisador de reação de acetaldeído em uma das zonas. As poliamidas são uma classe de compostos que reagem com acetaldeído e foram discutidas previamente. As partículas de óxido de zircônio são conhecidas como redutoras de acetaldeído. Porque o óxido de zircônio é uma partícula, altos níveis do composto seriam a causa de névoa no produto acabado. A vantagem de se concentrar dióxido de zircônio em uma zona é a de que ele permanece relativamente inutilizado até depois da polimerização em fase sólida, quando o acetaldeído tiver sido dramaticamente reduzido a partir dos níveis comuns na etapa de polimerização em fundido. Pela incorporação do óxido de zircônio no cerne da estrutura cerne-bainha antes da polimerização em fase sólida, menos óxido de zircônio seria necessário porque as grandes quantidades de acetaldeído são removidas durante a polimerização em fase sólida.

Métodos de teste

[00143] A quantidade de oxigênio reagida pelos péletes do presente invento é determinada e comparada com um pélete de controle de tamanho similar e com a mesma quantidade de ingredientes. No caso do controle, os ingredientes são homogeneamente dispersados por todo o pélete. Ou alternativamente, o promotor é dispersado no componente sensível a oxigênio que é então subseqüentemente dispersado no material inerte a oxigênio.

[00144] A reatividade a oxigênio pode ser determinada ao colocar os péletes do controle em um recipiente vedado e o mesmo número de péletes compartimentados de tamanho e peso similar em um recipiente do mesmo tamanho. Os recipientes são mantidos na mesma temperatura em um certo ponto no tempo, preferencialmente sete dias. Por exemplo, pode-se colocar a mesma quantidade de péletes do mesmo tamanho em dois frascos de cromatografia selados. O frasco A irá conter a dispersão homogênea. O frasco B irá conter a forma de realização do presente invento. Os frascos são mantidos no mesmo ambiente (temperatura, preferencialmente de $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$) por sete dias. O nível de temperatura real não é essencial por manter ambos os frascos expostos ao mesmo perfil de temperatura pelos sete dias. Após sete dias, cada frasco é analisado para seu teor de

oxigênio. A redução do teor de oxigênio das quantidades atmosféricas de oxigênio é a quantidade de oxigênio recuperada ou reagida. As variações no peso dos péletes são levadas em conta dividindo-se a quantidade de oxigênio consumida pela quantidade de material no frasco e expressando o valor em cm^3 de oxigênio recuperados (reagidos) por grama de polímero. Se os péletes forem do mesmo tamanho e um número equivalente de péletes for utilizado, este ajuste de normalização não é necessário. O mesmo teste pode ser feito colocando os péletes numa bolsa de papel alumínio e analisando a bolsa para a redução de oxigênio. Uma construção bem sucedida consumirá pelo menos 20% menos oxigênio que o controle num período de sete dias.

Viscosidade Intrínseca

[00145] A viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) de peso molecular intermediário e baixa cristalinidade e dos polímeros relativos que são solúveis em uma solução 60/40 de fenol/tetracloroetano foi determinada pela dissolução de 0,1 g de polímero ou pélete moído em 25 mL de solução 60/40 de fenol/tetracloroetano e determinação da viscosidade da solução a $30^\circ\text{C} \pm 0,05$ com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde 1B. A viscosidade intrínseca foi calculada usando a equação de Billmeyer com base na viscosidade relativa.

[00146] A viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular e alta cristalinidade e dos polímeros relativos que não são solúveis numa solução de fenol/tetracloroetano foi determinada pela dissolução de 0,1 g de polímero ou pélete moído em 25 mL de solução 50/50 de ácido trifluoroacético e diclorometano e determinação da viscosidade da solução a $30^\circ\text{C} \pm 0,05$ com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde 0C. A viscosidade intrínseca foi calculada usando a equação de Billmeyer e convertida usando uma regressão linear para obter resultados que fossem consistentes com aqueles obtidos usando a solução 60/40 de fenol/tetracloroetano. A regressão linear foi

$$\text{IV } 60/40 \text{ fenol/tetracloroetano} = 0,8229 \times \text{IV } 50/50 \text{ ácido trifluoroacético/diclorometano} + 0,0124$$

Determinações de cristalinidade

[00147] A determinação da cristalinidade pode ser feita por meio de qualquer uma das

técnicas comuns. Entretanto, para péletes contendo múltiplos componentes em cada método, a densidade medida ou as quantidades necessárias de calor (técnica DSC) são ajustadas pela média ponderada da quantidade do composto no pélete.

Separação de componente e determinação da quantidade de componente no pélete

[00148] A quantidade de cada componente no pélete pode ser determinada por meio de muitas técnicas diferentes. Por exemplo, pode-se saber quanto do composto foi adicionado ao fabricar o pélete, pode-se separar fisicamente os componentes, ou pode-se separar os componentes pela dissolução dos componentes separados, remover o solvente e obter o peso. No caso de poliamida-PET, o ácido fórmico pode ser usado para dissolver a poliamida do cerne, deixando a bainha de PET. A quantidade de PET pode ser pesada diretamente e a quantidade de poliamida pode ser determinada pela diferença. Se o cerne de poliamida contiver outros compostos que não sejam solúveis em ácido fórmico, a solução pode ser filtrada e a poliamida precipitada a partir do ácido fórmico pela adição de água. A amostra é então secada e a quantidade de poliamida pode ser determinada pela pesagem direta. Em qualquer caso, pequenas quantidades de aditivos ou de outros materiais diferentes de poliamida e PET não afetará o valor absoluto da cristalinidade de forma significativa.

[00149] Uma vez separado do pélete, podem ser determinados a cristalinidade individual ou a viscosidade intrínseca do componente.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

[00150] Em todo o trabalho experimental, o poliéster e as poliamidas foram pré-secados e o tamanho de péletes foi de 2 g/100 péletes. O tamanho preferido de pélete é menor que 1,5 g/100 péletes e mais preferencialmente menor que 1,8 g/100 péletes.

Série de exemplos 1: Cristalização e secagem ao ar.

1A - Pélete compartimentalizado

[00151] Um pélete compartimentalizado foi feito com 95% em peso de copolímero de poli(tereftalato de etileno) 0,84 I.V. (CLEARTUF® MAX de M&G Polymers, USA) na bainha e 5% em peso de nylon MXD6 (Grade 6007, 1,181 I.V., disponível de Mitsubishi Gas Chemical, Japão) no cerne. O pélete foi termicamente tratado a 140°C e <1,33 mbar em um recipiente rotatório por 5 horas para cristalizar (cristalinidade não induzida por

cisalhamento) o material, secado em ar por 6 horas a 160°C, e moldado por injeção em preformas de 52 g. A cor Hunter da preforma foi $L^* = 52,1$, $a^* = -0,95$ e $b^* = -4,91$.

Exemplos comparativos 1B, 1C e 1D

1B - Poliéster e poliamida secados no mesmo recipiente.

[00152] Um copolímero de poli(tereftalato de etileno) foi preparado usando a resina de alimentação amorfa 0,52 I.V. do poliéster do exemplo 1A e tratando-a termicamente a 140°C e <1,33 mbar em um recipiente rotatório por 5 horas para cristalizar o material. Após a cristalização, os péletes foram expostos a <1,33 mbar a 230°C por aproximadamente 13 horas no mesmo recipiente rotatório para levar a I.V. até 0,84 dL/g. 95% em peso de péletes do copolímero de poli(tereftalato de etileno) e 5% em peso de poliamida do exemplo 1A foram simultaneamente colocados no mesmo secador de ar atmosférico por 6 horas a 160°C e então foram moldados por injeção em preformas. A cor da preforma era $L^* = 53,3$, $a^* = -0,36$ e $b^* = -5,82$.

1C - Secagem em recipientes separados

[00153] Os péletes de copolímero de poli(tereftalato de etileno) do exemplo 1A e os péletes de poliamida do Exemplo 1A foram secados em recipientes separados. O poliéster foi secado em ar atmosférico a 154,4°C de um dia para o outro. A poliamida foi secada de um dia para o outro em um forno a vácuo a 107,2°C. Os péletes secados foram misturados em fundido ao final na proporção de 94,5% em peso de poliéster e 5,5% em peso de MXD6 na mesma máquina de injeção sob as mesmas condições do exemplo 1A e moldados em preformas. A cor média de três preformas foi de $L^* = 50,12$, $a^* = 0,10$ e $b^* = -7,47$.

1D - Dispersão homogênea cristalizada e secada.

[00154] Os péletes secos de copolímero de poli(tereftalato de etileno) (PET) do exemplo 1A e o nylon MXD6 do exemplo 1A foram homogeneamente misturados em fundido (compostos) na proporção de 94,5% em peso e 5,5% em peso, extrusados e cortados em péletes. Os péletes do PET e MXD6 misturados em fundido foram cristalizados mantendo os péletes a 1,33 mbar em um recipiente rotatório por 6 horas e 140°C, secados em ar por 6 horas a 160°C e então moldados por injeção no mesmo molde de preforma do exemplo 1A. Foram feitas duas leituras de cor Hunter sobre a mesma preforma. As leituras foram

$L^* = 47,75/46,7$, $a^* = -2,19/-2,17$ e $b^* = 11,35/12,9$.

Tabela I - Cor da preforma após cristalização e então secagem da resina em ar

| Processos térmicos: cristalizado e então secado em ar | L* | a* | b* |
|---|-------|-------|--------|
| Pélete compartimentalizado | 52,1 | -0,95 | -4,91 |
| Poliéster e poliamida secados no mesmo recipiente | 53,3 | -0,36 | -5,82 |
| Secagem em recipientes separados | 50,12 | 0,10 | -7,47 |
| Dispersão homogênea cristalizada e secada | 47,75 | -2,19 | +11,35 |

Série de exemplos 2 - Cristalização, Polimerização em fase sólida e secagem em ar

2A - Pélete compartimentalizado

[00155] Foi feito um pélete compartimentalizado de cerne-bainha a partir de 95,1% em peso de copolímero de poli(tereftalato de etileno) do exemplo 1B na bainha e 4,9% em peso de poliamida do exemplo 1A no cerne. Os péletes multicomponentes foram expostos a <1,33 mbar a 140°C em um recipiente rotatório por 5 horas para cristalizar o material. Após a cristalização, os péletes foram expostos a <1,33 mbar e 230°C por aproximadamente 13 horas para aumentar o peso molecular. A viscosidade intrínseca dos péletes antes da polimerização em fase sólida era de 0,58 e de 0,85 dL/g após a polimerização em fase sólida. Os péletes foram então secados em ar a 160°C por 6 horas e extrusados nas mesmas preformas do exemplo 1A. A cor Hunter da preforma foi de $L^* = 48,2$, $a^* = -1,87$ e $b^* = -4,71$.

Exemplo comparativo

2B - Misturados em fundido, dispersados homoganeamente, cristalizados, polimerizados em fase sólida e secados em ar.

[00156] Os péletes de poliamida homoganeamente dispersada em PET foram feitos pela mistura em fundido de 95% em peso de copolímero de poli(tereftalato de etileno) do exemplo 1B com 5% em peso de poliamida do exemplo 1A. Os péletes do PET e poliamida homoganeamente misturados foram tratados termicamente a 140°C a <1,33 mbar por 5 horas em um recipiente rotatório para cristalizar o material. Após a cristalização, os péletes foram expostos a <1,33 mbar a 230°C no mesmo recipiente por aproximadamente

13 horas para elevar a viscosidade intrínseca até 0,84 dL/g. Os péletes foram então secados em ar por 6 horas a 160°C e moldados por injeção no mesmo molde de preforma do exemplo 1A. A cor Hunter das preformas foi $L^* = 42,93$, $a^* = 0,61$ e $b^* = +23,14$.

Tabela II - Cor da preforma após cristalização, polimerização em fase sólida, e então secagem dos péletes em ar.

| Configuração: cristalizado, polimerizado em fase sólida e então secado em ar | L^* | a^* | b^* |
|--|-------|-------|--------|
| Pélete compartimentalizado | 48,2 | -1,87 | -4,71 |
| Dispersão homogênea | 42,93 | -0,61 | +23,14 |

Série de exemplos 3: Compatibilizantes

[00157] Estes experimentos foram conduzidos colocando um poliéster modificado (PETG Grade 6763 de Eastman Chemical Company, USA) com ciclohexano dimetanol (CHDM) no cerne com a poliamida com e sem dianidrido piromelítico (PMDA), polimerizando no estado sólido o pélete e secando os péletes em ar antes de moldar por injeção os péletes em preformas de 27 g e moldar por sopro garrafas de 500 mL. Os resultados indicam que o uso de poliéster modificado por CHDM produziu menos névoa que o PET modificado com ácido isoftálico e o uso de PMDA como indicado abaixo reduziu a névoa ainda mais.

Série 3A - 1 & 2 - PET modificado com ácido isoftálico, com e sem anidrido piromelítico (PMDA).

[00158] 1. Nestes dois conjuntos de experimentos, foi feito um pélete usando o poliéster do exemplo 1B como bainha. O cerne era de 15% em peso do pélete e continha 33,33% em peso da poliamida do exemplo 1A e 66,67% em peso de um poliéster 0,62 I.V. modificado com 10% molar de ácido isoftálico. O pélete foi então polimerizado em fase sólida sob vácuo até 0,76 I.V. e então foi secado em ar e moldado por injeção em preformas de 27 g e soprado em garrafas de 500 mL. A névoa Hunter nas garrafas medida através das paredes laterais foi de 18%.

[00159] 2. O segundo conjunto foi feito de forma similar à série 3A1. A diferença sendo que o cerne continha 0,35% em peso de PMDA. Estes péletes foram polimerizados em fase sólida até 0,81 IV (I.D6-3B1-08) e então secado em ar e moldado por injeção em

preformas de 27 g e soprado em garrafas de 500 mL. A névoa Hunter nas garrafas medida através das paredes laterais foi de 9,7%.

Série 3B - 1 & 2 - Pet modificado com ciclohexanodimetanol (CHDM); com e sem PMDA

[00160] 1. Nestes dois conjuntos de experimentos, foi feito um pélete compartimentalizado usando o poliéster do exemplo 1B como bainha. O cerne era de 15% em peso do pélete e continha 33,33% em peso da poliamida do exemplo 1A e 66,67% em peso de um poliéster 0,67 I.V. modificado com ciclohexanodimetanol (PETG Grade 6763 de Eastman Chemical Company, USA). O pélete foi então polimerizado em fase sólida sob vácuo até 0,66 I.V. e então foi secado em ar e moldado por injeção em preformas de 27 g e soprado em garrafas de 500 mL. A névoa Hunter nas garrafas medida através das paredes laterais foi de 13,3%.

[00161] 2. O segundo conjunto foi feito de forma similar à série 3B2. A diferença sendo que o cerne continha 0,35% em peso de PMDA e a poliamida e o outro poliéster foram ajustados de acordo. Estes péletes foram polimerizados em fase sólida até 0,79 IV e então secados em ar e moldados por injeção em preformas de 27 g e soprado em garrafas de 500 mL. A névoa Hunter nas garrafas medida através das paredes laterais foi de 10,7%.

Série de exemplo 4: Bainha de poliéster e cerne de poliamida e poliéster

[00162] Em 4A, foram feitos péletes compartimentalizados de controle colocando 95% em peso do pélete do copolímero de poli(tereftalato de etileno) do exemplo 1B na bainha e 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japão) no cerne.

[00163] Em 4B, 90% em peso do pélete do copolímero de poli(tereftalato de etileno) do exemplo 1B na bainha e o cerne continha 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japão) misturado com 5% em peso do pélete de copolímero de poli(tereftalato de etileno). A razão de PET no cerne para o MXD6 no cerne foi de 1:1.

[00164] Em 4C, 85% em peso do pélete do copolímero de poli(tereftalato de etileno) do exemplo 1B na bainha e o cerne continha 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japão) misturado com 10% em peso do pélete de copolímero de poli(tereftalato de etileno). A razão de PET no cerne para o MXD6 no cerne foi de 3:1.

[00165] 4A, 4B e 4C foram processados termicamente por 12 horas em misturadores

rotatórios em vácuo a 230°C e <1 mmHg. As resinas foram então secadas em ar a 300°F por aproximadamente 17 horas e injetados em preformas de 27 g e soprados em garrafas de 0,5 L. Os dados da tabela III mostram somente um pequeno comprometimento da cor.

Tabela III - Medidas de cor da preforma

| Construção | Preforma L* | Preforma a* | Preforma b* | Garrafa de 0,5 L - b* |
|---|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
| 4A Bainha: 95% PET, Cerne: 5% Razão MXD6:PET: 1:0 | 38,5 | -0,9 | -0,53 | 6,13 |
| 4B Bainha: 90% PET, Cerne: 10% Razão MXD6:PET: 1:1 | 39,1 | -1,16 | -1,16 | 13,5 |
| 4C Bainha: 85% PET, Cerne: 15% Razão MXD6:PET: 1:3 | 43,9 | -0,86 | 4,84 | 13,63 |

Série de exemplo 5: Componentes reativos a oxigênio compartimentalizados

[00166] Esta série de experimentos demonstra a funcionalidade de se manter o promotor de oxigênio afastado do componente sensível a oxigênio.

[00167] Em 5A (amostra de controle), foram feitos péletes compartimentalizados colocando 95% em peso do pélete de copolímero de poli(tereftalato de etileno) (componente inerte a oxigênio) do exemplo 1B na bainha e 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007, de Mitsubishi Gas Chemical, Japan) no cerne.

[00168] Em 5B, o exemplo comparativo, um pélete de exemplo comparativo foi fabricado pela dispersão homogênea de aproximadamente 95% em peso do pélete do copolímero de poli(tereftalato de etileno), aproximadamente 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japan) e 125 partes por milhão de neodecanoato de cobalto (Shepherd Chemical, 20,5%). Os pesos específicos foram de 5396 g de copolímero de poli(tereftalato de etileno) (componente inerte a oxigênio), 284 g de MXD6 (componente sensível a oxigênio), e 0,71 g de pastilhas moídas de neodecanoato de cobalto (promotor).

[00169] Em 5C, o exemplo de trabalho, os péletes compartimentalizados foram feitos colocando aproximadamente 95% em peso do pélete de copolímero de poli(tereftalato de

etileno) do exemplo 1B e 125 ppm em peso do pélete de pastilhas moídas de neodecanoato de cobalto na bainha e aproximadamente 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japan) no cerne.

[00170] Em 5D, o exemplo de confirmação, os péletes compartimentalizados de 5C foram re-peletizados para misturar o cerne e a bainha.

[00171] Todos os péletes foram feitos do mesmo tamanho e então foram analisados para recuperação de oxigênio à temperatura ambiente colocando aproximadamente 4 g de péletes no frasco do cromatógrafo gasoso, vedando o frasco e analisando a quantidade de oxigênio recuperada. Cada frasco foi analisado somente uma vez. Os resultados de sete dias de remoção são mostrados na tabela IV.

[00172] O teste é altamente variável em níveis baixos de recuperação de oxigênio. Muitos polímeros, em particular imediatamente após a peletização, tem uma baixa reatividade com o oxigênio que não aumenta com o tempo. Por exemplo, em 5A, o sistema é não reativo (sem cobalto) e a amostra mostrou em um dia 0,0104 cm³ enquanto em no sétimo dia mostrou 0,0009 cm³ de oxigênio reagido. A falta de reatividade ao oxigênio do presente invento (5C) é demonstrada pela baixa reatividade do primeiro dia que é similar à do controle e sem aumento no consumo de oxigênio do primeiro ao sétimo dia. O exemplo confirmatório mostrou uma baixa reatividade similar no primeiro dia, mas um marcado aumento no consumo de oxigênio após sete dias, indicando que os materiais são reativos uma vez combinados em uma dispersão homogênea.

Tabela IV - Estrutura de recuperação de oxigênio

| Construção | | cm ³ de O ₂ reagido por g de péletes | |
|--------------------------|--|--|--------|
| | | 1 dia | 7 dias |
| 5A Controle | bainha: 95% PET cerne: 5% MXD6 | 0,0104 | 0,0009 |
| 5B Ex. comparativo | dispersão homogênea de 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm de neodecanoato de Co | | 0,0210 |

| | | | |
|--------------------------|--|--------|--------|
| 5C Ex. de trabalho | bainha: 95% PET, 125 ppm de neodecanoato de Co cerne: 5% MXD6 | 0,0113 | 0,0130 |
| 5D Ex. de confirmação | 5C re-peletizado dispersão homogênea de 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm de neodecanoato de Co | 0,0114 | 0,0346 |

Reivindicações

1. "Pélete de resina", compreendendo um componente sensível a oxigênio, um componente inerte a oxigênio e um promotor de reação, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio está presente em uma primeira zona compartimentalizada, e pelo fato do componente inerte a oxigênio estar presente em uma segunda zona compartimentalizada.

2. "Pélete", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o componente inerte a oxigênio compreende um poliéster termoplástico.

3. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

4. "Pélete", de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

5. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende um composto orgânico oxidável.

6. "Pélete", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

7. "Pélete", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

8. "Pélete", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

9. "Pélete", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

10. "Pélete", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos substituídos por metila.

11. "Pélete", de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato que a

segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

12. "Pélete", de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

13. "Pélete", de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

14. "Pélete", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

15. "Pélete", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

16. "Pélete", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

17. "Pélete", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno e polibutadieno funcionalizado.

18. "Pélete", de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

19. "Pélete", de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

20. "Pélete", de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

21. "Pélete", de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

22. "Pélete", de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

23. "Pélete", de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

24. "Pélete", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato que o componente orgânico oxidável compreende uma poliamida que é o ácido amino-capróico reagido com ele mesmo e/ou o produto de reação de um resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftalenodicarboxílico, ou suas misturas, com um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina, ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou suas misturas.

25. "Pélete", de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

26. "Pélete", de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

27. "Pélete", de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

28. "Pélete", de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

29. "Pélete", de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato que o componente orgânico oxidável é nylon MXD-6.

30. "Pélete", de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

31. "Pélete", de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

32. "Pélete", de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

33. "Pélete", de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

34. "Pélete", de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato que o

metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

35. "Pélete", de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

36. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o poliéster termoplástico é poli(tereftalato de etileno) ou um copolímero de poli(tereftalato de etileno).

37. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

38. "Pélete", de acordo com a reivindicação 37, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

39. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

40. "Pélete", de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

41. "Pélete", de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

42. "Pélete", de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

43. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende um composto orgânico oxidável.

44. "Pélete", de acordo com a reivindicação 43, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

45. "Pélete", de acordo com a reivindicação 44, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

46. "Pélete", de acordo com a reivindicação 44, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

47. "Pélete", de acordo com a reivindicação 44, **caracterizado** pelo fato que o

metal de transição é cobalto.

48. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos substituídos por metila.

49. "Pélete", de acordo com a reivindicação 48, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

50. "Pélete", de acordo com a reivindicação 49, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

51. "Pélete", de acordo com a reivindicação 48, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

52. "Pélete", de acordo com a reivindicação 51, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

53. "Pélete", de acordo com a reivindicação 51, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

54. "Pélete", de acordo com a reivindicação 51, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

55. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno e polibutadieno funcionalizado.

56. "Pélete", de acordo com a reivindicação 55, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

57. "Pélete", de acordo com a reivindicação 56, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

58. "Pélete", de acordo com a reivindicação 55, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

59. "Pélete", de acordo com a reivindicação 58, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

60. "Pélete", de acordo com a reivindicação 58, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

61. "Pélete", de acordo com a reivindicação 58, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

62. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende uma poliamida que é o ácido amino-capróico reagido com ele mesmo e/ou o produto de reação de um resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftalenodicarboxílico, ou suas misturas, com um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina, ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou suas misturas.

63. "Pélete", de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

64. "Pélete", de acordo com a reivindicação 63, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

65. "Pélete", de acordo com a reivindicação 63, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

66. "Pélete", de acordo com a reivindicação 63, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

67. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é nylon MXD-6.

68. "Pélete", de acordo com a reivindicação 67, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

69. "Pélete", de acordo com a reivindicação 68, **caracterizado** pelo fato que o

cerne é encapsulado pela bainha.

70. "Pélete", de acordo com a reivindicação 67, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

71. "Pélete", de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

72. "Pélete", de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre cobalto, ferro, manganês e níquel.

73. "Pélete", de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

74. "Pélete", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é o produto da reação de segmentos predominantemente policondensados compreendendo um ou mais ftalatos escolhidos dentre o grupo que consiste de tereftalato, ortoftalato e isoftalato, em que dito policondensado compreende adicionalmente um ou mais glicóis escolhidos dentre o grupo que consiste de alfa-hidro-ômega-hidroxi-poli(oxitetrametileno), 1,4-butanodiol, poli(etileno glicol) e etilenoglicol e poliamidas com uma quantidade menor de segmentos sensíveis a oxigênio escolhidas dentre o grupo que consiste de polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos substituídos por metila.

75. "Pélete", de acordo com a reivindicação 67, **caracterizado** pelo fato que a segunda zona compartimentalizada é uma bainha e a primeira zona compartimentalizada é um cerne.

76. "Pélete", de acordo com a reivindicação 68, **caracterizado** pelo fato que o cerne é encapsulado pela bainha.

77. "Pélete", de acordo com a reivindicação 67, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

78. "Pélete", de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

79. "Pélete", de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

80. "Processo para tratar termicamente um pélete de resina", **caracterizado** pelo fato de compreender aquecer o pélete até uma temperatura que esteja dentro da faixa de 40°C até uma temperatura que esteja pelo menos 1°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

81. "Processo", de acordo com a reivindicação 80, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura que esteja dentro da faixa de 70°C até uma temperatura que esteja pelo menos 5°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

82. "Processo", de acordo com a reivindicação 81, **caracterizado** pelo fato que o pélete é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro componente ou do segundo componente em pelo menos 5%.

83. "Processo", de acordo com a reivindicação 81, **caracterizado** pelo fato que o primeiro componente é uma primeira resina termoplástica e o segundo componente é uma segunda resina termoplástica e o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente de modo que o aumento em cristalinidade do primeiro componente somado ao aumento em cristalinidade do segundo componente seja de pelo menos 5%.

84. "Processo", de acordo com a reivindicação 81, **caracterizado** pelo fato que o pélete tem umidade antes do tratamento térmico, e o pélete é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos a metade da umidade presente antes do tratamento térmico.

85. "Processo", de acordo com a reivindicação 83, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma das resinas termoplásticas tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e que o pélete é termicamente tratado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. da resina termoplástica com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

86. "Processo", de acordo com a reivindicação 80, **caracterizado** pelo fato que

o primeiro componente é um poliéster escolhido dentre o grupo que consiste de poli(tereftalato de etileno) e copolímeros de poli(tereftalato de etileno) cristalizáveis.

87. "Processo", de acordo com a reivindicação 86, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura entre 70°C e uma temperatura que esteja 5°C abaixo do ponto de fusão cristalino do poliéster.

88. "Processo", de acordo com a reivindicação 86, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro ou do segundo componente em pelo menos 5%.

89. "Processo", de acordo com a reivindicação 81, **caracterizado** pelo fato que o segundo componente é uma segunda resina termoplástica e o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente de modo que o aumento em cristalinidade do primeiro componente somado ao aumento em cristalinidade do segundo componente seja de pelo menos 5%.

90. "Processo", de acordo com a reivindicação 88, **caracterizado** pelo fato que o pélete tem umidade antes do tratamento térmico, e o pélete é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos a metade da umidade presente antes do tratamento térmico.

91. "Processo", de acordo com a reivindicação 88, **caracterizado** pelo fato que pelo menos um dentre o primeiro e segundo componentes tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e que o pélete é termicamente tratado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. do componente com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

92. "Processo", de acordo com a reivindicação 88, **caracterizado** pelo fato que o segundo componente é uma poliamida.

93. "Processo", de acordo com a reivindicação 92, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura de entre 70°C e uma temperatura que seja 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

94. "Processo", de acordo com a reivindicação 92, **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente

para aumentar a cristalinidade do primeiro componente ou do segundo componente em pelo menos 5%.

95. "Processo", de acordo com a reivindicação 92, **caracterizado** pelo fato que o pélete tem umidade antes do tratamento térmico, e o pélete é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos a metade da umidade presente antes do tratamento térmico.

96. "Processo", de acordo com a reivindicação 92, **caracterizado** pelo fato que pelo menos um dentre o primeiro e segundo componentes tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e que o pélete é termicamente tratado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. do componente com um I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

97. "Processo", de acordo com a reivindicação 92, **caracterizado** pelo fato que a poliamida compreende um resíduo de unidade de repetição ácido amino-capróico, e/ou a unidade de repetição A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etileno diamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

98. "Processo", de acordo com a reivindicação 97, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura de entre 70°C e uma temperatura que seja 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

99. "Processo", de acordo com a reivindicação 97, **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro componente ou do segundo componente em pelo menos 5%.

100. "Processo", de acordo com a reivindicação 97, **caracterizado** pelo fato que o pélete tem umidade antes do tratamento térmico, e o pélete é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos a metade da umidade presente antes do tratamento térmico.

101. "Processo", de acordo com a reivindicação 97, **caracterizado** pelo fato que pelo menos um dentre o primeiro e segundo componentes tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e que o pélete é termicamente tratado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. do componente com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

102. "Processo", de acordo com a reivindicação 92, **caracterizado** pelo fato que a poliamida é nylon MXD-6.

103. "Processo", de acordo com a reivindicação 102, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura de entre 70°C e uma temperatura que seja 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

104. "Processo", de acordo com a reivindicação 102, **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro componente ou do segundo componente em pelo menos 5%.

105. "Processo", de acordo com a reivindicação 104, **caracterizado** pelo fato que o pélete tem umidade antes do tratamento térmico, e o pélete é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos a metade da umidade presente antes do tratamento térmico.

106. "Processo", de acordo com a reivindicação 102, **caracterizado** pelo fato que pelo menos um dentre o primeiro e segundo componentes tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e que o pélete é termicamente tratado numa faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. do componente com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.



