



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

(21) **PI0613373-8 A2**

(22) Data de Depósito: 25/05/2006
(43) Data da Publicação: 11/01/2011
(RPI 2088)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 5/098
C08K 5/00

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE POLIÉSTER
COMPREENDENDO UM COMPOSTO
ORGANOMETÁLICO**

(30) Prioridade Unionista: 26/05/2005 US 60/685,098

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

(72) Inventor(es): Hussain Al Ghatta, Jeffrey D.Black

(74) Procurador(es): Advocacia Pietro Ariboni S/C

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006062631 de 25/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/125823 de 30/11/2006

(57) Resumo: Composições de poliéster compreendendo um composto orgsnometálico. O presente invento descreve composições de mistura de poliéster e poliamida com compostos orgânicos de vanádio, manganês ou cromo. Estas misturas tem utilidade pelo fato do composto metálico reduzir significativamente a névoa do nylon no poliéster, e no caso do vanádio, a composição metal-poliéster recupera oxigênio.



PI0613373-8

Composições de poliéster compreendendo um composto organometálico.

Refere-se o presente invento à composição de pelo menos um composto organometálico em que o metal é escolhido dentre o grupo que consiste de vanádio +5, vanádio +4, vanádio +3, manganês +3, manganês +2 e cromo +3 e
5 misturado em fundido com um poliéster e uma poliamida para formar um artigo tal como uma parede de recipiente com menos névoa que a mistura poliéster-poliamida sem o composto metálico.

Produtos sensíveis a oxigênio, particularmente alimentos, bebidas e remédios, se deterioram ou estragam na presença de oxigênio. Uma
10 abordagem para criar um ambiente isento de oxigênio é a de embalar tais produtos em um recipiente compreendendo pelo menos uma camada de um filme de barreira a gás assim chamada de "passiva" que atua como uma barreira física e reduz ou elimina a transmissão de oxigênio através da parede do recipiente mas não reage com o oxigênio, por exemplo, camadas de poliéster termoplástico (PET) são freqüentemente
15 suplementadas com camadas adicionais de material de embalagem para evitar a permeabilidade a oxigênio.

Uma vez que as demandas de embalagem se tornam mais complexas, são necessários múltiplos componentes para aumentar as propriedades funcionais da embalagem. Barreira a vapor ou a compostos específicos tais como
20 oxigênio é uma das propriedades mais importantes. Os materiais de barreira a oxigênio são caros e portanto é desejável minimizar seu custo na embalagem final.

Taxas reduzidas de transmissão de oxigênio podem ser alcançadas 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
25 contraste, as técnicas de barreira ativa incorporam material(ais) dentro da parede da embalagem que reage(m) com o vapor ou líquido em questão e assim evita(m) sua passagem através da parede do recipiente.

Algumas embalagens integram o material de barreira passiva em uma camada separada na parede do recipiente. Isto é realizado usando-se
30 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
35 recipiente multicamadas. A patente US 4 501 781 também ensina que a poliamida pode ser misturada homogeneamente com o poliéster na parede do recipiente em vez de ser posta em uma camada separada.

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).

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-
10 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).

As patentes US 6 406 766, US 6 558 762, US 6 346 308, US
15 6 365 247 e US 6 083 585 ensinam a funcionalizar o componente oxidável tal como um oligômero polibutadieno e reagir-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.

20 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
25 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
30 compostos reativos a oxigênio que têm tanto uma reatividade inerente com oxigênio como também uma reatividade promovível ou desencadeável.

Todos os sistemas atuais se baseiam em fazer um componente não poliéster reagir com oxigênio. Nenhum dos documentos do estado da técnica considera fazer uma composição de poliéster reagir com o oxigênio na ausência
35 de um terceiro componente, tal como a poliamida.

É portanto preferível combinar todos os componentes em uma camada, chamada de construção monocamada. A construção monocamada não funciona para a maioria das composições devido à estética ruim. Por exemplo, uma

monocamada de poli(m-xilileno adipamida) (MXD6) misturada em poli(tereftalato de etileno) ou em seus copolímeros (PET) tem névoa inaceitável em níveis funcionais de barreira do MXD6. Este é particularmente o caso para as paredes de recipientes moldados por sopro estirados e reaquecidos e moldados por sopro estirado ou filmes de embalagem estirados. No exemplo moldado por sopro abaixo, a composição de PET/MXD6 é primeiro moldada em um artigo amorfo chamado de preforma. A preforma tem formato de tubo com uma abertura rosqueada única. A preforma é então estirada e o material é soprado no formato do recipiente.

Dependendo do processo, a preforma pode ser estirada após a moldagem mas antes de resfriar abaixo da temperatura de transição vítrea do poliéster ou a preforma moldada pode ser estirada após ser reaquecida até acima da temperatura de transição vítrea. A preforma de PET e MXD6 é transparente com muito pouca névoa. Entretanto, com o estiramento mesmo paredes muito finas tem uma quantidade inaceitável de névoa. Esta névoa é tal que torna não comercializável uma garrafa monocamada não colorida com paredes estiradas feitas de misturas de poliéster-poliamida.

A patente US 6 288 161 ensina que tal orientação pode ter um efeito deletério sobre a cor e claridade da estrutura. A patente US 6 288 161 atribui estes problemas à alteração do índice de refração dos materiais quando os polímeros são orientados. A orientação aumenta o tamanho do domínio do MXD6 de modo que ele fica dentro da faixa de comprimento de onda da luz visível (de 400 a 700 nm) e resulta no espalhamento aumentado da luz. A patente US 6 288 161 ensina superar a névoa limitando o grau de orientação de modo que o domínio do MXD6 aumente em tamanho até menos que o comprimento de onda da luz visível (400 nm). A Tabela 1 da patente US 6 288 161 mostra um aumento quadruplicado em névoa quando o artigo é orientado até um *drawdown* de 9. As tabelas 2 e 3 mostram diferenças de névoa ainda maiores causadas pela moldagem por sopro e estiramento reaquecido da parede do recipiente. O alto estiramento associado com o sopro reaquecido e processos de injeção-estiramento-sopro são preferidos sobre o sopro em extrusão por causa da economia e propriedades de barreira significativamente maiores associadas com razões de estiramento (*drawdowns*) maiores. Há portanto uma necessidade por uma parede estirada monocamada de baixa névoa compreendida por poliéster (PET) e uma poliamida, preferencialmente MXD6.

Uma solução para reduzir a névoa é usar poliamidas de baixo peso molecular. A patente US 6 444 283 descreve que a névoa de um filme de poliéster misturado com poliamida aumenta com quantidades crescentes de poliamida. A patente ensina que a névoa de um filme de poliéster com poliamida misturada no poliéster pode ser eliminada pelo uso de uma poliamida cujo peso molecular numérico

médio esteja abaixo de 15000. Os poliésteres adequados para a patente US 6 444 283 são homopolímeros ou copolímeros de poliéster semi-cristalizável que são adequados para uso em embalagens, e particularmente embalagens de alimentos. No presente, não há grau comercial de poli(m-xilileno adipamida), a poliamida preferida, disponível na faixa de peso molecular exigido ensinado na patente US 6 444 283.

Uma outra solução é usar um absorvente de cor que absorva a luz que seria de outra forma espalhada pela poliamida. O pedido de patente US 10/796167, ensina que a névoa de um filme orientado PET-poliamida pode ser visualmente mascarada pela adição de um absorvente, tal como um corante para absorver a luz nos comprimentos de onda correspondentes ao tamanho dos domínios poliamida dispersados no poliéster. Porque esta técnica torna o filme colorido, seu uso é limitado a artigos coloridos. Adicionalmente, o pedido de patente nota que enquanto a névoa observada pode ser inexistente, a névoa medida, tal como a névoa Hunter ainda é bem alta.

Uma outra solução é adicionar um terceiro componente compatibilizante. O pedido de patente US 2004/0013833 A1 descreve uma mistura polimérica compatibilizada compreendendo poliamida, PET ou copolímero contendo PET, e pelo menos um compatibilizante. Os compatibilizantes preferidos incluem PET modificado, incluindo PET modificado por IPA (ácido isoftálico), PET modificado por ácido p-toluenosulfônico (pTSA), PET modificado por dianidrido piromelítico (PMDA), e PET modificado por anidrido malêico; ionômeros de PET incluindo PET sulfonado, ionômero poliolefínico modificado por acrílico; e resina epóxi bisfenol-A, preferencialmente de baixo peso molecular. Numa forma de realização preferida, uma mistura polimérica compatibilizante compreende poliamida, preferencialmente MXD-6, PET ou um copolímero contendo PET, e pelo menos um compatibilizante escolhido dentre PET modificado com IPA e ionômero de PET. Embora os ionômeros de PET sejam preferidos, outros ionômeros de poliéster tais como os ionômeros de poli(tereftalato de butileno) e ionômeros de polipropileno (PPT) também podem ser usados.

A forma de realização preferida do poliéster do pedido de patente 2004/0013833 A1 compreende ou consiste essencialmente de um componente tereftalato de etileno, conhecido também como poli(tereftalato de etileno) ou PET. O PET usado de acordo com a forma preferida de realização pode ser copolimerizado com quantidades adequadas de um ou mais componentes comonômeros. É desejável que a resina de poliéster assim copolimerizada contenha um componente comonômero na quantidade de 1 a 6% molar, com relação ao total de moles de todas as unidades constituintes do poliéster. Em consideração ao grau de copolimerização com dietileno glicol que pode ser produzido como subproduto no processo de produção da resina, alguns outros comonômeros podem ser adicionados à resina para fazer a resina

copolimerizada com eles com a faixa anotada acima. Tais outros comonômeros não são especificamente definidos, pelo que qualquer dos monômeros mencionados acima são usáveis. Alguns monômeros preferidos incluem, mas não se limitam a, neopentil glicol, ciclohexanodimetanol (CHDM), ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico (IPA), e ácido naftalenodicarboxílico (NDC).

A poliamida MXD6 disponível na empresa Mitsubishi Gas Chemical (Japão) é adequada.

Os compatibilizantes do pedido de patente 2004/0013833 A1 incluem, mas não se limitam a, ionômeros de poliéster, preferencialmente ionômeros de PET, PET modificado por IPA, PET modificado por ácido p-toluenosulfônico (pTSA), PET modificado por dianidrido piromelítico (PMDA), e PET modificado por anidrido malêico. Os ionômeros de poliéster incluem aqueles descritos na patente US 6 500 895 B1.

Os ionômeros de poliéster mencionados na patente US 6 500 895, são os produtos da reação de policondensação de um ácido aromático dicarboxílico ou seus derivados formadores de éster, um diol ou seu derivado formador de éster, e um composto formador de éster compreendendo um grupo iônico sulfonato.

No pedido de patente US 2004/0013833 A1, os três componentes são misturados e subsequenteemente compostos em fundido, por exemplo, em uma extrusora de rosca simples ou dupla. Os péletes podem ser formados a partir da composição misturada em fundido e então polimerizados em fase sólida ou a composição pode ser diretamente moldada em recipientes monocamada ou multicamadas.

A patente US 5 300 572 descreve uma composição de resina de poliéster moldável e artigos moldados a partir dela incluem, baseado no peso total de todas as composições de resina: A) entre 2 e 98% em peso de um compatibilizante copolímero poliéster aromático contendo um grupo sulfonato de metal que é o produto da reação de policondensação de (a) um ácido aromático dicarboxílico ou seu derivado formador de éster, (b) um composto diol ou seu derivado formador de éster, e (c) um composto formador de éster contendo um grupo sulfonato de metal; B) entre 2 e 98% em peso de uma resina aditiva que é uma de (B-I) um copolímero olefínico que é o produto de reação de copolimerização entre uma olefina com pelo menos um de um ácido carboxílico α,β -insaturado ou seu derivado e um álcool vinílico ou seu éster, e (B-II) uma resina poliamida; e opcionalmente (C) entre 0 e 96% em peso de uma resina poliéster aromática compatibilizante.

Existe portanto uma necessidade por um composto que permite que um material de alta barreira e um material de baixa barreira sejam misturados entre si para criar um recipiente monocamada de parede estirada de baixa névoa. O presente invento provê uma composição cujo mecanismo é altamente desconhecido que reduz a névoa medida e visual da mistura poliéster-nylon quando

estirada na parede de um recipiente. Em particular, os compostos funcionam particularmente bem com poli(tereftalato de etileno) ou seus copolímeros, misturado com uma poliamida, em particular poli(m-xilileno adipamida), comercialmente conhecida como MXD6 (disponível da empresa Mitsubishi Gas Chemical Company, Japão) e formada na
 5 parede estirada de um recipiente. Esta composição tem o benefício adicional de fazer o próprio poliéster um recuperador de oxigênio, evitando assim a necessidade do material de alta barreira em muitas aplicações.

O que é descrito é uma composição termoplástica compreendendo um poliéster e um composto organometálico em que o metal do
 10 composto organometálico é escolhido dentre o grupo que consiste de vanádio +3, vanádio +4, manganês +2 e cromo +3 em que o composto organometálico está presente num nível maior que 10 ppm dos componentes poliéster na composição. É adicionalmente descrito que o poliéster é um poli(tereftalato de etileno) cristalizável. Também é adicionalmente descrito que o composto organometálico é acetilacetonato do
 15 metal. É adicionalmente descrito escolher o composto organometálico dentre o grupo que consiste de acetilacetonato de vanádio e acetilacetonato de vanadilo. A composição também pode compreender adicionalmente uma poliamida em que a poliamida é o produto de reação de ácido amino capróico com ele mesmo ou A-D em que A é um resíduo de ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido
 20 tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura desses e D, em que 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. Também é descrito que as composições acima podem ser feitas em fibra, folha, filme, preforma ou
 25 camada de uma parede ou recipiente.

Uma névoa baixa visual e medida pode ser alcançada pela incorporação de compostos organometálicos na mistura fundida poliéster-poliamida. Os compostos de sucesso particular são os compostos metálicos com o ligante acetilacetonato. Preferencialmente, o metal é escolhido dentre o grupo que consiste de
 30 vanádio +5, vanádio +4, vanádio +3, manganês +2 e cromo +3.

As poliamidas adequadas para este 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-
 35 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 resorcinol-dicarboxílico, 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.

Os técnicos da área reconhecerão que muitas das combinações são poliamidas bem conhecidas disponíveis no mercado. O produto de reação dos resíduos de ácido sebácico 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 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$. 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.

Os polímeros e copolímeros de poliéster podem ser preparados, por exemplo, por polimerização em fase fundida envolvendo a reação de um diol com um ácido dicarboxílico ou com seu diéster correspondente. Vários copolímeros resultantes do uso de múltiplos dióis e diácidos também podem ser usados. Os polímeros contendo unidades de repetição de apenas uma composição química são homopolímeros. Neste caso, o homopolímero poderia ser um composto 100% polar. Polímeros com duas ou mais unidades de repetição quimicamente diferentes na mesma macromolécula são denominados copolímeros. A diversidade de unidades de repetição depende do número de tipos diferentes de monômeros presente na reação de polimerização inicial. No caso de poliésteres, os copolímeros incluem reagir um ou mais dióis com um diácido ou múltiplos diácidos, e são algumas vezes chamados de terpolímeros.

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 sebácico, e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam aos ésteres ftálicos e diésteres naftálicos.

Estes ácidos ou ésteres podem ser reagidos com um diol

alifático tendo de cerca de 2 a cerca de 24 átomos de carbono, um diol cicloalifático tendo de cerca de 7 a cerca de 24 átomos de carbono, um diol aromático tendo de cerca de 6 a cerca de 24 átomos de carbono, ou um éter glicol tendo de 4 a 24 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.

Os comonômeros polifuncionais também podem ser usados, tipicamente em quantidades de cerca de 0,01 a cerca de 3% molar. Os comonômeros adequados incluem mas não se limitam a anidrido trimelítico, trimetilpropano, dianidrido piromelítico (PMDA) e pentaeritritol. Poliacidos ou polióis formadores de poliésteres também podem ser usados.

Um poliéster adequado é o poli(tereftalato de etileno). Os copolímeros de poli(tereftalato de etileno) também são preferidos. Os copolímeros e terpolímeros específicos de interesse são poli(tereftalato de etileno) modificado com ácido isoftálico ou seu diéster, ácido 2,6-naftalatodicarboxílico ou seu diéster, e/ou ciclohexanodimetanol. O poliéster de foco é o poli(tereftalato de etileno) cristalizável. O poli(tereftalato de etileno) cristalizável tem pelo menos 85% molar do número de moles dos grupos ácido derivados de tereftalato e pelo menos 85% molar do número de moles de grupos álcool ou glicol derivados de etilenoglicol e o total percentual molar de frações não tereftalato e não glicol não excede 15% molar do número total de moles de todos os monômeros.

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.

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 sebáico.

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 catalíticos de titânio preferidos são tetrabutylato de titânio e tetraisopropilato de titânio. Os compostos correspondentes de zircônio também podem ser usados.

O polímero de poliéster desta composição 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. Também, pequenas quantidades de outros polímeros tais como poliolefinas podem ser toleradas na matriz contínua.

Após a conclusão da polimerização em fase fundida, o poliéster pode ser formado em filme ou parte ou ser fiado e cortado em pedaços menores, tais como péletes. O polímero é então usualmente cristalizado e submetido a uma etapa de polimerização em fase sólida (SSP) para alcançar a viscosidade intrínseca necessária para a fabricação de certos artigos tais como garrafas. A cristalização e a polimerização podem ser realizadas em uma reação em secador de tambor em um sistema do tipo em lote. A polimerização em fase sólida pode continuar no mesmo secador de tambor onde o polímero é submetido a alto vácuo para extrair os subprodutos de polimerização.

A cristalização e a polimerização também podem ser realizadas num processo de estado sólido contínuo pelo qual o polímero flui de um vaso para o outro após seu tratamento predeterminado em cada vaso. As condições de cristalização são relativas à cristalização do polímero e tendência de adesão. Entretanto, as temperaturas são usualmente de cerca de 100°C a cerca de 150°C. No caso de poliésteres cristalizáveis, as condições de polimerização em fase sólida são geralmente de 10°C abaixo do ponto de fusão do polímero. No caso de poliésteres não cristalizáveis, a temperatura de polimerização em fase sólida é 10°C abaixo da temperatura em que o polímero começa a aderir a ele mesmo. Temperaturas tradicionais de polimerização em fase sólida para polímeros cristalizáveis variam de cerca de 200°C a cerca de 232°C e mais preferencialmente de cerca de 215°C a cerca de 232°C. Os técnicos da área vão perceber que a temperatura ótima de polimerização em fase sólida é específica do polímero e depende do tipo e quantidade dos copolímeros no produto. Entretanto, a determinação das condições ótimas de polimerização em fase sólida é freqüentemente

feita na indústria e pode ser facilmente feita sem experimentação exagerada.

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. Para uma aplicação típica de garrafa, a viscosidade intrínseca preferida é de
5 cerca de 0,65 a cerca de 1,0 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 21 horas. É sabido que o tempo pode ser mais curto e mais longo.

A elevação da viscosidade intrínseca pode ser realizada usando a técnica de pélete multi-compartimentalizado como descrito no pedido de
10 patente WO 2005/110694 intitulado "Compartmentalized Resin Pellets", publicado em 24 de Novembro de 2005, cujos ensinamentos são aqui incorporados. Isto envolve usar o desenho cerne-bainha em que o cerne compreende poliamida e a bainha compreende poliéster. O acetilacetato organometálico pode ser colocado em qualquer uma das zonas. A composição de poliéster-poliamida-acetilacetato organometálico é então
15 criada durante a fabricação em fundido do artigo quando os péletes são fundidos e extrusados.

Numa forma de realização do presente invento, o poliéster e a poliamida do presente invento podem compreender poliéster reciclado ou poliamida reciclada derivados de polímeros reciclados, tais como monômeros, catalisadores e
20 oligômeros. É especificamente contemplado o uso do composto metálico para compatibilizar a poliamida que não está separada do poliéster quando são reciclados recipientes multicamadas de poliéster/poliamida.

O pedido de patente WO 2005/110694 descreve o pélete zoneado ou compartimentalizado como a estrutura preferida para o pélete de
25 poliamida/poliéster. A estrutura preferida do pélete é um núcleo de poliamida com uma bainha de poliéster. O composto organometálico pode existir ou no cerne, na bainha ou em ambos. É reconhecido que o cerne ou bainha também podem conter alguma quantidade dos ingredientes encontrados na outra zona.

Como ensinado nos exemplos do pedido de patente WO
30 2005/110694, este pélete pode então ser polimerizado em fase sólida sem a cor presente. A poliamida é realmente misturada com o poliéster quando o artigo final é feito, tirando assim vantagem de incorporar o composto no artigo final.

O composto organometálico pode ser adicionado diretamente ao poliéster ou poliamida ou ambos. A adição ao polímero pode ocorrer em
35 qualquer etapa em que uma das correntes poliméricas esteja no estado líquido tal como polimerização em fundido. A combinação dos três componentes pode ocorrer numa composição separada dos polímeros individuais ou operação de fabricação em fundido, tal como a seção de extrusão onde a poliamida e o poliéster são misturados em fundido e

a poliamida é dispersada no poliéster e a mistura em fundido então é avançada para um artigo.

O artigo é freqüentemente uma preforma ou filme vazado ou folha usando qualquer uma das técnicas bem conhecidas. O artigo é então estirado num produto final, usualmente um recipiente. No caso de uma preforma, o recipiente é feito soprando a preforma quando a preforma estiver numa temperatura acima da temperatura de transição vítrea do poliéster que estira a composição no formato do molde do recipiente. Os filmes ou folhas são usualmente mecanicamente estirados em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do poliéster.

Os recipientes tendo pelo menos uma parede incorporando a composição do presente invento são os artigos preferidos. Copos, bolsos, caixas, garrafas, tampas e filmes de embrulho são também exemplos de tais paredes. Os filmes estirados e não estirados estão incluídos na definição de paredes de recipientes.

É também contemplado prover artigos de uma construção multicamadas em que pelo menos uma camada da parede contém a composição reivindicada.

Os seguintes exemplos são providos para o fim de ilustrar a fabricação da composição, dos artigos e recipientes. Também é mostrado o efeito das propriedades da composição na parede estirada. Os exemplos não se destinam a limitar o escopo do presente invento. A resina de poliéster usada nos exemplos foi CLEARTUF® MAX de M&G Polymers, USA. CLEARTUF® MAX é um copolímero de tereftalato de etileno de grau garrafa com uma viscosidade intrínseca (I.V.) de 0,84. A poliamida usada nos exemplos foi poli(m-xilileno adipamida) MXD6 Grade 6007, disponível de Mitsubishi Gas Chemical, Japão.

As composições foram preparadas por mistura em tambor de poliamida seca, poliéster seco e do composto organometálico em um único recipiente nas razões e quantidades anotadas na Tabela I. Após combinar os ingredientes, o conteúdo do recipiente foi alimentado numa extrusora de moldagem por injeção Arburg para misturar em fundido os ingredientes. A extrusora Arburg misturou em fundido e extrusou o poliéster e a poliamida com o composto organometálico. A máquina Arburg então extrusou e injetou a nova composição em uma preforma de 27 gramas. A preforma foi posteriormente reaquescida e soprada numa garrafa de 1,5 L e a parede lateral da garrafa foi medida para névoa. A Tabela I mostra a redução na névoa alcançada pela adição do composto organometálico quando comparada com um controle sem o composto. O controle de poliéster com 5% de MSD6 e sem composto organometálico mediu um nível de névoa de aproximadamente 15%. A mesma composição, porém com os compostos organometálicos, mostrou uma névoa de 4%, indicativa de tornar o poliéster e o nylon mais compatíveis. De particular interesse é o manganês que mostrou

que o Mn^{2+} reduziu a névoa, enquanto o Mn^{3+} não reduziu. Isto demonstra a especificidade do presente invento. O vanádio foi introduzido na forma acetilacetato. O acetilacetato de vanádio (III) com o número CAS 13476-99-8 tinha a fórmula $V(acac)_3$, com um peso molecular de 348,27 e ponto de fusão de 181°C. O acetilacetato de vanádio (IV) com número CAS 3153-26-2 tinha a fórmula $VO(acac)_3$, com um peso molecular de 265,15 e ponto de fusão de 256°C.

Estas composições de poliéster e poliamida também foram avaliadas pela sua capacidade de recuperar oxigênio. Os inventores descobriram que a mistura de vanádio-poliéster recupera oxigênio. Também está aparente que o vanádio não catalisa a reação de nylon com oxigênio. As amostras de poliéster-poliamida e vanádio mostraram pouca ou nenhuma recuperação aumentada de oxigênio sobre o poliéster e vanádio sozinho.

TABELA I - Névoa

Tipo de composto organometálico	Quantidade de ingrediente (g)		Névoa Hunter (%)	
	Poliéster	Composto organometálico	com 75 g de MXD6	sem MXD6
Controle	1500		15,00	2,44
Manganês +2	1500	6,43	4,62	2,94
Manganês +3	1500	8,95	13,95	14,72
Vanádio +3	1500	8,85	4,24	2,56
Vanádio +4	1500	6,74	5,23	2,44
Cromo +3	1500	8,87	8,35	2,65
Zircônio +3	1500	12,39	13,14	4,69
Cobalto +2	1500	6,54	11,48	
Cobalto +3	1500	9,08	10,28	

TABELA II - Resultado de névoa do vanádio

Tipo de composto organometálico	Quantidade de ingrediente		Névoa Hunter (%)
	MXD6 (% p) determinado por IR	Composto organometálico (ppm do metal)	
Vanádio +3	0	836	2,56
Vanádio +3	2,75	836	4,24
Vanádio +3	4,10	836	6,28
Vanádio +4	0	836	2,44
Vanádio +4	3,80	836	5,23
Vanádio +4	0	418	2,05
Vanádio +4	4,20	418	8,37

Vanádio +4	0	83,6	2,31
Vanádio +4	4,60	83,6	8,88

T A B E L A III - Recuperação de oxigênio do vanádio

Tipo de composto organometálico	Quantidade de ingrediente		O ₂ reagido após 7 dias a 50°C (cm ³ O ₂ /g de composição)	
	MXD6 (% p) determinado por IR	Composto organometálico (ppm do metal)	seco	úmido
Vanádio +3	0	836	0,132	0,224
Vanádio +3	2,75	836		
Vanádio +3	4,10	836	0,116	0,218
Vanádio +4	0	836	0,105	0,203
Vanádio +4	3,80	836	0,096	0,252
Vanádio +4	0	418	0,071	0,150
Vanádio +4	4,20	418	0,064	0,193
Vanádio +4	0	83,6	0,050	0,067
Vanádio +4	4,60	83,6	0,057	0,129

Métodos de TesteViscosidade Intrínseca

5 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°C ± 0,05 com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde 1B. A

10 viscosidade intrínseca foi calculada usando a equação de Billmeyer com base na viscosidade relativa.

15 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°C ± 0,05 com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde OC. 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

20 de fenol/tetracloroetano. A regressão linear foi

IV 60/40 fenol/tetracloroetano = 0,8229 x IV 50/50 ácido trifluoroacético/diclorometano + 0,0124

Medida de névoa Hunter

As medidas foram tomadas através das paredes laterais da garrafa. Foi usado um sistema HunterLab ColorQUEST Sphere Spectrophotometer equipado com um computador IBM PS/2 Model 50Z, impressora matricial IBM Proprinter II, presilhas de amostra e ladrilhos de calibração verde, cinza e branco, e armadilha de luz. O sensor esférico integrado ao HunterLab Spectrocolorimeter é um instrumento de medição de cor e aparência. A luz da lâmpada é difundida pela esfera integrada e passada através (transmitida) ou refletida (reflectância) de um objeto para uma lente. A lente coleta a luz e a direciona para uma grade de difração que a dispersa em seus comprimentos de onda componentes. A luz dispersada é refletida sobre uma matriz de diodos de silício. Os sinais dos diodos passam através de um amplificador para um conversor e são manipulados para produzirem os dados. Os dados de névoa são providos pelo software. Eles são a razão calculada entre a transmitância da luz difusa e a transmitância total da luz multiplicado por 100 para produzir um "% de névoa" (0% sendo um material transparente e 100% sendo um material opaco). As amostras preparadas para transmitância ou para reflectância devem estar limpas e isentas de quaisquer riscos superficiais ou abrasão. O tamanho da amostra deve ser consistente com a geometria da abertura da esfera e no caso de transmitância, o tamanho da amostra é limitado pela dimensão do compartimento. Cada amostra é testada em quatro locais diferentes, por exemplo na parede lateral da garrafa ou numa área de filme representativa.

Um medidor Panametrics Magna-Mike 8000 Hall Effect Thickness Gauge foi empregado para medir a espessura da parede lateral da garrafa.

Teste de absorbância de oxigênio - amostras poliméricas

As amostras de parede lateral de garrafas foram cortadas num tamanho predeterminado com um gabarito e os pesos das amostras de parede lateral (arredondados em 0,01 g) foram registrados. As amostras foram postas em frascos de 20 mL, ativadas com 2 mL de ácido acético 0,001 M e seladas. As amostras de parede lateral foram armazenadas na temperatura especificada. Os tubos individuais foram analisados por cromatografia gasosa para o consumo de oxigênio contra um controle no intervalo de tempo prescrito.

Cada ponto é a média de três determinações individuais.

Reivindicações

1. "Composição termoplástica", **caracterizada** pelo fato de compreender um poliéster e um composto organometálico, em que o metal do composto organometálico é escolhido dentre o grupo que consiste de vanádio +3, vanádio +4, manganês +2 e cromo +3, em que o composto organometálico está presente num nível maior que 10 ppm dos componentes poliméricos na composição.

2. "Composição", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato que o poliéster é um poli(tereftalato de etileno) cristalizável.

3. "Composição", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo fato que o composto organometálico é o acetilacetato do metal.

4. "Composição", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo fato que o composto organometálico é escolhido dentre o grupo que consiste de acetilacetato de vanádio e acetilacetato de vanadilo.

5. "Composição", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo fato de adicionalmente compreender uma poliamida em que a poliamida é o produto de reação de ácido amino capróico com ele mesmo ou A-D em que A é um resíduo de ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura desses e D, em que 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.

6. "Composição", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** pelo fato que o composto organometálico é o acetilacetato do metal.

7. "Composição", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** pelo fato que o composto organometálico é escolhido dentre o grupo que consiste de acetilacetato de vanádio e acetilacetato de vanadilo.

8. "Composição", de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** pelo fato que a poliamida é o nylon MXD6.

9. "Composição", de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato que o composto organometálico é o acetilacetato do metal.

10. "Composição", de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato que o composto organometálico é escolhido dentre o grupo que consiste de acetilacetato de vanádio e acetilacetato de vanadilo.

11. "Artigo", **caracterizado** pelo fato de compreender a composição de acordo com as reivindicações de 1 a 10, em que o artigo é uma fibra, folha, filme, preforma ou camada de uma parede de um recipiente.

Resumo

Composições de poliéster compreendendo um composto organometálico. O presente invento descreve composições de mistura de poliéster e poliamida com compostos orgânicos de vanádio, manganês ou cromo. Estas misturas tem utilidade pelo fato do composto metálico reduzir significativamente a névoa do nylon no poliéster, e no caso do vanádio, a composição metal-poliéster recupera oxigênio.