

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

(21) **PI0617873-1 A2**

(22) Data de Depósito: 12/10/2006
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 7/04 2006.01
B05D 7/00 2006.01
C09D 129/04 2006.01

(54) Título: **MÉTODOS DE FORMAR ARTIGOS DE MULTICAMADAS POR APLICAÇÕES DE TRATAMENTO SUPERFICIAL**

(30) Prioridade Unionista: 14/10/2005 US 60/726.973,
17/11/2005 US 60/737.536, 24/01/2006 US 60/761.667

(73) Titular(es): Advanced Plastics Technologies Luxembourg S.A

(72) Inventor(es): Gerry A. Hutchinson, Robert A. Lee , Said K. Farha, Sriram Tharmapuram

(74) Procurador(es): ALEXANDRE FERREIRA

(86) Pedido Internacional: PCT US2006040157 de 12/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/047475 de 26/04/2007

(57) Resumo: MÉTODOS DE FORMAR ARTIGOS DE MULTICAMADAS POR APLICAÇÕES DE TRATAMENTO SUPERFICIAL. Artigos revestidos podem compreender uma ou mais camadas de revestimento, incluindo revestimentos resistentes à água. Um método compreende aplicar tais camadas de revestimento por tratamento do substrato de artigo por um ou mais métodos selecionados entre tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado; tratamento por ar de plasma e tratamento por arco de plasma e revestimento por imersão, pulverização ou fluxo. Adicionalmente, um método compreende moldar por injeção um primeiro material de substrato para formar um artigo, tratar a superfície de artigo por um ou mais métodos selecionados do tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento por ar de plasma e tratamento por arco de plasma, e sobre-moldagem do substrato de artigo com um ou mais materiais de barreira.

"MÉTODOS DE FORMAR ARTIGOS DE MULTICAMADAS POR
APLICAÇÕES DE TRATAMENTO SUPERFICIAL"

REFERÊNCIA REMISSIVA A PEDIDOS RELACIONADOS

Esse pedido reivindica o benefício de prioridade
5 de acordo com 35 U.S.C. §119(e) dos pedidos provisionais
60/726.973 depositado em 14 de outubro de 2005, 60/737.536,
depositado em 17 de novembro de 2005, e 60/761.667, deposi-
tado em 24 de janeiro de 2004, que são pelo presente incor-
porados a título de referência na íntegra.

10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a tratamentos super-
ficiais de artigos, incluindo aqueles tendo camadas de bar-
reira de gás e resistente à água. Refere-se também a métodos
15 de fazer tais artigos tratados superficialmente pelo trata-
mento de uma ou mais superfícies do artigo antes de, duran-
te, e após formação de uma ou mais camadas no substrato de
artigo.

Descrição da técnica relacionada

20 Pré-formas são os produtos dos quais os artigos,
como recipientes, são feitos por moldagem por sopro. Diver-
sos materiais plásticos e outros têm sido utilizados para
recipientes e muitos são bem adequados. Alguns produtos como
bebidas carbonatadas e gêneros alimentícios necessitam de um
25 recipiente que seja resistente à transferência de gases como
dióxido de carbono e oxigênio. O revestimento e formação em
camadas de tais recipientes com certos materiais de barreira
ou adesivos foi sugerido há muitos anos. Uma resina agora

amplamente utilizada na indústria de recipientes é tereftalato de polietileno (PET), cujo termo inclui não somente o homopolímero formado pela policondensação de [beta]-hidroxi etil tereftalato como também copoliésteres contendo quantida-
5 dades menores de unidades derivadas de outros glicóis ou di-ácidos, por exemplo, copolímeros de isoftalato.

A fabricação de recipientes de PET orientado biaxialmente é bem conhecida na técnica. Recipientes de PET orientado biaxialmente são fortes e têm boa resistência à de-
10 formação. Recipientes de parede relativamente delgada e peso leve podem ser produzidos que são capazes de resistir, sem distorção indevida durante a vida de armazenagem desejada, as pressões exercidas por líquidos carbonatados, particularmente bebidas como refrigerantes, incluindo colas, e cerveja.

15 Recipientes de PET com parede delgada são permeáveis até um certo ponto a gases como dióxido de carbono e oxigênio e conseqüentemente permitem perda de dióxido de carbono de pressurização e ingresso de oxigênio que pode afetar o sabor e qualidade do conteúdo da garrafa. Em um método de operação comercial, pré-formas são feitas por moldagem por injeção e então sopradas em garrafas. No tamanho comercial de dois litros, uma vida de armazenagem de 12 a 16
20 semanas pode ser esperada porém para garrafas menores, como meio litro, a razão maior de superfície para volume limita severamente a vida de armazenagem. Bebidas carbonatadas po-
25 dem ser pressurizadas a 4,5 volumes de gás porém se essa pressão cair abaixo de níveis específicos de produto aceitáveis, o produto é considerado insatisfatório. Muitos dos ma-

teriais utilizados para fabricar recipientes de plástico são também suscetíveis a vapor d'água. A transmissão de vapor d'água para dentro dos recipientes freqüentemente resulta na rápida deterioração dos alimentos embalados no recipiente.

5 Desse modo, é importante que as superfícies e várias camadas de recipientes forneçam uma barreira eficaz contra gás e/ou permeabilidade à água. Embora muitos tipos de materiais diferentes tenham sido utilizados para atuar como barreiras contra essa permeabilidade, tais materiais
10 são freqüentemente incompatíveis com outro material de barreira ou não têm a aderência desejada entre materiais necessária em recipiente de consumidor. Genericamente, plásticos têm superfícies não porosas e quimicamente inertes com baixas tensões superficiais fazendo com que os mesmos sejam não
15 receptivos à ligação com substratos, tintas de impressão, revestimentos e adesivos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

São descritos aqui artigos revestidos e métodos de fazer artigos revestidos. Em algumas modalidades, um artigo
20 é revestido com uma ou mais camadas de um material de revestimento. Preferivelmente, os artigos são revestidos com uma ou mais camadas de material de revestimento funcional. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreendem misturas de dois ou mais materiais de revestimento funcionais. Em
25 algumas modalidades, um artigo compreende uma primeira camada e uma segunda camada, onde a primeira camada e a segunda camada compreendem materiais de revestimento funcionais diferentes. Em quaisquer dessas modalidades, um ou mais trata-

mentos superficiais selecionados do grupo que consiste em tratamento de chama, tratamento corona, tratamento com ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma podem ser aplicados em uma superfície do substrato de artigo antes dos revestimentos ou entre revestimentos.

Um aspecto de algumas modalidades inclui um método para reduzir a permeabilidade a gás e água de um substrato de artigo. Em algumas modalidades, o método compreende tratar um substrato de artigo por um ou mais métodos selecionados entre tratamento de chama, tratamento corona, tratamento de ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma, aplicar uma primeira solução à base de água, dispersão, ou emulsão de um material de barreira de gás compreendendo um ou mais selecionados entre um polímero ou copolímero de álcool de vinila e um termoplástico do tipo fenóxi a uma superfície de um substrato de artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma primeira camada de revestimento interna, secar a primeira camada de revestimento interna. Opcionalmente, a primeira camada de revestimento interna pode ser tratada por um ou mais métodos selecionados entre tratamento de chama, tratamento corona, tratamento de ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma. O método pode compreender ainda aplicar uma segunda solução à base de água, dispersão ou emulsão de um material de revestimento resistente à água compreendendo um ou mais selecionados do grupo que consiste em um polímero ou copolímero acrílico, um polímero ou copolímero de poliolefina, um poliuretano, um polímero de

epóxi, e uma cera em uma superfície externa do artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma segunda camada de revestimento, e secar a segunda camada de revestimento. Em algumas modalidades, a secagem de uma ou
5 mais camadas é executada de modo a formar um artigo que não apresenta substancialmente vermelhidão quando exposto à água.

Em certas modalidades, o substrato e/ou uma ou mais camadas de revestimento são tratadas para auxiliar a
10 aderência de uma camada de revestimento. As modalidades de tratamento incluem tratamento de chama, tratamento corona, tratamento de ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma e combinações dos mesmos. Esses tratamentos auxiliam a aderência intercamadas, especialmente
15 entre materiais diferentes. Utilizando um tal sistema de pré-tratamento superficial antes do revestimento, é possível obter excelente aderência entre polipropileno (com ou sem modificação ou enxerto de anidrido maléico ou outro composto) e ácido poliláctico, EVOH ou PET; entre ácido poliláctico
20 e polietileno (com ou sem modificação ou enxerto de anidrido maléico ou outro composto), entre EVOH e EAA ou polipropileno, e todas e quaisquer combinações dos materiais individuais acima entre si e com outras resinas como termoplásticos do tipo fenóxi, resinas de epóxi termoplásticas, e
25 outros termoplásticos.

O tratamento pode ser efetuado em linha como parte do aparelho de revestimento. Em um método preferido, um substrato, como uma pré-forma ou garrafa, é tratado com

plasma de ar e/ou plasma química, o substrato tratado é então revestido com uma primeira camada de material de revestimento para formar um substrato revestido. O revestimento pode ser feito por revestimento de fluxo, revestimento por imersão, revestimento por pulverização, sobremoldagem (como por IOI ou índice), ou qualquer outro processo de revestimento apropriado. Em algumas circunstâncias, mais notadamente onde o revestimento é à base de solvente, o revestimento é preferivelmente curado e/ou seco. O substrato revestido é opcionalmente tratado com plasma de ar e/ou plasma química, e então revestido com uma camada adicional. O processo de tratar, revestir e opcionalmente curar/secar pode ser repetido tão freqüentemente quanto desejado para obter o número desejado e de camadas sobre o artigo. Em algumas modalidades, a etapa de tratar não é executada entre cada etapa de revestimento.

Em outra modalidade, um ou mais compostos são aplicados à superfície de uma camada ou substrato antes de revestimento para aumentar a aderência, por exemplo pela alteração da tensão superficial, polaridade e/ ou outras propriedades superficiais que podem afetar a aderência. Por exemplo, um líquido compreendendo uma ou mais moléculas polares pode ser aplicado a uma pré-forma, recipiente ou outro artigo para revestimento por imersão, fluxo ou pulverização (com ou sem uso do aparelho específico descrito aqui). Em uma modalidade, o líquido compreende monômero, oligômero e ou polímero que corresponde ao polímero da camada ou substrato. Por exemplo, um substrato PLA pode ser revestido ou

de outro modo exposto a um líquido que compreende ácido láctico, oligômero PLA e/ou polímero PLA. O artigo pode ser então revestido com um material como EAA, poliolefina ou uma mistura do mesmo.

5 Em uma modalidade específica, um método de aplicar um ou mais revestimentos a um artigo compreende tratar uma superfície de um substrato de artigo com um ou mais selecionados do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento de ar
10 de plasma e tratamento de arco de plasma. O método compreende ainda aplicar uma primeira solução baseada em água, dispersão ou emulsão de um material de barreira de gás a uma superfície do substrato de artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma primeira camada
15 de revestimento, e secar a primeira camada de revestimento. O método pode compreender também aplicar uma segunda solução, dispersão ou emulsão, à base de água, de um material de revestimento resistente à água em uma superfície externa do artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo
20 para formar uma segunda camada de revestimento, e secagem da segunda camada de revestimento. Em algumas modalidades, a etapa de tratar uma superfície de um substrato de artigo é antes da etapa de aplicar o material de barreira de gás. Em uma modalidade específica, o método compreende tratar a pri-
25 meira camada de revestimento seca com um ou mais selecionados do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma, antes da aplicação de

uma segunda solução, dispersão ou emulsão à base de água de um material de revestimento resistente à água em uma superfície externa do artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma segunda camada de revestimento e secagem da segunda camada de revestimento.

Como descrito aqui, muitos materiais funcionais diferentes podem ser utilizados incluindo material de barreira de gás e matérias resistentes à água. Em uma modalidade, um material de barreira de gás compreende um ou mais de um polímero ou copolímero de álcool de vinil e um Termoplástico do tipo Fenóxi. Em outra modalidade, o material de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinil. Em outra modalidade, o material de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinil. Em outra modalidade, o material de barreira de gás compreende um ou mais selecionados entre EVOH e PVOH. Em algumas modalidades, o material de barreira de gás compreende um Termoplástico do tipo Fenóxi. Em certas modalidades, os materiais de barreira de gás compreendem um PHAE. Em outras modalidades, o material de barreira de gás compreende uma mistura de dois ou mais selecionados entre EVOH, PVOH e um PHAE.

Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero de poliolefina. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água compreende PE, PP ou copolímeros dos mesmos. Em algumas modalidades, o PE compreende PEMA. Em algumas modalidades, o PP compreende PPMA. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água compre-

ende uma cera. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero acrílico. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água compreende mistura de polipropileno e EAA.

Em algumas das modalidades acima, o substrato de artigo compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em PET, PP e PLA. Em algumas modalidades, uma camada de demão superior do artigo compreende PEI. Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água é uma camada de demão superior.

Em algumas modalidades, os revestimentos podem ser aplicados em mais de uma passagem de tal modo que as propriedades de revestimento sejam aumentadas com cada camada de revestimento. O volume de deposição de revestimento pode ser alteado pela temperatura do artigo, ângulo do artigo, a temperatura ou viscosidade da solução/dispersão/emulsão/suspensão/fusão. Os múltiplos revestimentos de processos preferidos resultam em múltiplas camadas substancialmente sem distinção entre as camadas, desempenho de revestimento aperfeiçoado e/ou redução de espaços vazios de superfície e espaços sem pintura de revestimento.

Em algumas modalidades, a superfície do substrato de artigo compreende um ou mais selecionado entre um poliéster, PLA ou polipropileno. Em modalidades preferidas, a superfície compreende PET. Em algumas modalidades, a superfície compreende PET amorfo e/ou semicristalino. Em algumas

modalidades, o artigo é um recipiente. Em outras modalidades, o artigo é uma pré-forma.

Em uma modalidade, um método para fazer um artigo revestido de barreira compreende fornecer um artigo, o artigo tendo uma superfície e tratar uma superfície do artigo com um ou mais selecionado do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma. O método compreende ainda colocar um primeiro material de barreira na superfície do artigo para formar um artigo de camada de barreira. Em algumas modalidades, o primeiro material de barreira é colocado na superfície por um método de revestimento selecionado do grupo que consiste em revestimento por imersão, revestimento por pulverização, revestimento por fluxo e sobremoldagem. Em uma modalidade preferida, o método de revestimento é de sobremoldagem. Em outra modalidade preferida, o método de revestimento é revestimento por fluxo. Em algumas das modalidades acima, a superfície do artigo compreende um ou mais selecionado entre PET, PP ou PLA. Em algumas modalidades, o primeiro material de barreira compreende um ou mais selecionado entre um polímero de álcool de vinila ou copolímero e um Termoplástico do tipo fenóxi.

Em algumas modalidades, o método acima compreende ainda tratar uma superfície do artigo em camadas de barreira com um ou mais selecionados do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de

plasma. O método também pode compreender colocar um segundo material de barreira na superfície do artigo para formar um artigo em camadas de barreira. Em algumas modalidades, o segundo material de barreira é colocado na superfície por um
5 método de revestimento selecionado do grupo que consiste em revestimento por imersão, revestimento por pulverização, revestimento por fluxo, e sobremoldagem. Em certas modalidades, o segundo material de barreira compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em um polímero ou copolí-
10 mero acrílico, um polímero ou copolímero de poliolefina, um poliuretano um polímero de epóxi e uma cera.

Em uma modalidade, um método de formar uma pré-forma moldada injetada compreende moldagem por injeção de um primeiro material em uma primeira cavidade de molde. Em cer-
15 tas modalidades, o primeiro material compreendendo um ou mais selecionado do grupo que consiste em poliéster, poliolefina, ácido poliláctico e um termoplástico-fenóxi. Em algumas modalidades, o primeiro material compreende PEI. O primeiro material pode ser deixado esfriar para formar um
20 artigo. Pelo menos uma porção de uma superfície do artigo pode ser tratada com um ou mais selecionado entre tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma. Em modalidades preferidas, um tratamento de plasma é utili-
25 zado. Em algumas modalidades, o artigo é tratado na primeira cavidade de molde. Em algumas modalidades, o artigo pode ser então removido da primeira cavidade de molde e tratado com um tratamento de superfície. Em outras modalidades, o artigo

pode ser transferido para uma segunda cavidade de molde antes do tratamento. Em certas modalidades, o artigo é transferido para uma segunda cavidade de molde antes do tratamento. Em algumas modalidades, o tratamento de plasma é fornecido ao artigo por uma ou mais cabeças do módulo de tratamento superficial (por exemplo, o tratador de plasma). Em outra modalidade, o tratamento de plasma é fornecido ao artigo por um túnel configurado para expor uma superfície do artigo ao tratamento de plasma. Embora esses sejam descritos em termos de um método preferível de tratamento de plasma, um ou mais outros métodos de tratamento superficial podem ser utilizados antes da etapa de sobremoldagem.

Em algumas modalidades, o método pode compreender ainda moldagem por injeção de um segundo material no artigo em uma segunda cavidade de molde. Em algumas modalidades, o segundo material compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em um poliéster, uma poliolefina, ácido poliláctico e uma poliamida. Em certas modalidades, o segundo material está diretamente em contato com o plasma ou uma porção de outro modo tratada da superfície.

Em algumas modalidades, o material de revestimento é um material de barreira. Em algumas modalidades preferidas, o material de barreira é um material de barreira de gás. Um artigo pode compreender uma ou mais camadas de barreira de gás compreendendo um ou mais materiais de barreira de gás. Materiais de barreira de gás podem ser utilizados para reduzir a taxa de transmissão de gás de egresso e ingresso através do substrato de artigo e/ou outras camadas

dispostas no substrato de artigo. Em algumas modalidades, um ou mais materiais de barreira de gás reduz a taxa de transmissão de oxigênio através do substrato de artigo. Em outras modalidades, um ou mais materiais de barreira de gás reduz a taxa de transmissão de dióxido de carbono através do substrato de artigo.

Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás é uma camada interna de um ou mais camadas revestidas no substrato de artigo. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás é a camada mais interna ou camada de base revestida no substrato de artigo.

Em algumas modalidades, um material de revestimento funcional é um material de revestimento resistente à água. Um artigo pode compreender uma ou mais camadas de revestimento resistentes à água compreendendo um ou mais materiais de revestimento resistentes à água. Em algumas modalidades, um ou mais materiais de revestimento resistente à água pode ser utilizado para reduzir a taxa de transmissão de vapor d'água através do substrato de artigo. Em algumas modalidades, uma camada de revestimento resistente à água é disposta como uma camada de base no substrato de artigo. Em algumas modalidades preferidas, a camada de revestimento resistente à água é a camada de topo ou mais externa disposta no substrato de artigo.

Em algumas modalidades, um artigo compreende uma ou mais camadas de barreira de gás e uma ou mais camadas de revestimento resistentes à água. Em algumas modalidades, uma camada de revestimento resistente à água é disposta no exte-

rior de uma camada de barreira de gás. Em outras modalidades, uma camada de revestimento resistente à água é uma camada de revestimento superior ou mais externa.

Em algumas modalidades, o substrato de artigo compreende uma ou mais camadas de ligação. Em algumas modalidades, a camada de ligação compreende um material de aderência funcional. Em algumas modalidades, a camada de ligação é disposta entre a superfície do substrato de artigo e uma camada de revestimento. Em algumas dessas modalidades, a camada de ligação é a camada de revestimento mais interna. Em outras modalidades, uma camada de ligação é disposta entre duas ou mais camadas de revestimento.

Pode haver várias camadas com uma ou mais funcionalidades dispostas em um artigo. Em algumas modalidades, um artigo pode compreender um ou mais selecionado de pelo menos uma camada de barreira de gás, pelo menos uma camada de revestimento resistente à água e pelo menos uma camada de ligação. Qualquer uma dessas camadas pode ser disposta uma sobre a outra ou no substrato de artigo. Por exemplo, uma camada de ligação pode ser disposta na superfície do substrato de artigo. Uma camada de barreira de gás pode ser disposta na camada de ligação. Em algumas modalidades, uma camada de revestimento resistente à água pode ser disposta na camada de barreira de gás. Em outras modalidades, uma segunda camada de ligação pode ser disposta na camada de barreira de gás. Nessa modalidades, uma camada de revestimento resistente à água pode ser disposta na segunda camada de ligação.

Em algumas modalidades, um artigo compreende uma

ou mais camadas de barreira de gás compreendendo um ou mais de um polímero ou copolímero de álcool de vinil e um Termoplástico do tipo fenóxi, e uma ou mais camadas de revestimento resistentes à água compreendendo um ou mais materiais
5 resistentes à água, onde o material resistente à água compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em um polímero ou copolímero acrílico, um polímero ou copolímero de poliolefina, um poliuretano, um polímero epóxi e uma cera.

Em algumas modalidades, a camada de barreira de
10 gás compreende um material de barreira tendo permeabilidade a oxigênio e dióxido de carbono que é menor do que aquela do material que faz o substrato de artigo. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende um material de barreira tendo permeabilidade a oxigênio e dióxido de carbono que é menor do que aquela do tereftalato de polietileno.
15

Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinil. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende EVOH. Em outras modalidades, a camada de barreira de
20 gás compreende PVOH. Em outras modalidades, a camada de barreira de gás compreende um Termoplástico do tipo fenóxi. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende um PHAE. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende uma mistura do polímero ou copolímero de álcool
25 de vinil e um Termoplástico do tipo fenóxi. Em outras modalidades, a camada de barreira de gás compreende uma mistura de um ou mais selecionado entre EVOH, PVOH e um PHAE. Em algumas modalidades, EVOH tem um teor de etileno de aproxima-

damente 60 a aproximadamente 80% em peso.

Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende uma mistura de EVOH e um PHAE. Em algumas dessas modalidades, a mistura compreende aproximadamente 5 a 5 aproximadamente 95% em peso do PHAE, com base no peso total do EVOH e PHAE. Em outras modalidades, a mistura compreende aproximadamente 30 a aproximadamente 70% em peso do PHAE, com base no peso total do EVOH e PHAE. Em algumas outras modalidades, a mistura compreende aproximadamente 40 a aproxi- 10 madamente 60% em peso do PHAE, com base no peso total do EVOH e PHAE.

Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende um ou mais materiais resistentes à água, em que o material resistente à água compreende 15 um ou mais selecionados do grupo que consiste em um polímero ou copolímero acrílico, um polímero ou copolímero de poliolefina, um poliuretano, um polímero de epóxi e uma cera. Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende um polietileno ou polipropileno. Em outras 20 modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende uma ou mais ceras selecionadas entre carnaúba e parafinas. Em algumas modalidades, as ceras podem ser misturadas com um ou mais outros materiais de revestimento resistentes à água. Em algumas modalidades, a camada de revesti- 25 mento resistente à água compreende um polímero ou copolímero acrílico. Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende uma mistura de um polímero ou copolímero de poliolefina e um polímero ou copolímero acrí-

lico. Em algumas dessas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende EAA.

Algumas camadas de revestimento resistentes à água podem compreender uma mistura de um polipropileno e EAA. Em alguns casos, a mistura compreende 30 a aproximadamente 50% do EAA baseado no peso total do EAA e polipropileno. Em outros casos, a mistura compreende 50 a aproximadamente 70% em peso do EAA baseado no peso total do EAA e polipropileno.

Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água tem permeabilidade ao vapor d'água que é menor do que aquela do substrato de artigo ou camada de barreira de gás.

Uma ou mais camadas como descrito aqui, podem compreender um composto de aumentar aderência. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreende PPMA ou PEMA. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreende misturas de PPMA e polipropileno. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreende polietileno imina (PEI). Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreende um ou mais sais de zircônio. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreende um ou mais aldeídos orgânicos.

A(s) camada(s) de revestimento pode conter uma ou mais das seguintes características em modalidades preferidas: proteção de barreira de gás, proteção UV, resistência a desgaste, resistência a vermelhidão, resistência química, resistência à água e repelência à água. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas compreende um ou mais selecionados do grupo que consiste em expurgadores de O₂, expurgadores de

CO₂ e aditivos de proteção de UV. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas é substancialmente isenta de VOCs. Em algumas modalidades preferidas, todas as camadas revestidas no substrato de artigo são substancialmente isentas de VOCs.

5 Em algumas modalidades, uma ou mais camadas, como descrito aqui, pode ser aplicada à superfície do substrato de artigo. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas como descrito aqui são revestidas no corpo inteiro do substrato de artigo. Em outras modalidades, uma ou mais camadas como
10 descrito aqui são aplicadas em uma porção do substrato de artigo. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas podem ser aplicadas a uma superfície do substrato de artigo. Em algumas modalidades, a superfície pode se aquecida antes da aplicação de uma ou mais camadas.

15 Prefere-se que uma ou mais camadas seja aplicada por métodos de revestimento por imersão, pulverização ou fluxo. Em algumas modalidades, as camadas são aplicadas como soluções aquosas, dispersões aquosas, suspensões aquosas, emulsões aquosas, ou fusões dos materiais de revestimento.
20 Em outras modalidades, soluções, emulsões, dispersões e suspensões podem compreender solventes.

 Adicionalmente, em algumas modalidades, uma pré-forma pode ser feita por um processo de moldagem por injeção. Um ou mais materiais de substrato de artigo descritos
25 aqui pode ser injetado em uma primeira cavidade de molde. Tal material é deixado esfriar para formar uma pré-forma. Tal pré-forma pode ser então sobremoldada com um ou mais materiais de barreira como descrito aqui.

Em algumas modalidades, o artigo que é revestido é um recipiente ou uma pré-forma. Em modalidades onde o artigo é uma pré-forma, o método pode compreender ainda uma operação de moldagem por sopro, preferivelmente incluindo estirar a pré-forma revestida seca axialmente e radialmente, em um processo de moldagem por sopro, em uma temperatura apropriada para orientação, em um recipiente de garrafa.

Todas essas modalidades pretendem estar compreendidas no escopo das invenções aqui reveladas. Essas e outras modalidades da presente invenção tornar-se-ão prontamente evidentes para aqueles versados na técnica a partir da seguinte descrição detalhada de modalidades preferidas tendo referência às figuras em anexo, as invenções não sendo limitadas a nenhuma modalidade preferida específica revelada.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma pré-forma não revestida como utilizado como material de partida para modalidades preferidas.

A Figura 2 é uma seção transversal de uma pré-forma não revestida preferida do tipo que é revestido de acordo com uma modalidade preferida.

A Figura 3 é uma seção transversal de uma modalidade preferida de uma pré-forma revestida.

A Figura 4 é uma ampliação de uma seção da porção de parede de uma pré-forma revestida.

A Figura 5 é uma seção transversal de outra modalidade de uma pré-forma revestida.

A Figura 6 é uma seção transversal de uma pré-forma preferida na cavidade de um aparelho de moldagem por

sopro de um tipo que pode ser utilizado para fabricar um recipiente revestido preferido de uma modalidade da presente invenção.

A Figura 7 é um recipiente revestido preparado de acordo com um processo de moldagem por sopro.

A Figura 8 é uma seção transversal de uma modalidade preferida de um recipiente revestido tendo características de acordo com a presente invenção.

A Figura 9 é uma modalidade de três camadas de uma pré-forma.

A Figura 10 é um diagrama de fluxo não limitador que ilustra um processo preferido.

A Figura 11 é um diagrama de fluxo não limitador de uma modalidade de um processo preferido onde o sistema compreende uma unidade de revestimento única.

A Figura 12 é um diagrama de fluxo não limitador de um processo preferido onde o sistema compreende múltiplas unidades de revestimento em um sistema integrado.

A Figura 13 é um diagrama de fluxo não limitador de um processo preferido onde o sistema compreende múltiplas unidades de revestimento em um sistema modular.

A Figura 14 é uma seção transversal de um molde de injeção de um tipo que pode ser utilizado para fazer uma pré-forma revestida de barreira.

As Figuras 15 e 16 são duas metades de uma máquina de moldagem para fazer pré-formas revestidas de barreira.

As Figuras 17 e 18 são duas metades de uma máquina de moldagem para fazer quarenta e oito pré-formas de duas

camadas.

A Figura 19 é uma vista em perspectiva de um diagrama esquemático de um molde com mandris parcialmente localizados dentro das cavidades de moldagem.

5 A Figura 20 é uma vista em perspectiva de um molde com mandris totalmente retirados das cavidades de moldagem, antes da rotação.

As Figuras podem não ser traçadas em escala.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA MODALIDADE PREFERIDA

10 Os artigos tendo uma ou mais camadas e métodos para fabricar tais artigos compreendendo uma ou mais camadas são descritos aqui. Em algumas modalidades, as camadas dos artigos são revestidas nos mesmos. Em outras modalidades, as camadas dos artigos são formadas por outros métodos como sobremoldagem. A menos que de outro modo indicado, o termo

15 "artigo" é um termo amplo e é utilizado em seu sentido comum e inclui, sem limitação, onde o contexto permite, placas, corpos ocos ou moldados, tubos, cilindros, recipientes, peças em bruto, moldes, e pré-formas. A menos que de outro modo

20 indicado o termo "recipiente" é um termo amplo e é utilizado em seu sentido comum e inclui, sem limitação, tanto a pré-forma como o recipiente de garrafa a partir da mesma. Os processos, como descrito genericamente, são utilizados em pré-formas ou na formação de pré-formas. Em algumas modalidades,

25 os processos são utilizados em garrafas ou outros artigos, ou na formação de tais artigos.

As camadas dispostas em tais artigos podem compreender materiais termoplásticos com boas características de

barreira de gás bem como camadas ou aditivos que fornecem proteção UV, resistência a desgaste, resistência a vermelhidão, resistência química, e/ou propriedades ativas para expurgação de O₂ e/ou CO₂. Preferivelmente, pelo menos uma camada do artigo também é resistente à água.

Como atualmente considerado, uma modalidade de um artigo é uma pré-forma do tipo utilizado para recipientes de bebidas. Alternativamente, modalidades dos artigos de acordo com modalidades preferidas podem ter a forma de jarros, tubos, bandejas, garrafas para reter alimentos líquidos, produtos médicos, ou outros produtos, incluindo aqueles sensíveis à exposição a oxigênio ou outros efeitos de transmissão de gás através do recipiente. Entretanto, para fins de simplicidade, essas modalidades serão descritas aqui principalmente como artigos ou pré-formas.

Além disso, os artigos descritos aqui podem ser descritos especificamente em relação a um substrato específico, como tereftalato de polietileno (PET), porém métodos preferidos são aplicáveis a muitos outros termoplásticos. Como utilizado aqui, o termo "substrato" é um termo amplo utilizado em seu sentido comum e inclui modalidades onde "substrato" se refere ao material utilizado para formar o artigo de base. Como sugerido, uma ou mais camadas podem ser dispostas no substrato de artigo por métodos descritos aqui incluindo processos de revestimento, sobremoldagem, ou deposição. Outros substratos de artigo apropriados incluem, porém não são limitados a, vários polímeros como poliésteres, poliolefinas, incluindo polipropileno e polietileno, poli-

carbonato, ácido poliláctico (PLA), poliamidas, incluindo náilons ou acrílicos. Esses materiais de substrato podem ser utilizados individualmente ou em combinação mútua. Exemplos de substrato mais específicos incluem, porém não são limita-
5 dos a, polietileno 2,6- e 1,5-naftalato (PEN), PETG, politetrametileno 1,2-dioxi benzoato e copolímeros de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno.

Em uma modalidade, PET é utilizado como o substrato de poliéster que é revestido. Como utilizado aqui, "PET" inclui, porém não é limitado a, PET modificado bem como PET
10 misturado com outros materiais. Um exemplo de um PET modificado é "PET IPA elevado" ou PET modificado por IPA. O termo "PET IPA elevado" se refere a um PET no qual o teor de IPA é preferivelmente maior do que aproximadamente 2% em peso, incluindo aproximadamente 2-10% em peso.
15

Uma ou mais camadas de materiais de revestimento são empregadas em métodos e processos preferidos. As camadas podem compreender uma ou mais camadas de barreira, uma ou mais camadas de proteção de UV, uma ou mais camadas de barreira de gás, uma ou mais camadas de expurgação de oxigênio,
20 uma ou mais camadas de expurgação de dióxido de carbono, uma ou mais camadas resistentes à água, e/ou outras camadas conforme necessário para a aplicação específica. Em uma modalidade preferida porém não de limitação, um artigo compreende
25 uma ou mais camadas de revestimento resistentes à água e uma ou mais camadas de barreiras de gás, onde o gás é oxigênio ou dióxido de carbono.

Como utilizado aqui, os termos "material de bar-

reira", "resina de barreira" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que, preferivelmente aderem bem ao substrato de artigo e/ou uma ou mais outras camadas. Materiais de barreira podem incluir "materiais de barreira de gás" que se referem a um ou mais materiais tendo uma permeabilidade mais baixa a oxigênio ou dióxido de carbono do que o substrato de artigo. Materiais de barreira também podem se referir a "materiais de barreira resistentes à água" que se referem a um ou mais materiais tendo uma taxa mais baixa de transmissão de vapor d'água ou resistência elevada à água do que o substrato de artigo. Como utilizado aqui, os termos "proteção UV" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação a materiais que, quando utilizados para revestir artigos, preferivelmente aderem bem ao substrato de artigo e têm uma taxa de absorção UV mais elevada do que o substrato de artigo. Como utilizado aqui, os termos "expurgação de oxigênio" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que, quando utilizados para revestir artigos, aderem preferivelmente bem ao substrato de artigo e têm uma taxa mais elevada de absorção de oxigênio do que o substrato de artigo. Como utilizado aqui, os termos "expurgação de dióxido de carbono" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que, quando utilizados para revestir artigos, aderem preferivelmente bem ao substrato de artigo e têm uma taxa mais elevada de absorção

de dióxido de carbono do que o substrato de artigo. Como utilizado aqui, os termos "reticular", "reticulado" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais e revestimentos que variam em grau a partir de um grau muito pequeno de reticulação até e incluindo materiais totalmente reticulados como epóxi termorrígido. O grau de reticulação pode ser ajustado para fornecer o grau apropriado de resistência a abuso mecânico ou químico para as circunstâncias específicas.

10 Em algumas modalidades, cada camada de um artigo de múltiplas camadas pode fornecer uma função diferente. Por exemplo, EVOH e películas de náilon podem ser utilizadas como materiais de barreira de oxigênio em uma camada de barreira de oxigênio. Como esses materiais de barreira são sensíveis à água e umidade, podem ser utilizados juntamente com uma camada de barreira de poliolefina para evitar que água entre no substrato de artigo ou degrade a camada de barreira de oxigênio. Além disso, uma ou mais camadas adicionais compreendendo um material de barreira de gás, um material de
15 camada resistente à água, ou um material de proteção UV poderia ser utilizado juntamente com outras camadas de barreira. Em algumas modalidades, camadas de ligação são necessárias para coesão suficiente entre uma ou mais camadas e/ou a superfície do substrato de artigo.

25 Após escolha dos materiais apropriados de camada, um aparelho e método para fabricar comercialmente um artigo podem se tornar necessários. Alguns desses métodos de revestimento por imersão, pulverização e fluxo e aparelhos para

revestimento por imersão, pulverização ou fluxo são descritos no pedido de patente US número de série 10/614.731 intitulado "Dip, spray and flow coating process for forming coated articles", agora publicado como 2004/0071885 A1, e
5 PCY/US2005/024726, intitulado "Coating process and apparatus for forming coated articles," agora publicado como WO 2006/010141 A2, os quais são ambos incorporados aqui a título de referência na íntegra. Métodos e materiais adicionais para revestimento de artigos são descritos no pedido de patente US número de série 11/405.761, intitulado "Water resistant coated articles and methods of making same," que é
10 incorporado aqui a título de referência na íntegra. Outros métodos de formar artigos de multicamadas são descritos nas patentes US nos. 6.312.641, 6.391.408, 6.352.426, 6.676.883, 6.939.951, que são incorporados aqui a título de referência
15 na íntegra.

Métodos preferidos prevêm que uma camada seja revestida em um artigo especificamente uma pré-forma, que é posteriormente soprada em uma garrafa. Tais métodos são, em
20 muitos casos, preferíveis do que colocar revestimentos nas próprias garrafas. Pré-formas são de tamanho menor e de um formato mais regular do que os recipientes soprados a partir das mesmas, tornando mais simples a obtenção de um revestimento uniforme e regular. Além disso, as garrafas e recipientes de formatos e tamanhos variáveis podem ser feitas de
25 pré-formas de tamanho e formato similar. Desse modo, o mesmo equipamento e processamento podem ser utilizado para revestir pré-formas para formar vários tipos diferentes de reci-

ipientes. A moldagem a sopro pode ocorrer logo após moldagem e revestimento, ou as pré-formas podem ser feitas e armazenadas para moldagem a sopro posterior. Se as pré-formas forem armazenadas antes da moldagem a sopro, seu tamanho menor
5 permite que as mesmas ocupem menos espaço em armazenagem. Embora seja freqüentemente preferível formar recipientes a partir de pré-formas revestidas, os recipientes também podem ser revestidos.

O processo de moldagem por sopro apresenta vários
10 desafios. Uma etapa onde as maiores dificuldades se originam é durante o processo de moldagem por sopro onde o recipiente é formado a partir da pré-forma. Durante esse processo, defeitos como delaminação das camadas, rachaduras ou arranhões do revestimento, espessura irregular de revestimento, e re-
15 vestimento descontínuo ou espaços vazios podem resultar. Essas dificuldades podem ser superadas utilizando materiais de revestimento apropriados e revestindo as pré-formas em um modo que permita boa aderência entre as camadas.

Desse modo, modalidades preferidas compreendem ma-
20 teriais de revestimento apropriados. Quando um material de revestimento apropriado é utilizado, o revestimento adere diretamente na pré-forma sem nenhuma delaminação significativa e continuará a aderir-se à medida que a pré-forma é moldada a sopro em uma garrafa e posteriormente. O uso de um
25 material de revestimento apropriado também ajuda a diminuir a incidência de defeitos estruturais e cosméticos que podem resultar dos recipientes de moldagem a sopro como descrito acima.

Um problema comum visto em artigos formados por revestimento utilizando certas soluções ou dispersões de revestimento é "vermelhidão" ou branqueamento quando o artigo é imerso em (que inclui imersão parcial) ou exposto diretamente à água, vapor ou alta umidade (que inclui em ou acima de aproximadamente 70% de umidade relativa). Em modalidades preferidas, os artigos revelados aqui e os artigos produzidos pelos métodos revelados aqui apresentam vermelhidão ou branqueamento mínimo ou substancialmente nenhum quando imerso em ou de outro modo exposto diretamente à água ou umidade elevada. Tal exposição pode ocorrer por várias horas ou mais tempo, incluindo aproximadamente 6 horas, 12 horas, 24 horas, 48 horas, e mais tempo e/ou pode ocorrer em temperaturas em torno de temperatura ambiente e em temperaturas reduzidas, como seria visto pela colocação do artigo em um resfriador contendo água gelada ou gelo. A exposição também pode ocorrer em uma temperatura elevada, tal temperatura elevada genericamente não incluindo temperaturas elevadas o bastante para fazer um amolecimento apreciável dos materiais que formam o recipiente ou revestimento, incluindo temperaturas que se aproximam de T_g dos materiais. Em uma modalidade, os artigos revestidos não apresentam substancialmente vermelhidão ou branqueamento quando imersos em ou de outro modo expostos diretamente à água em uma temperatura de aproximadamente 0°C a 30°C, incluindo aproximadamente 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 22°C, e 25°C por aproximadamente 24 horas. O processo utilizado para curar ou secar camadas de revestimento parece ter um efeito sobre a resistência a vermelhidão

de artigos.

É desejável obter a barreira e revestimento com uma solução, dispersão ou emulsão de composições à base de água tendo propriedades de barreira, propriedades de barreira de gás, propriedades de barreira de oxigênio, propriedades de barreira de dióxido de carbono, propriedades resistentes à água ou propriedades de aderência. Em modalidades preferidas, as soluções, dispersões e emulsões à base de água, como descrito aqui, são substancial ou totalmente isentas de VOCs e/ou compostos halogenados.

Descrição detalhada dos desenhos

Com referência à figura 1, é representada uma pré-forma não revestida preferida 1. A pré-forma é preferivelmente feita de um material aprovado por FDA como PET virgem e pode ser de qualquer de uma ampla variedade de formatos e tamanhos. A pré-forma mostrada na figura 1 é uma pré-forma de 24 gramas do tipo que formará uma garrafa de bebida carbonatada de 390 ml, porém como será entendido por aqueles versados na técnica, outras configurações de pré-forma podem ser utilizadas dependendo da configuração desejada, características e uso do artigo final. A pré-forma não revestida 1 pode ser feita por moldagem por injeção, como sabido na técnica ou por outros métodos apropriados.

Com referência à figura 2, uma seção transversal de uma pré-forma não revestida preferida 1 da figura 1 é representada. A pré-forma não revestida 1 tem uma porção de gargalo 2 e uma porção de corpo 4. A porção de gargalo 2, também denominada o acabamento do pescoço, começa na abertu-

ra 18 até o interior da pré-forma 1 e estende-se até e inclui o anel de suporte 6. O gargalo 2 é adicionalmente **CARACTERIZADO** pela presença das roscas 8 que fornecem um modo de fixar uma tampa para a garrafa produzida a partir da pré-forma 1. A porção de corpo 4 é uma estrutura de formato cilíndrico e alongada que se estende a partir do pescoço 2 e culmina na tampa de extremidade arredondada 10. A espessura da pré-forma 12 dependerá do comprimento geral da pré-forma 1 e espessura de parede e tamanho geral do recipiente resultante. Deve ser observado que como os termos "pescoço" e "corpo" são utilizados aqui, em um recipiente que é coloquialmente denominado um recipiente "longneck", a porção alongada logo abaixo do anel de suporte, roscas, e/ou virola onde a tampa é fixada seria considerada parte do "corpo" do recipiente e não parte do "pescoço". Em outras modalidades que não são ilustradas, a porção de gargalo 2 não inclui um acabamento de pescoço (por exemplo, não tem roscas 8) porém inclui o anel de suporte. Em outras modalidades não ilustradas a porção de pescoço 2 não inclui um acabamento de pescoço ou um anel de suporte.

Com referência à figura 3, uma seção transversal de um tipo de pré-forma revestida 20 tendo características de acordo com uma modalidade preferida é representada. A pré-forma revestida 20 tem uma porção de pescoço 2 e uma porção de corpo 4 como na pré-forma não revestida 1 nas figuras 1 e 2. A camada de revestimento 22 é disposta em torno da superfície inteira da porção de corpo 4, terminando na parte inferior do anel de suporte 6. Uma camada de revesti-

mento 22 na modalidade mostrada na figura não se estende até a porção de pescoço 2, nem está presente na superfície interior 16 da pré-forma que é feita preferivelmente de um material aprovado por FDA como PET. A camada de revestimento 22
5 pode compreender uma camada de um material único uma camada de vários materiais combinados, ou várias camadas de pelo menos dois materiais. A espessura geral 26 da pré-forma é igual à espessura da pré-forma inicial mais a espessura 24 da camada ou camadas de revestimento, e depende do tamanho
10 geral e espessura de revestimento desejada do recipiente resultante.

Em algumas modalidades preferidas, a camada de revestimento 22 é uma camada de barreira. Em algumas modalidades, a camada de revestimento 22 é uma camada de barreira de
15 gás. Em outras modalidades, a camada de revestimento 22 é uma camada de revestimento resistente à água.

A Figura 4 é uma ampliação de uma seção de parede da pré-forma mostrando a composição das camadas de revestimento em uma modalidade de uma pré-forma. A camada 110 é a
20 camada de substrato da pré-forma enquanto 112 compreende as camadas de revestimento da pré-forma. A camada de revestimento externa 116 compreende uma ou mais camadas de material, enquanto 114 compreende a camada de revestimento interna. Em modalidades preferidas pode haver uma ou mais camadas
25 de revestimento externas. Como mostrado aqui, a pré-forma revestida tem uma camada de revestimento interna e duas camadas de revestimento externas. Nem todas as pré-formas da figura 4 serão desse tipo.

Em algumas modalidades, a camada de revestimento interna 114 é uma camada de barreira de gás e a camada de revestimento externa 116 é uma camada de revestimento resistente à água. Entretanto, em algumas modalidades, a camada de revestimento interna 114 pode ser uma camada de revestimento resistente à água e a camada de revestimento externa é uma camada resistência a oxigênio, dióxido de carbono ou UV.

Algumas das figuras fornecem ilustrações gerais de pré-formas de multicamadas, e as configurações das camadas na pré-forma. O tratamento superficial de tais pré-formas de multicamadas, quer no substrato de artigo antes de um primeiro revestimento, entre camadas de revestimento e/ou após uma camada de revestimento superior, não são representados. Muitos tipos dos tratamentos de superfície descritos mudam as características dos respectivos polímeros ou substratos na superfície da pré-forma, porém não depositam uma camada. Entretanto, alguns tratamentos superficiais como escrito aqui depositam camadas. Em algumas modalidades, essas camadas depositadas resultando do tratamento superficial são muito finas, e podem ser mais finas do que a camada ilustrada.

Com referência à figura 5, outra modalidade de uma pré-forma revestida 25 é mostrada em seção transversal. A principal diferença entre a pré-forma revestida 25 e a pré-forma revestida 20 na figura 3 é que a camada de revestimento 22 é disposta no anel de suporte 6 da porção de gargalo 2 bem como na porção de corpo 4. Preferivelmente qualquer revestimento que é disposto sobre, especialmente na superfície superior, ou acima do anel de suporte 6 é feito de um mate-

rial aprovado por FDA como PET.

As pré-formas revestidas e recipientes podem ter camadas que têm uma ampla variedade de espessuras relativas. Em vista da presente revelação, a espessura de uma dada camada e da pré-forma ou recipiente geral, quer em um dado ponto ou sobre o recipiente inteiro, pode ser escolhida para adaptar-se a um processo de revestimento ou um uso final específico para o recipiente. Além disso, como discutido acima em relação à camada de revestimento na figura 3, a camada de revestimento nas modalidades de recipiente e pré-forma aqui reveladas pode compreender um único material, uma camada de vários materiais combinados, ou várias camadas de pelo menos dois ou mais materiais.

Após uma pré-forma revestida, como aquela representada na figura 3, ser preparada por um método e aparelho como aqueles discutidos em detalhe abaixo, a mesma é submetida a um processo de moldagem a sopro por estiramento. Com referência à figura 6, nesse processo uma pré-forma revestida 20 é colocada em um molde 28 tendo uma cavidade que corresponde ao formato de recipiente desejado. A pré-forma revestida é então aquecida e expandida por estiramento e por ar forçado para o interior da pré-forma 20 para encher a cavidade dentro do molde 28, criando um recipiente revestido 30. A operação de moldagem a sopro é normalmente restrita à porção de corpo 4 da pré-forma com a porção de gargalo 2 incluindo as roscas, anel contra furto, e anel de suporte que retém a configuração original como na pré-forma.

Com referência à figura 7, é revelada uma modali-

dade de recipiente revestido 40 de acordo com uma modalidade preferida, como aquela que poderia ser feita de moldagem a sopro a pré-forma revestida 20 da figura 3. O recipiente 40 tem uma porção de gargalo 2 e uma porção de corpo 4 correspondendo às porções de gargalo e corpo da pré-forma revestida 20 da figura 3. A porção de gargalo 2 é adicionalmente caracterizada pela presença das roscas 8 que fornecem um modo de fixar uma tampa no recipiente.

Quando o recipiente revestido 40 é visto em seção transversal, como na figura 8, a construção pode ser vista. O revestimento 42 cobre o exterior da porção de corpo inteira 4 do recipiente 40, parando logo abaixo do anel de suporte 6. A superfície interior 50 do recipiente, que é feito de um material aprovado por FDA, preferivelmente PTE, permanece não revestida de modo que somente a superfície interior 50 está em contato com o produto embalado como bebidas, gêneros alimentícios ou remédios. Em uma modalidade preferida que é utilizada como um recipiente de bebida carbonatada, uma pré-forma de 24 gramas é moldada a sopro na forma de uma garrafa de 390 ml com um revestimento variando de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75 grama, incluindo aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2 gramas.

Com referência à figura 9 é mostrada uma pré-forma de três camadas 76. Essa modalidade de pré-forma revestida é feita preferivelmente colocando duas camadas de revestimento 80 e 82 em uma pré-forma 1 como aquela mostrada na figura 1. Em modalidades preferidas, a camada de revestimento 80 compreende um material de barreira de gás e camada de revesti-

mento 82 compreende um material de revestimento resistente à água.

Com referência à figura 10 é mostrado um diagrama de fluxo não limitador que ilustra um aparelho e processo preferidos. Um aparelho e processo preferidos envolvem a entrada do artigo no sistema 84, opcionalmente tratar superficialmente o artigo com um ou mais métodos selecionados entre tratamento por chama, tratamento corona, tratamento de ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma 85, revestimento por imersão, pulverização ou fluxo do artigo 86, remoção de material em excesso 88, secagem/cura 90, resfriamento 92, e ejeção do sistema 94.

Com referência à figura 11 é mostrado um diagrama de fluxo não limitador de uma modalidade de um processo preferido onde o sistema compreende uma única unidade de revestimento, A, do tipo na figura 10 que produz um artigo de revestimento único. O artigo entra no sistema 84 antes da unidade de revestimento e sai do sistema 94 após deixar a unidade de revestimento.

Com referência à figura 12 é mostrado um diagrama de fluxo não limitador de um processo preferido onde o sistema compreende uma linha de processamento integrado única que contém múltiplas estações 100, 101, 102 onde cada estação trata superficialmente (opcional) reveste e seca ou cura o artigo desse modo produzindo um artigo com múltiplos revestimentos. O artigo entra no sistema 84 antes da primeira estação 100 e sai do sistema 94 após a última estação 102. A modalidade descrita aqui ilustra uma linha de processamento

integrada única com três unidades de revestimento, deve ser entendido que números de unidades de revestimento acima ou abaixo são também incluídos.

Com referência à figura 13 é mostrado um diagrama de fluxo não limitador de uma modalidade de um processo preferido. Nessa modalidade, o sistema é modular em que cada linha de processamento 107, 108, 109 é independente com a capacidade de transferir para outra linha 103, desse modo permitindo revestimento único ou múltiplos dependendo de quantos módulos são conectados desse modo permitindo flexibilidade máxima. O artigo entra primeiramente no sistema em um de vários pontos no sistema 84 ou 120. O artigo pode entrar 84 e prosseguir através do primeiro módulo 107, a seguir o artigo pode sair do sistema em 118 ou continuar até o próximo módulo 108 através de um mecanismo de transferência 103 conhecido por aqueles versados na técnica. O artigo entra então no próximo módulo 108 em 120. O artigo pode então continuar para o módulo seguinte 109 ou sair do sistema. O número de módulos pode variar dependendo das circunstâncias de produção necessárias. Além disso as unidades de revestimento individuais 104 105 106 podem compreender materiais de revestimento diferentes dependendo das exigências de uma linha de produção específica. A intercambialidade de módulos diferentes e unidades de revestimento provê flexibilidade máxima.

A Figura 14 ilustra um tipo preferido de molde para uso em métodos que utilizam sobremoldagem. O molde compreende duas metades, uma metade de cavidade 52 e uma metade

de mandril 51. A metade de cavidade 52 compreende uma cavidade na qual uma pré-forma não revestida é colocada. A pré-forma é retida no lugar entre a metade de mandril 51, que exerce pressão no topo da pré-forma e o ressalto 58 da metade de cavidade 52 no qual o anel de suporte 6 se apóia. A porção de pescoço da pré-forma é desse modo vedado a partir da porção de corpo da pré-forma. Dentro da pré-forma está o mandril 96. À medida que a pré-forma se senta no molde, a porção de corpo da pré-forma é totalmente circundada por um espaço vazio 60. A pré-forma, desse modo posicionada, atua como um mandril de matriz interior no procedimento subsequente de injeção, no qual a fusão do material de sobremoldagem é injetada através da porta 56 para dentro do espaço vazio 60 a fim de formar o revestimento. A fusão, bem como a pré-forma não revestida, é resfriada por fluido que circula dentro de canais 55 e 57 nas duas metades do molde. Preferivelmente a circulação em canais 55 é totalmente separada da circulação nos canais 57.

As Figuras 15 e 16 são um diagrama esquemático de uma porção do tipo preferido de aparelho para fabricar pré-formas revestidas de acordo com a presente invenção. O aparelho é um sistema de moldagem por injeção projetado para fazer uma ou mais pré-formas não revestidas e subsequente-mente revestir as pré-formas recentemente fabricadas por sobre-injeção de um material de barreira. As figuras 15 e 16 ilustram as duas metades da porção de molde do aparelho que estarão em oposição na máquina de moldagem. Os pinos de alinhamento 93 na figura 16 adaptam-se em seus receptáculos

correspondentes 95 na outra metade do molde.

A metade de molde representada na figura 16 tem vários pares de cavidades de molde, cada cavidade sendo similar à cavidade de molde representada na figura 14. As cavidades de molde são de dois tipos: primeiras cavidades de moldagem de pré-forma por injeção 98 e segundas cavidades de revestimento de pré-forma por injeção 200. Um tratamento superficial da pré-forma também pode ser possível nas cavidades de moldagem 98 ou cavidades de revestimento 200. Alternativamente, um tratamento superficial pode ser executado depois de retirada das cavidades de moldagem 98. Os dois tipos de cavidades são iguais em número e são preferivelmente dispostos de modo que todas as cavidades de um tipo estejam no mesmo lado do bloco de injeção 201 como dividido pela linha entre os receptáculos de pino de alinhamento 95. Desse modo, toda cavidade de moldagem de pré-forma 98 está 180° distante de uma cavidade de revestimento de pré-forma 200.

A metade de molde representada na figura 15 tem vários mandris 96, um para cada cavidade de molde (98 e 200). Quando as duas metades que são as figuras 15 e 16 são unidas, um mandril 96 adapta-se dentro de cada cavidade e serve como o molde para o interior da pré-forma para as cavidades de moldagem de pré-forma 98 e um dispositivo de centragem para as pré-formas não revestidas nas cavidades de revestimento de pré-forma 200, enchendo o que se torna o espaço interior da pré-forma após ser moldada. Os mandris são montados em uma mesa giratória 202 que gira 180° em torno de seu centro de modo que um mandril originalmente posicionado

sobre uma cavidade de moldagem de pré-forma 98, após rotação, será posicionada sobre uma cavidade de revestimento de pré-forma 200, e vice versa. Como descrito em maior detalhe abaixo, esse tipo de montagem permite que uma pré-forma seja moldada e então revestida em um processo de duas etapas utilizando a mesma peça de equipamento. Opcionalmente, a pré-forma pode ser moldada e então tratada superficialmente antes de processos que incluem um processo de sobremoldagem.

Deve ser observado que os desenhos nas figuras 15 e 16 são meramente ilustrativos. Por exemplo, os desenhos representam um aparelho tendo três cavidades de moldagem 98 e três cavidades de revestimento 200 (uma máquina de cavidade 3/3). Entretanto, as máquinas podem ter qualquer número de cavidades, desde que sejam números iguais de cavidades de moldagem e revestimento, por exemplo, 12/12, 24/24, 48/48 e similares. As cavidades podem ser dispostas em qualquer modo apropriado, como pode ser determinado por uma pessoa versada na técnica. Essas e outras alterações menores são consideradas como parte da presente invenção.

As duas metades de molde representadas nas figuras 17 e 18 ilustram uma modalidade de um molde de uma máquina de cavidade 48/48 como discutido para as figuras 15 e 16.

Com referência à figura 19 é mostrada uma vista em perspectiva de uma moldagem do tipo para um processo de sobremoldagem (injeção sobre injeção), no qual os mandris 96 são parcialmente localizados dentro das cavidades 98 e 200. As setas mostram o movimento da metade móvel de molde, na qual os mandris 96 se situam, à medida que o molde fecha.

A Figura 20 mostra uma vista em perspectiva de um molde do tipo utilizado em um processo de sobremoldagem, onde os mandris 96 são totalmente retirados das cavidades 98 e 200. A seta indica que a mesa giratória 202 gira 180° para mover os mandris 96 a partir de uma cavidade para a seguinte. São também mostrados diagramas esquemáticos representando o meio de resfriamento para as metades de molde. Na metade estacionária, o resfriamento para a cavidade de moldagem de pré-forma 206 é separada do resfriamento para a cavidade de revestimento de pré-forma 208. Essas duas são separadas do resfriamento para os mandris 104 na metade móvel. Em algumas modalidades, as pré-formas podem ser tratadas por um tratamento superficial dentro das cavidades de moldagem 98 ou cavidade de revestimento 200. Alternativamente, a pré-forma pode ser tratada fora das cavidades ou em uma cavidade de tratamento superficial separado. Tal tratamento pode ocorrer após a pré-forma ter sido removida da cavidade de moldagem 98.

I. TRATAMENTO SUPERFICIAL DE ARTIGOS

Antes de uma ou todas as etapas de formação ou revestimento e/ou após uma etapa de revestimento, secagem, cura e/ou resfriamento, o substrato de pré-forma pode ser submetido a um tratamento superficial como tratamento por chama, corona ou plasma. Tal tratamento pode ser feito para ativar ou modificar a superfície em um modo físico e/ou químico, incluindo, porém não limitado a, aumentar a energia superficial, limpar a superfície, depositar material, microgravar a superfície, reticular a superfície, modificar as

propriedades mecânicas da superfície, modificar as propriedades químicas da superfície e/ou modificar a morfologia da superfície. Em uma modalidade preferida, o tratamento é executado em um substrato descoberto antes do revestimento e/ou entre camadas de revestimento. Em algumas modalidades, um tratamento superficial é executado no interior do substrato de artigo antes de um revestimento na superfície interna da pré-forma. Em modalidades preferidas, o tratamento superficial é executado no exterior do substrato de artigo ou entre camadas de revestimento que estão presentes no exterior da pré-forma. O efeito desse tratamento superficial pode incluir aderência aumentada de uma camada de revestimento ao substrato ou outra camada de revestimento, hidrofiliicidade ou hidrofobicidade aumentada de uma superfície, propriedades de barreira aumentada, tenacidade superficial aumentada ou resistência à degradação química ou física, superfície mais limpa de uma ou mais camadas ou substrato de artigo, e/ou outras propriedades úteis.

No tratamento corona, uma superfície, como a superfície externa de um substrato, é exposta a uma descarga elétrica de alta voltagem, alta frequência. O tratamento corona pode causar energia superficial aumentada da superfície tratada, como por oxidação da superfície micro-corrosão da superfície, ou carbonização de porções do polímero para formar uma superfície mais reativa. No caso de um substrato de polímero, como PET, a superfície do polímero pode ser oxidada por esse tratamento, como por oxigênio ambiente, grupos funcionais de partida, como grupos de hidroxila, carbonila,

e carboxila, na superfície que são mais reativos e podem aumentar a capacidade da superfície do polímero aderir a outros materiais. O tratamento corona pode ser executado, por exemplo, utilizando aparelho disponível junto a Pillar Technologies (Hartland, Wisconsin).

Em algumas modalidades, uma superfície tratada superficialmente compreendendo um ou mais materiais de plástico, como um material de barreira como descrito aqui, aumenta a energia superficial de um ou mais materiais de plástico em comparação com materiais de plástico não tratados. Em algumas modalidades, uma superfície tratada corona com capacidade de umedecimento e adesão de tintas, revestimentos e adesivos aperfeiçoada. Desse modo, tais camadas tratadas coronas compreendendo um ou mais materiais, quer camadas de barreira ou não, podem demonstrar qualidade de revestimento ou impressão aperfeiçoada, bem como resistência mais forte à laminação em comparação com aquelas camadas ou materiais que não foram tratados.

Em uma modalidade, um artigo é colocado entre um eletrodo de potencial elevado e um eletrodo de potencial terra, que estão separados por uma distância. À medida que a voltagem é aplicada ao eletrodo de potencial elevado, o acúmulo de voltagem entre o eletrodo de potencial elevado e o eletrodo de potencial terra ioniza o ar no entreferro. Isso cria uma corona que é exposta a uma superfície selecionada do substrato de artigo. Essa exposição pode aumentar a tensão superficial da superfície de substrato de artigo entre o eletrodo de potencial elevado e potencial terra. Como esse

tipo de tratamento pode ser aplicado ao próprio substrato ou uma camada que é disposta no substrato, o tratamento superficial pode ser repetido como desejado.

Em algumas modalidades, o sistema de tratamento corona é configurado para causar um aumento na tensão superficial de pelo menos parte da superfície do substrato de artigo. Para transmitir tensão superficial aumentada, uma ou mais propriedades do sistema de tratamento corona podem ser variadas. Tais propriedades incluem, porém não são limitadas a, potência, densidade de watts, comprimento dos eletrodos, tipo de eletrodo, tempo de tratamento, tamanho da estação de tratamento, diâmetro de rolo do tratador, folga entre os eletrodos, e tempo entre o tratamento e processos subsequentes. Esses fatores podem ser variados por uma pessoa com conhecimentos comuns para técnica para produzir um aumento na tensão superficial da superfície do artigo, enquanto não expõe em excesso o artigo ao tratamento corona. Em uma modalidade, o eletrodo é colocado aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 mm a partir da superfície da pré-forma.

Adicionalmente, os materiais da superfície sendo tratados terão tensões superficiais variáveis antes do tratamento e resposta variável ao tratamento corona. Alguns materiais, como poliésteres, aceitam tratamento prontamente e apresentam aumentos rápidos em tensão superficial sob nível de densidade de watt relativamente baixo. Em algumas modalidades, níveis de densidade de watt baixos podem variar de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,2 watts/0,09 m²/min. Outros materiais, como polietileno, aumentarão em tensão su-

perficial sob níveis de densidade de watt moderados. Em algumas modalidades, níveis de densidade de watt moderados podem variar de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,4 watts/0,09 m²/min. Alguns materiais, como polipropileno, exigem níveis de densidade de watt ainda mais elevados para aumentar suas tensões superficiais. Tais níveis podem exigir aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,0 watts/0,09 m²/min para causar um aumento em tensão superficial do material. Alguns materiais podem variar também de acordo com seus métodos de pré-tratamento de processamento. Por exemplo, materiais extrusados podem ter tensões superficiais diferentes do que o mesmo material que não foi extrusado em sua formação.

Outro tipo de tratamento é tratamento por chama ou térmico. No tratamento por chama, a superfície é brevemente exposta a uma chama. Acredita-se que o tratamento por chama cause ativação superficial ou tratamento superficial em um substrato de polímero pela indução de formação radical e/ou cisão de cadeia. Os radicais ou outras espécies reativas então podem reagir com gás circundante, como nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono se o gás circundante é ar. A reação pode formar então grupos de hidroxila, carbonila, amida e/ou carboxila na superfície. Em outras modalidades, o tratamento por chama pode resultar em oxidação de espécie na superfície tratada. Essa oxidação pode resultar também na polarização de moléculas de superfície. Acredita-se também que o tratamento por chama modifique distribuições de elétrons e densidades de moléculas na superfície tratada. Em

algumas modalidades, o tratamento por chama é configurado para causar um ou mais dos efeitos acima mencionados na superfície do artigo, que inclui o substrato ou uma ou mais camada disposta no mesmo.

5 Em algumas modalidades, uma superfície tratada por chama tem adesão aperfeiçoada a um ou mais outros materiais como descrito aqui. Tais tratamentos por chama são vantajosos em parte devido a uma janela de processo grande entre
10 tratamento da superfície de artigo e processo subsequente, como revestimento. Adicionalmente, os tratamentos por chama podem ocorrer em taxas relativamente elevadas. A temperatura de chama pode ser modificada de acordo com os vários gases e quantidades de gases utilizadas no processo. Adicionalmente, tratamentos por chama podem ser controlados sobre superfícies
15 tridimensionais através do uso de diferenças cabeças de chama e outros métodos de controle.

 Outro tipo de tratamento é tratamento por plasma, incluindo aquele que também é conhecido como tratamento por "descarga brilhante". Tratamento de arco de plasma e/ou tra-
20 tamento de jato de plasma podem ser também utilizados, porém em uma modalidade, o plasma de baixa pressão é preferido, visto que alguns tratamentos de arco e jato podem não ser apropriados para plásticos. Há alguma similaridade entre tratamento corona e plasma de descarga brilhante, porém o
25 tratamento por plasma é de um certo modo menos sensível à geometria do substrato, o que tem vantagens em certas modalidades.

 No tratamento de um substrato utilizando plasma,

há freqüentemente uma competição entre cauterização e deposição. O que predomina é determinado pela escolha de materiais e condições de processamento ou parâmetros como tipo de gás, taxa de fluxo, pressão taxa ou tempo de exposição, potência, e/ou temperatura, como sabido por aqueles versados na técnica. Embora o termo "tratamento por plasma" seja freqüentemente utilizado na técnica como sendo sinônimo com tratamento que é predominantemente cauterização, nessa revelação é utilizado para significar toda modificação superficial, incluindo tanto os modos predominante em cauterização como predominante em deposição.

Os tipos de modificação superficial que podem ser obtidos por tratamento por plasma incluem ativação superficial, limpeza superficial, microcauterização, deposição ou absorção de produtos químicos/materiais, reticulação, modificação química, polimerização (incluindo depositar material que polimeriza com materiais na superfície de depositar material que forma um novo polímero na superfície), alteração ou modificação de energia de superfície, propriedades elétricas, propriedades mecânicas, propriedades químicas, e/ou morfologia, e similares. Pela seleção de gás ou gases utilizados e parâmetros de processamento, uma ou mais dessas propriedades pode ser enfatizada em relação às outras, como é sabido na técnica. As vantagens de tratamento por plasma incluem benefícios ambientais em que há pouco ou não resíduo produzido, um grau mais elevado de ativação superficial pode ser obtido em comparação com tratamento por chama ou corona, há pouco ou nenhum dano substrato que ocor-

re, o tratamento não afeta genericamente as propriedades de volume do material, e o tratamento não é substancialmente limitado ou afetado pela geometria do substrato. Em uma modalidade, um aparelho de tratamento por plasma Dyne-A-Mite (por exemplo descarga brilhante) (Enercon Industries) ou aparelho similar é utilizado para efetuar o tratamento por plasma.

Em uma modalidade, um aparelho de tratamento por plasma Dyne-A-Mite VCP ou aparelho similar é utilizado. Em algumas dessas modalidades, o aparelho pode utilizar um ou mais gases como descrito aqui, incluindo misturas de gases, para depositar vários grupos químicos na superfície para aperfeiçoar a energia superficial. Em algumas modalidades, tal tratamento aperfeiçoa adesão entre camadas. Em algumas modalidades, tal tratamento provê adesão aperfeiçoada de adesivos, tintas, rótulos e outras marcações.

O gás utilizado depende do efeito de tratamento desejado e também do material de substrato. Gases apropriados incluem oxigênio (por exemplo, modificação de polímeros limpeza, oxidar superfície, desengordurar, aumento de hidrofobicidade), hidrogênio (por exemplo limpeza, reduzir oxidação de superfície), hidrocarboneto (por exemplo, polimerização, aumentar a hidrofobicidade), materiais fluorados e fluorocarbonetos (por exemplo, polimerização, aumentar a hidrofobicidade, superfícies de liberação fácil ou não aderentes), gás nobre/inerte (por exemplo, ativação superficial, limpeza, desengordurar), gás contendo nitrogênio (Por exemplo, N_2O , NH_3 , N_2), e/ou dióxido de carbono (por exemplo, mo-

dificação de propriedades químicas), óxidos de silício (por exemplo, polimerização) e outros materiais apropriados.

Em algumas modalidades, a pré-forma é colocada em uma câmara para evacuar ar ou a presença de outros gases antes do tratamento. Em uma modalidade, a câmara pode ser evacuada por um vácuo. O gás desejado pode ser então fornecido à pré-forma ou eletrodos para produzir o plasma. Tal plasma pode ser então fornecido à superfície da pré-forma. Em algumas modalidades, a câmara de tratamento pode ser parcialmente evacuada e conter gases em pressões subatmosféricas.

Em algumas modalidades, o uso de dióxido de carbono pode resultar na formação de grupos de ácido carboxílico ou carboxila na superfície do substrato de artigo. Em outras modalidades, o uso de gás amônia pode resultar na formação de grupos de nitrila ou amida na superfície do substrato de artigo. Em outra modalidade, o uso de oxigênio pode resultar na formação de grupos de hidroxila na superfície do substrato de artigo. Em algumas modalidades, um ou mais gases podem ser utilizados para fornecer grupos reativos diferentes na superfície do substrato de artigo. Tais grupos reativos podem permitir adesão adicional entre a superfície e um material de plástico subsequente aplicado.

Entre os modos em que as propriedades de adesão podem ser aumentadas por plasma ou outro tratamento está ativação superficial, deposição de uma camada de material que é compatível com um revestimento desejado a ser aplicado na superfície (por exemplo, polimerização), modificação de propriedades químicas para formar uma superfície mais compati-

vel com o material de revestimento desejado do que o material de volume, cauterização microscópica da superfície para aumentar as superfícies físicas para ligação, e/ou limpeza da superfície para remover graxa, sujeira ou óleo que poderia interferir com a ligação.

Em uma modalidade, radicais livres ou compostos que formam radicais livres mediante exposição à radiação ou outra energia aplicada ou externa, material ou força são empregados no polímero ou fornecido em um gás associado para fornecer uma polarização mais elevada da superfície durante tratamento por chama, corona ou plasma.

O equipamento para as modalidades de tratamento superficial acima é disponível comercialmente a partir de várias fontes. Tal aparelho pode ser incorporado sobre o sistema de revestimento de fluxo para fornecer um tratamento altamente eficaz e substancialmente uniforme a superfícies tridimensionais. O desenho da cabeça de depósito ou eletrodos pode ser modificado para focar o tratamento sobre um substrato de um formato específico, como uma pré-forma ou recipiente, e para um tratamento eficaz compatível com a velocidade da máquina de revestimento. Em uma modalidade, o artigo pode ser girado durante o tratamento superficial para tratar todos os lados e superfícies do artigo. Em outra modalidade, o artigo é seletivamente tratado em certas áreas para fornecer o tratamento desejado de acabamento ao artigo. Alternativamente, um sistema de tratamento pode ser girado em torno da pré-forma ou revestimento. Para obter um alto nível de adesão de revestimento/polímero, tratamento por

plasma pode ser utilizado e adicionalmente otimizado pela seleção de um gás apropriado que é compatível com as substâncias revestidas.

Em algumas modalidades, as pré-formas são expostas
5 ao tratamento superficial sob certas condições utilizadas para promover adesão e/ou outras propriedades funcionais das superfícies. Uma pessoa com conhecimentos comuns na técnica entenderá as condições para diferentes tratamentos superficiais e como configurar esses tratamentos para aumentar a
10 adesão entre certos substratos. Algumas condições para tratamentos por plasma como descrito na patente US no. 5.074.770 e referências citadas na mesma, que são aqui incorporadas a título de referência na íntegra. Entretanto, as condições que podem ser utilizadas em várias modalidades da
15 presente invenção não são limitadas às mesmas. Em algumas modalidades, a pré-forma é exposta ao tratamento superficial por aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 300 segundos. Em modalidades preferidas, esses tempos são necessários para o rendimento elevado de pré-formas revestidos superficialmente ou artigos em um processo de fabricação em alta
20 velocidade.

Como observado acima, em algumas modalidades, a pré-forma pode ser girada enquanto é tratada. Em algumas modalidades, o tratamento faz parte de um processo comercial
25 em linha. Para tornar esses processos de formação, tratamento e/ou revestimento comercialmente viáveis, um processo de tratamento em linha de alta velocidade pode ser utilizado de acordo com algumas modalidades. Em uma modalidade, o apare-

lho de tratamento permanece estacionário enquanto o artigo é movido para o campo de tratamento. Em algumas modalidades, o campo de tratamento é um campo de plasma. A pré-forma pode opcionalmente ser movida para um ou mais campos para tratamento. Em algumas modalidades, o artigo é girado em um campo de tratamento. Em alguns processos comerciais, o artigo é girado ao longo de um eixo geométrico a partir do acabamento de gargalo até a tampa extrema do artigo. Em uma modalidade, o artigo é girado ao longo de um eixo a partir de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 rotações por minuto. Em uma modalidade, o artigo é girado ao longo de um eixo a partir de aproximadamente 40 a aproximadamente rotações por minuto. Adicionalmente, o artigo pode ser então exposto a aproximadamente 0,5 até aproximadamente 10 segundos do campo de tratamento. Em algumas modalidades, a superfície inteira do artigo é adaptada para passar através do campo de tratamento uma ou mais vezes.

Em qualquer um dos processos descritos acima, a pré-forma pode ser girada para tratar a superfície inteira do artigo. Em algumas modalidades, a pré-forma pode ser girada múltiplas vezes para expor a superfície do artigo a múltiplas passagens do tratamento superficial. Em uma modalidade, uma pré-forma é girada enquanto o tratador de superfície é passado para frente e para trás substancialmente paralelo à direção longitudinal da pré-forma. Em algumas modalidades, o tratador é estacionário à medida que a cabeça de tratamento estende-se pelo comprimento da superfície desejada a ser tratada.

Em algumas modalidades, a pré-forma é aquecida antes e durante o tratamento para promover melhor adesão entre camadas de revestimento e/ou substrato de artigo.

Como discutido acima, um ou mais grupos funcionais
5 podem ser depositados na superfície tratada de acordo com
vários métodos e modalidades descritas aqui. Esses grupos
funcionais e os métodos de alterar as químicas superficiais
da superfície tratada podem variar para promover adesão en-
tre certas camadas. Em algumas modalidades, um ou mais tra-
10 tamentos superficiais podem ser utilizados para aumentar a
adesão entre os materiais que são diferentes e têm frequen-
temente adesão ruim entre si. Por exemplo, um ou mais trata-
mentos superficiais podem ser utilizados para aumentar a a-
desão entre poliésteres, como PET, e polímeros ou copolíme-
15 ros de álcool de vinil, como EVOH, ou poliolefinas, como PE
ou PP. Em outro exemplo, a adesão entre uma ou mais camadas
de polímeros ou copolímeros de álcool de vinil e poliolefi-
nas pode ser aumentada. Em algumas modalidades, a adesão en-
tre materiais polar e não polar é aumentada.

20 Em algumas modalidades, os grupos funcionais depo-
sitados ou criados através de um tratamento superficial po-
dem ser baseados na camada de revestimento subsequente a ser
depositada na superfície. Por exemplo, gás de dióxido de
carbono pode ser utilizado em um tratamento de plasma para
25 fornecer grupos de carboxila que são especialmente preferi-
dos para uma camada subsequente de material do tipo fenóxi.
Em algumas modalidades, dois tratamentos superficiais dife-
rentes podem ser necessários para a demão de base e demão

superior.

II. MATERIAIS PREFERIDOS E MÉTODOS PARA APLICAÇÕES DE TRATAMENTO SUPERFICIAL

A. DESCRIÇÃO GERAL DE MATERIAIS PREFERIDOS

5 1. Materiais do substrato de artigo

Os artigos aqui revelados podem ser fabricados de qualquer um de uma ampla variedade de materiais como discutido aqui. Em algumas modalidades, o substrato de artigo é feito de um ou mais materiais selecionados entre vidro, plástico ou metal. Polímeros, como materiais termoplásticos são preferidos. Os exemplos de termoplásticos apropriados incluem, porém não são limitados a, poliésteres (por exemplo, PET, PEN), poliolefinas (PP, HDPE), ácido poliláctico, policarbonato e poliamida.

15 Embora alguns artigos possam ser descritos especificamente em relação a um material de pré-forma de base e/ou material de revestimento, específico, esses mesmos artigos, e os métodos utilizados para fabricar os artigos são aplicáveis a muitos outros materiais polímeros incluindo polímeros termoplásticos e termorrígidos. Em algumas modalidades, materiais de substrato podem compreender materiais termoplásticos como poliésteres, poliolefinas, incluindo polipropileno e polietileno, policarbonato, ácido poliláctico (PLA), poliamidas, incluindo náilons (por exemplo Náilon 6, Náilon 20 66) e MXD6, poliestirenos, epóxis, copolímeros, misturas, polímeros enxertados, e/ou polímeros modificados (monômeros ou uma porção dos mesmos tendo outro grupo como um grupo lateral, por exemplo, poliésteres modificados por olefina).

Esses materiais de substrato podem ser utilizados individualmente ou juntos com outro material de substrato. Exemplos de materiais mais específicos incluem, porém não são limitados a, polietileno 2,6- e 2,5-naftalato (PEN), PETG, polietrametileno 1,2-dióxido benzoato, e copolímeros de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno. Adicionalmente, PET modificado como PET de IPA elevado ou PET modificado por IPA também pode ser utilizado em algumas modalidades.

Os materiais de substrato de artigo podem incluir materiais dos materiais de camada de barreira para fabricar o substrato de artigo. Por exemplo, o substrato de artigo pode compreender um polímero ou copolímero de álcool de vinil juntamente com PET. O material de substrato de artigo pode ser também combinado com aditivos diferentes, como materiais de barreira de nanopartículas, expurgadores de oxigênio, absorvedores de UV, agentes de espumação e similares.

Em certas modalidades materiais de substrato preferidos podem ser virgem, pré-consumidor, pós-consumidor, reesmerilhamento, reciclado, e/ou combinações dos mesmos. Por exemplo, PET pode ser virgem, pré- ou pós-consumidor, reciclado, ou PET reesmerilhado, copolímeros de PET e combinações dos mesmos. Em modalidades preferidas, o recipiente acabado e/ou os materiais utilizados no mesmo são benignos no fluxo de reciclagem de recipiente de plástico subsequente. Isso inclui os materiais de substrato de artigo e/ou os materiais utilizados para fabricar as camadas de barreira revestidas no substrato de artigo.

Como utilizado aqui, o termo "polietileno terefta-

lato glicol" (PETG) se refere a um copolímero de PET onde um comonômero adicional, cicloexano di-metanol (CHDM), é adicionado em quantidades significativas (por exemplo, aproximadamente 40% ou mais em peso) à mistura de PET. Em uma modalidade, material PETG preferido é essencialmente amorfo. Materiais PETG apropriados podem ser adquiridos de várias fontes. Uma fonte apropriada é Voridian, uma divisão da Eastman Chemical Company. Outros copolímeros de PET incluem CHDM em níveis inferiores de tal modo que o material resultante permaneça cristalizável ou semicristalino. Um exemplo de copolímero de PET contendo baixos níveis de CHDM é resina Voridian 9921. Outro exemplo de PET modificado é "PET com elevado teor de IPA" ou PET modificado por IPA, que se refere a PET no qual o teor de IPA é preferivelmente maior do que aproximadamente 2% em peso, incluindo aproximadamente 2-20% em peso de IPA, também incluindo aproximadamente 5-10% em peso de IPA. Em todo relatório descritivo, todas as percentagens em formulações e composições são em peso a menos que mencionado de outro modo.

Em algumas modalidades, materiais de substrato polimérico e materiais de barreira podem compreender polímeros ou copolímeros que foram enxertados ou modificados com outros compostos, polímeros ou copolímeros orgânicos.

Em modalidades preferidas, um substrato que é um artigo como um recipiente, jarro, garrafa ou pré-forma (às vezes mencionada como uma pré-forma de base) é revestido utilizando aparelho, métodos e materiais descritos aqui. A pré-forma de base ou substrato pode ser fabricada por qual-

quer método apropriado, incluindo aqueles conhecidos na arte incluindo, porém não limitado a, moldagem por injeção incluindo moldagem por injeção de monocamada, moldagem de injeção sobre injeção, e moldagem de co-injeção, moldagem por extrusão, e moldagem por compressão, com ou sem moldagem a sopro subsequente.

2. Materiais das camadas de revestimento

Uma ou mais camadas que revestem o substrato é formada pela aplicação de uma composição de camada de revestimento de acordo com métodos revelados aqui. Composições de camada de revestimento preferidas incluem soluções, suspensões, emulsões e/ou dispersões compreendendo pelo menos um material polimérico (preferivelmente um material termoplástico) e opcionalmente um ou mais aditivos. Aditivos fornecem preferivelmente funcionalidade à camada de revestimento seca ou curada (por exemplo, resistência UV, barreira, resistência a arranhão) e/ou à composição de revestimento durante o processo (por exemplo, intensificador térmico, agente anti-espumação) de formar o substrato de artigo, formar os recipientes finais ou aplicar camadas de revestimento. Um material polimérico utilizado em uma composição de camada pode, ele próprio, fornecer propriedades funcionais como barreira, resistência à água, e similares.

Em modalidades de métodos e processos preferidos uma ou mais camadas podem compreender camadas de barreira, camadas de proteção UV, camadas de expurgar oxigênio, camadas de barreira de oxigênio, camadas de expurgação de dióxido de carbono, camadas de barreira de dióxido de carbono, e

outras camadas conforme necessário para a aplicação específica. Como utilizado aqui, os termos "material de barreira", "resina de barreira" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que, quando utilizados em métodos e processos preferidos, têm uma permeabilidade mais baixa a oxigênio, dióxido de carbono, e/ou do que uma ou mais das outras camadas do artigo acabado (incluindo o substrato). Como utilizado aqui, os termos "proteção UV" e similares são termos amplos e são utilizados no sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que têm uma taxa de absorção UV mais elevada do que uma ou mais das outras camadas do artigo. Como utilizado aqui, os termos "expurgar oxigênio" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que têm uma taxa mais elevada de absorção de oxigênio do que uma ou mais outras camadas do artigo. Como utilizado aqui, o termo "barreira de oxigênio" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que são de natureza passiva ou ativa e diminuem a transmissão de oxigênio para dentro e/ou para fora de um artigo. Como utilizado aqui, os termos "expurgação de dióxido de carbono" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais que têm uma taxa de absorção de dióxido de carbono mais elevada do que uma ou mais outras camadas do artigo. Como utilizado aqui, os termos "barreira de dióxido de carbono" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se

referem, sem limitação, a materiais que são de natureza passiva ou ativa e diminuem a transmissão de dióxido de carbono para dentro e/ou para fora de um artigo. Sem desejar se limitar a qualquer teoria, os requerentes acreditam que em aplicações onde um produto carbonatado, por exemplo, um refrigerante, contido em um artigo seja carbonatado em excesso, a inclusão de um expurgador de dióxido de carbono em uma ou mais camadas do artigo permite que a carbonação em excesso sature a camada que contém o expurgador de dióxido de carbono. Portanto, à medida que dióxido de carbono escapa para a atmosfera proveniente do artigo deixa primeiramente a camada de artigo em vez do produto contido no mesmo. Como utilizado aqui, os termos "reticular", "reticulado" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação, a materiais e revestimentos que variam em grau de um grau muito pequeno de reticulação até e incluindo materiais totalmente reticulados. O grau de reticulação pode ser ajustado para fornecer propriedades físicas desejadas ou apropriadas, como o grau de resistência a abuso mecânico ou químico para as circunstâncias específicas.

Como utilizado aqui, os termos "resistente à água", "repelente à água" e similares são termos amplos e são utilizados em seu sentido comum e se referem, sem limitação a características de certos materiais que resulta na redução de transmissão de água através do material. Em alguns casos, também se refere à capacidade do material de permanecer substancialmente quimicamente inalterado mediante exposição à água em seus estados sólido, líquido ou gasoso em várias

temperaturas. Como utilizado aqui, o termo "resistência química" e similares é um termo amplo e é utilizado em seu sentido comum e se refere, sem limitação, a características de certos materiais de permanecerem substancialmente quimicamente inalteradas mediante exposição a produtos químicos, incluindo água, quer em seu estado gasoso, líquido ou sólido, incluindo porém não limitado à água.

a. Materiais de barreira de gás

Substrato de artigo podem compreender uma ou mais camadas de barreira de gás. Nessas modalidades, o material de barreira de gás compreende um ou mais materiais que diminuem a transmissão de gases que permeiam o material de substrato de artigo ou outras camadas revestidas no substrato de artigo. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende um material que resulta na diminuição substancial de permeação de gás através do material de substrato de artigo ou outras camadas de revestimento. Para essa finalidade, materiais de barreira de gás podem ser depositados como camadas no exterior de pelo menos uma porção do substrato de artigo ou no topo das camadas já depositadas no substrato de artigo.

Há muitos materiais que diminuem a transmissão de certos gases, incluindo oxigênio e dióxido de carbono, através de camadas de revestimento ou substrato de artigo. Como descrito aqui, o material a ser utilizado nas camadas de barreira de gás não é particularmente limitado. Em algumas modalidades, a seleção de materiais podem ser baseada no material mais compatível em consideração do material de substrato de artigo e os outros materiais de camadas de revesti-

mento. Por exemplo, algum material específico pode trabalhar em combinação para diminuir substancialmente a taxa de transmissão de gás através das paredes do substrato de artigo, enquanto aumenta a adesão entre certas camadas e/ou substrato de artigo.

Em uma modalidade preferida, materiais de revestimento compreendem materiais termoplásticos. Polímeros de álcool de vinil e copolímeros têm excelente resistência à permeação por gases, particularmente a oxigênio. Genericamente, uma camada de barreira de gás compreendendo polímeros de álcool de vinil ou copolímeros transmite vantagens como permeabilidade reduzida de oxigênio, boa resistência a óleo, e rigidez ao substrato de artigo. Polímeros e copolímeros de álcool de vinil incluem álcool de polivinil (PVOH) e copolímero álcool de vinil etileno (EVOH). Desse modo em algumas modalidades, uma camada de barreira de gás pode compreender um ou mais de PVOH e EVOH. Em algumas modalidades, EVOH pode ser copolímero de acetato de vinil etileno hidrolisado (EVA). Em algumas modalidades, polímeros ou copolímeros de álcool de vinil incluem EVA.

Um material de barreira de gás preferido é copolímero de EVOH. Camadas preparadas com EVOH diferem em propriedades de acordo com o teor de etileno, grau de saponificação e peso molecular de EVOH. Os exemplos de materiais de EVOH preferidos incluem, porém não são limitados a, aqueles tendo teor de etileno de aproximadamente 35 a aproximadamente 90% em peso. Em algumas modalidades, o teor de etileno é de aproximadamente 50 a aproximadamente 70% em peso. Em outras modalidades, o teor de etileno é aproximadamente 65 a

aproximadamente 80 % em peso. Em algumas modalidades, o teor de etileno é aproximadamente 25 a aproximadamente 55% em peso. Em algumas modalidades, prefere-se que o teor de etileno seja aproximadamente 27 a aproximadamente 40% em peso, com
5 base no peso total do etileno e álcool de vinil. Em algumas modalidades, prefere-se teor mais baixo de etileno. Em algumas modalidades, um teor mais baixo de etileno correlaciona com potência de barreira mais elevada da camada de barreira de gás. Em algumas modalidades, o grau de saponificação é
10 aproximadamente 20 a aproximadamente 95%. Em outras modalidades, o grau de saponificação é aproximadamente 70 a aproximadamente 90%. Entretanto, o grau de saponificação pode ser menor ou maior do que os valores mencionados dependendo da aplicação.

15 Genericamente, materiais de polímero e copolímero de álcool vinil preferidos formam soluções, dispersões ou emulsões baseadas em água relativamente estáveis. Em modalidades, as propriedades das soluções/dispersões não são adversamente afetadas por contato com água. Materiais preferi-
20 dos variam de aproximadamente 10% de sólidos a aproximadamente 50% de sólidos, incluindo aproximadamente 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 45%, e faixas abrangendo tais percentagens, embora valores acima e abaixo desses valores sejam também considerados. Preferivelmente, o material utilizado
25 dissolve ou dispersa em solventes polares. Esses solventes polares incluem, porém não são limitados a, água, álcoois e éteres de glicol. Algumas dispersões compreendem aproximadamente 20 a aproximadamente 50% mol de copolímero de EVOH. Outras dispersões compreendem de aproximadamente 25 a apro-

ximadamente 45% mol de copolímero EVOH.

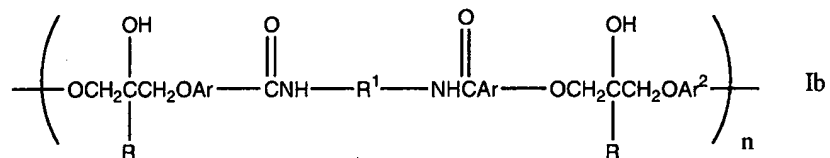
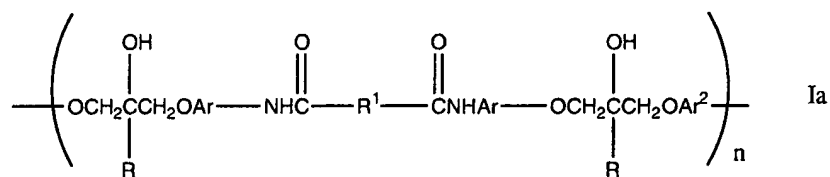
Em algumas modalidades, um material de polímero ou copolímero de álcool de vinil modificado por íon pode ser utilizado na formação de dispersões aquosas estabilizadas como descrito na patente US no. 5.272.200 e patente US no. 5.302.417 de Yamauchi e outros. Outros métodos para produzir composições de copolímero de EVOH aquosas são descritos na patente US nos. 6.613.833 e 6.838.029 de Kawahara e outros.

Em algumas modalidades, soluções e dispersões de EVOH comercialmente disponíveis podem ser utilizadas. Por exemplo, uma dispersão de EVOH apropriada inclui, porém não é limitada a, linha de produto EVALTM como fabricado por Evalca de Kuraray Group.

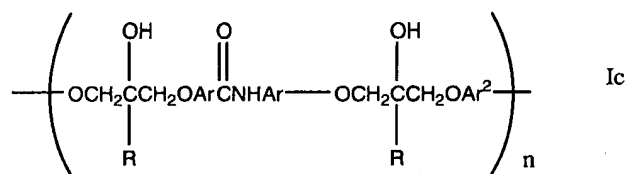
Álcool de polivinil (PVOH) pode ser também utilizado em camadas de barreira de gás. PVOH é altamente impermeável a gases, oxigênio e dióxido de carbono e aromas. Em algumas modalidades, uma camada de barreira de gás compreendendo PVOH é também resistente à água. Em algumas modalidades preferidas, PVOH é parcialmente hidrolisado ou totalmente hidrolisado. Os exemplos de material de PVOH incluem, porém não são limitados a, linha de produto DupontTM Elvanol®.

Preferivelmente, os Termoplásticos do tipo fenóxi utilizados em modalidades preferidas compreendem um dos seguintes tipos:

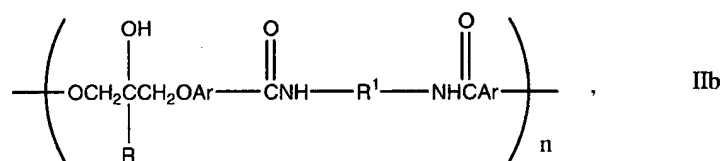
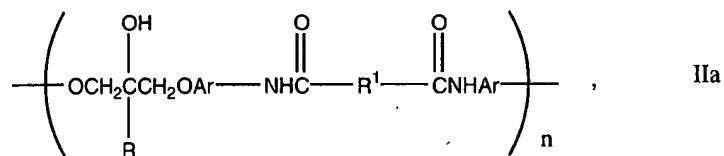
- (1) poli(amida éteres) hidróxi-funcionais tendo unidades de repetição representadas por qualquer uma das Fórmulas Ia, Ib ou Ic:



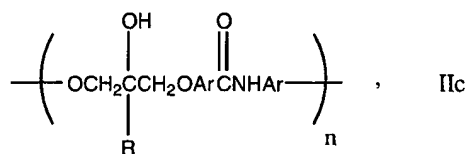
ou



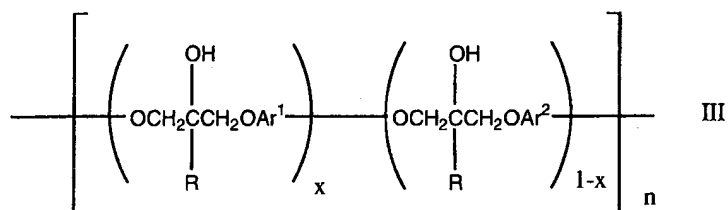
(2) poli(hidróxi amida éteres) tendo unidades de repetição representadas independentemente por qualquer uma das Fórmulas IIa, IIb ou IIC:



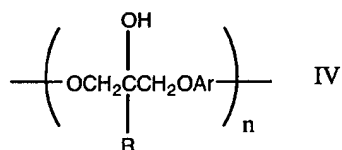
Ou



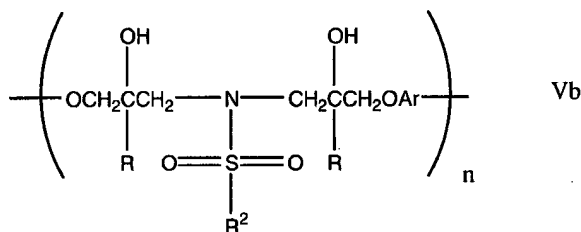
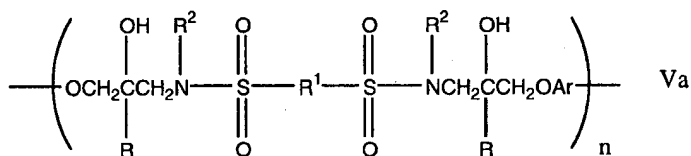
(3) poliéteres funcionalizados com amida e hidróxi metila tendo unidades de repetição representados pela Fórmula III:



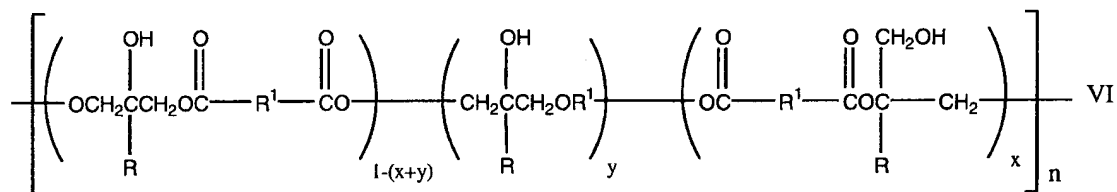
(4) poliéteres hidróxi-funcionais tendo unidades de repetição representados pela Fórmula IV:



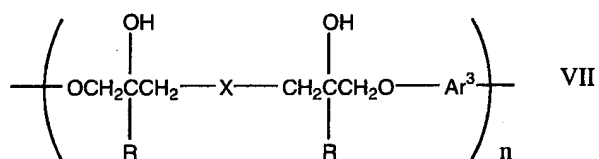
(5) poli(éter sulfonamidas) hidróxi-funcionais tendo unidades de repetição representadas pelas Fórmulas Va ou Vb:



(6) poli(hidróxi éster éteres) tendo unidades de repetição representados pela Fórmula VI:

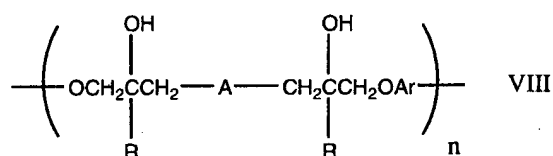


(7) polímeros de hidróxi-fenóxi éter tendo unidades de repetição representados pela Fórmula VII:



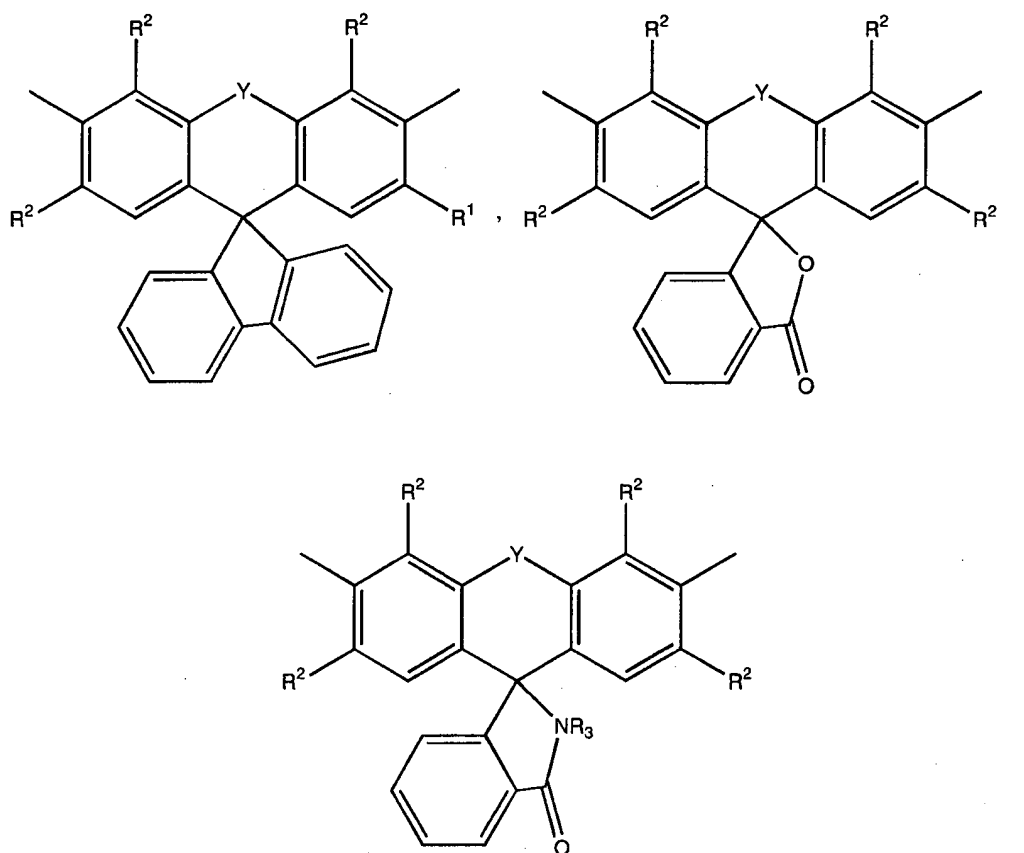
e

8) poli(hidróxi amino éteres) tendo unidades de repetição representados pela Fórmula VIII:



Onde cada Ar representa individualmente uma fração aromática divalente, fração aromática divalente substituída ou fração heteroaromática, ou uma combinação de frações aromáticas divalentes diferentes, frações aromáticas substituídas ou frações heteroaromáticas; R é individualmente hidrogênio ou uma fração de hidrocarbila monovalente; cada Ar₁ é uma fração aromática divalente ou combinação de frações aromáticas divalentes contendo grupos de hidróxi metila ou amida; cada Ar₂ é igual ou diferente a Ar e é individualmente uma fração aromática divalente, fração aromática substituída ou fração heteroaromática ou uma combinação de frações aromáticas divalentes diferentes, frações aromáticas substituídas ou frações heteroaromáticas; R₁ é individualmente uma fração predominantemente hidrocarbilenos, como uma fração aromática divalente, fração aromática divalente substituída, fração heteroaromática divalente, fração de alquilenos divalente, fração de alquilenos substituída divalente ou fração de heteroalquilenos divalente ou uma combinação dessas fra-

ções; R_2 é individualmente uma fração de hidrocarbila monovalente; A é uma fração de amina ou uma combinação de frações de amina diferentes; X é uma fração de amina, arileno-dióxi, arilenodissulfonamido ou arilenodicarbóxi ou combinação dessas frações; e Ar_3 é uma fração "cardo" representada por qualquer uma das Fórmulas:



Onde Y é zero, uma ligação covalente, ou um grupo de ligação, onde grupos de ligação apropriados incluem, por exemplo, um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um átomo de carbonila, um grupo de sulfonila, ou um grupo de metileno ou ligação similar; n é um número inteiro de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000; x é 0,01 a 1,0; e y é 0 a 0,5.

O termo "predominantemente hidrocarbilenos" significa um radical divalente que é predominantemente hidrocar-

boneto, porém que contém opcionalmente uma pequena quantidade de uma fração heteroatômica como oxigênio, enxofre, imino, sulfonila, sulfoxila e similares.

Os poli(amida éteres) hidróxi-funcionais representados pela Fórmula I são preferivelmente preparados pelo contato de N,N'-bis(hidróxi fenil amido) alcano ou areno com um éter de diglicidila como descrito nas patentes US nos. 5.089.588 e 5.143.998.

Os poli(hidróxi amida éteres) representados pela Fórmula II são preparados pelo contato de um bis(hidróxi fenil amido) alcano ou areno, ou uma combinação de 2 ou mais desses compostos, como N,N'-bis(3-hidróxi fenil) adipamida ou N,N'-bis(3-hidróxi fenil) glutaramida, com um epialoidrina como descrito na patente US no. 5.134.218.

Os poliéteres funcionalizados com amida e hidróxi metila representados pela Fórmula III podem ser preparados, por exemplo, pela reação dos éteres de diglicidila, como o éter de diglicidila de bisfenol A, com um fenol diidro tendo frações de amido, amido substituído-N e/ou hidróxi alquila pendentes, como 2,2-bis(4-hidróxi fenil) acetamida e 3,5-diidroxi benzamida. Esses poliéteres e sua preparação são descritos nas patentes US nos. 5.115.075 e 5.218.075.

Os poliéteres hidróxi-funcionais representados pela Fórmula V podem ser preparados, por exemplo, permitindo que um éter de diglicidila ou combinação de éteres de diglicidila reajam com um fenol diídrico ou uma combinação de fenóis diídricos utilizando o processo descrito na patente US no. 5.164.472. Alternativamente, os poliéteres hidróxi-

funcionais são obtidos permitindo que um fenol diídrico ou combinação de fenóis diídricos reaja com uma epialoidrina pelo processo descrito por Reinking, Barnabeo e Hale no Journal of Applied Polymer Science, vol. 7, pág. 2135
5 (1963).

Os poli(éter sulfonamidas) hidróxi-funcionais representados pela Fórmula V são preparados, por exemplo, pela polimerização de N,N'-dialquila ou N,N'-diarildissulfonamida com um éter de diglicidila como descrito na patente US no.
10 5.149.768.

Os poli(hidróxi éster éteres) representados pela Fórmula VI são preparados pela reação de éteres de diglicidila de diácidos alifáticos ou aromáticos, como tereftalato de diglicidila, ou éteres de diglicidila de fenóis diídricos
15 com diácidos alifáticos ou aromáticos como ácido adípico ou ácido isoftálico. Esses poliésteres são descritos na patente US no. 5.171.820.

Os polímeros de hidróxi-fenóxi éter representados pela Fórmula VII são preparados, por exemplo, pelo contato
20 de pelo menos um monômero dinucleofílico com pelo menos um éter de diglicidila de um cardo bisfenol, como 9,9-bis(4-hidróxi fenil)fluoreno, fenolftaleína, ou fenolftalimidina ou um cardo bisfenol substituído, como um bis(hidróxi fenil)fluoreno substituído, uma fenolftaleína substituída ou
25 um fenolftalimidina substituído sob condições suficientes para fazer com que as frações nucleofílicas do monômero dinucleofílico reajam com frações de epóxi para formar uma coluna de polímero contendo frações hidróxi pendentes e liga-

ções de éter, imino, amino, sulfonamido ou éster. Esses polímeros de hidróxi-fenóxi éter são descritos na patente US no. 5.184.373.

Os poli(hidróxi amino éteres) ("PHAE" ou poliéter
5 aminas) representados pela Fórmula VIII são preparados pelo contato de um ou mais dos éteres de diglicidila de um fenol diídrico com uma amina tendo dois hidrogênios de amina sob condições suficientes para fazer com que as frações de amina reajam com frações de epóxi para formar uma coluna de polí-
10 mero tendo ligações de amina, ligações de éter e frações de hidroxila pendentes. Esses compostos são descritos na patente US no. 5.275.853. Por exemplo, copolímeros de poli hidróxi aminoéter podem ser feitos de éter de diglicidila resorcinol, éter de diglicidila hidroquinona, éter de diglicidila
15 bisfenol A ou misturas dos mesmos. Os polímeros de hidróxi-fenóxi éter são os produtos de reação de condensação de um fenol polinuclear diídrico, como bisfenol A, e uma epialoi-drina e têm as unidades de repetição representadas pela Fórmula IV onde Ar é uma fração de difenileno isopropilideno. O
20 processo para preparar esses é descrito na patente US no. 3.305.528, incorporado aqui a título de referência na íntegra.

Genericamente, materiais do tipo fenóxi preferidos formam dispersões ou soluções de base aquosa relativamente
25 estáveis. Preferivelmente, as propriedades das soluções/dispersões não são adversamente afetadas pelo contato com água. Materiais preferidos variam de aproximadamente 10% de sólidos até aproximadamente 50% de sólidos, incluindo a-

proximadamente 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 45% e faixas abrangendo tais percentagens, embora valores acima e abaixo desses valores sejam também considerados. Preferivelmente, o material utilizado dissolve ou dispersa em solventes polares. Esses solventes polares incluem, porém não são limitados a, água, álcoois, e éteres de glicol. Vide, por exemplo, as patentes US números 6.455.116, 6.180.715, e 5.834.078 que descrevem algumas soluções e/ou dispersões do tipo fenóxi preferidas.

10 Um material do tipo fenóxi preferido é uma dispersão ou solução de poli hidróxi amino éter (PHAE). A dispersão ou solução, quando aplicada a um recipiente ou pré-forma, reduz muito a taxa de permeação de uma variedade de gases através das paredes do recipiente em um modo bem conhecido e previsível. Uma dispersão ou látex feito da mesma
15 compreende 10-30 por cento de sólidos. Uma solução/dispersão de PHAE pode ser preparada por mistura ou de outro modo agitação do PHAE em uma solução de água com um ácido orgânico, preferivelmente ácido acético ou fosfórico, porém também incluindo ácido láctico, málico, cítrico ou glicólico e/ou
20 misturas dos mesmos. Essas soluções/dispersões de PHAE também incluem sais de ácido orgânico como podem ser produzidos pela reação dos poli hidróxi amino éteres com esses ácidos.

Em algumas modalidades, termoplásticos do tipo fenóxi são misturados ou agitados com outros materiais utilizando métodos conhecidos por aqueles versados na arte. Em algumas modalidades um compatibilizador pode ser adicionado à mistura. Quando compatibilizadores são utilizados, prefe-

rivelmente uma ou mais propriedades das misturas são aperfeiçoadas, tais propriedades incluindo, porém não limitadas a, cor, nebulosidade, e adesão entre uma camada compreendendo uma mistura e outras camadas. Uma mistura preferida compreende um ou mais termoplásticos do tipo fenóxi e uma ou mais poliolefinas. Uma poliolefina preferida compreende polipropileno. Em uma modalidade polipropileno ou outras poliolefinas pode ser enxertado ou modificado com uma molécula, grupo ou monômero, polar, incluindo, porém não limitado a, anidrido maléico, metacrilato de glicidila, metacrilato de acríla e/ou compostos similares para aumentar a compatibilidade.

As seguintes soluções ou dispersões de PHAE são exemplos de soluções ou dispersões do tipo fenóxi apropriadas que podem ser utilizadas se uma ou mais camadas de resina forem aplicadas como um líquido como por revestimento por imersão, fluxo ou pulverização, como descrito em WO 04/004929 e patente US no. 6.676.883.

Os exemplos de poli hidróxi amino éteres são descritos na patente US no. 5.275.853 de Silves e outros. Um material de poli hidróxi amino éter apropriado é resina de barreira experimental BLOX®, por exemplo XU-19061.00 feito com ácido fosfórico fabricado pela Dow Chemical Corporation. Diz-se que essa dispersão de PHAE específica tem as seguintes características típicas: 30% de sólidos, uma gravidade específica de 1,30, um pH de 4, uma viscosidade de 24 centipoise (Brookfield, 60 rpm, LVI, 22°C) e um tamanho de partícula entre 1.400 e 1.800 angstroms. Outros materiais apro-

priados incluem resinas 588-29 BLOX® baseadas em resorcinol forneceram também resultados superiores como um material de barreira. Diz-se que essa dispersão específica tem as seguintes características típicas: 30% de sólidos, uma gravidade específica de 1,2, um pH de 4,0, uma viscosidade de 20 centipoise (Brookfield, 60 rpm, LVI, 22°C), e um tamanho de partícula entre 1500 e 2000 angstroms. Outros materiais apropriados incluem intermediário de dispersão de resina BLOX® 5000, resinas da série BLOX® XUR 588-29, BLOX® 0000 e 4000. Os solventes utilizados para dissolver esses materiais incluem, porém não são limitados a, solventes polares como álcoois, água, éteres de glicol ou misturas dos mesmos. Outros materiais apropriados incluem, porém não são limitados a BLOX® R1.

Uma camada de barreira de gás preferida compreende uma mistura de pelo menos um poli hidróxi amino éter e um polímero ou copolímero de álcool de vinil. Em algumas modalidades, um PHAE pode ser misturado com EVOH para fornecer uma camada de barreira de gás para um substrato de artigo. Nessas modalidades, as misturas de EVOH/PHAE podem ser aplicadas ao substrato de artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo uma solução, dispersão ou emulsão aquosa como descrito aqui.

As misturas de polímeros ou copolímeros de álcool de vinil e Termoplásticos do tipo fenóxi formam soluções, dispersão ou emulsões aquosas, estáveis. Em algumas modalidades uma mistura pode compreender 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 e aproximada-

mente 95% de pelo menos um polímero ou copolímero de álcool de vinil, com base no peso total do polímero ou copolímero de álcool de vinil e o Termoplástico do tipo fenóxi. Em modalidades preferidas, o polímero ou copolímero de álcool de vinil é EVOH ou PVOH, como adicionalmente descrito aqui. Em modalidades preferidas, o Termoplástico do tipo fenóxi é um PHAE.

Outras variações da química de poli hidróxi amino éter podem provar úteis como versões cristalinas baseadas em éteres de diglicidila hidroquinona. Outros materiais apropriados incluem soluções/dispersões de poli hidróxi amino éter pela Imperial Chemical Industries ("ICI", Ohio, EUA) disponíveis sob o nome OXYBLOK. Em uma modalidade, soluções ou dispersões de PHAE podem ser reticuladas parcialmente (semi-reticuladas), totalmente, ou no grau desejado como apropriado para uma aplicação incluindo pelo uso de uma formulação que inclui material de reticulação. Os benefícios de reticulação incluem, porém não são limitados a, um ou mais dos seguintes: resistência química aperfeiçoada, resistência à abrasão aperfeiçoada, vermelhidão inferior, e tensão superficial inferior. Os exemplos de materiais reticuladores incluem, porém não são limitados a, formaldeído, acetaldeído ou outros membros da família aldeído de materiais. Reticuladores apropriados também podem permitir alterações no T_g do material, que pode facilitar a formação de certos recipientes. Em uma modalidade, termoplásticos do tipo fenóxi preferidos são solúveis em ácido aquoso. Uma solução/dispersão de polímero pode ser preparada por mistura ou de outro modo a-

gitação do epóxi termoplástico em uma solução de água com um ácido orgânico, preferivelmente ácido acético ou fosfórico, porém também incluindo ácido lático, málico, cítrico, ou glicólico e/ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade preferida, a concentração de ácido na solução de polímero está preferivelmente compreendida na faixa de aproximadamente 5% - 20% incluindo aproximadamente 5% - 10% em peso com base no peso total. Em outras modalidades preferidas, a concentração de ácido pode estar abaixo de aproximadamente 5% ou acima de aproximadamente 20%; e pode variar dependendo de fatores como o tipo de polímero e seu peso molecular. Em outras modalidades preferidas, a concentração de ácido varia de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5% em peso. A quantidade de polímero dissolvido em uma modalidade preferida varia de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 40%. Uma solução de polímero de fluxo livre e uniforme é preferida. Em uma modalidade uma solução de polímero a 10% é preparada pela dissolução do polímero em uma solução de ácido acético a 10% a 90°C. Então enquanto ainda quente a solução é diluída com água destilada a 20% para fornecer uma solução de polímero a 8%. Em concentrações mais elevadas de polímero, a solução de polímero tende a ser mais viscosa. Um polímero de hidróxi-fenóxi éter não limitador, PAPHEN 25068-38-6, é comercialmente disponível junto à Phenoxy Associates, Inc. Outras resinas de fenóxi preferidas são disponíveis junto a InChem® (Rock Hill, Carolina do Sul), esses materiais incluem, porém não são limitados a, linhas de produtos PKHW e INCHEMREZ™ PKHH.

Outros materiais de revestimento apropriados incluem materiais de copoliéster preferidos como descrito na patente US no. 4.578.295 de Jabarin. Os mesmos são genericamente preparados pelo aquecimento de uma mistura de pelo menos um reagente selecionado entre ácido isoftálico, ácido tereftálico e seus ésteres de alquila C₁ a C₄ com 1,3 bis(2-hidróxi etóxi) benzeno e etileno glicol. Opcionalmente, a mistura pode compreender ainda um ou mais hidrocarboneto de diidróxi de formação de éster e/ou bis(4-β-hidróxi etóxi fenil)sulfona. Materiais de copoliéster especialmente preferidos são disponíveis junto à Mitsui Petrochemical Ind. Ltd. (Japan) como B-010, B-030 e outros dessa família.

Os exemplos de materiais de poliamida preferidos incluem MXD-6 da Mitsubishi Gas Chemical (Japan). Outros materiais de poliamida preferidos incluem Náilon 6, e Náilon 66. Outros materiais de poliamida preferidos são misturas de poliamida e poliéster, incluindo aqueles compreendendo aproximadamente 1-20% em peso de poliéster, incluindo aproximadamente 1-10% em peso de poliéster, onde o poliéster é preferivelmente PET ou um PET modificado, incluindo ionômero de PET. Em outra modalidade, materiais de poliamida preferidos são misturas de poliamida e poliéster, incluindo aqueles que compreendem aproximadamente 1-20% de poliamida em peso, e 1-10% em peso de poliamida, onde o poliéster é preferivelmente PET ou um PET modificado, incluindo ionômero de PET. As misturas podem ser misturas comuns ou podem ser compatibilizadas com um ou mais antioxidantes ou outros materiais. Os exemplos de tais materiais incluem aqueles descritos na pu-

blicação de patente US no. 2004/13833, depositado em 21 de março de 2003, que é pela presente incorporado a título de referência na íntegra. Outros poliésteres preferidos incluem, porém não são limitados a, PEN e copolímeros de PET/PEN.

5 Uma resina de poliéster de base aquosa apropriada é descrita na patente US no. 4.977.191 (Salsman), incorporada aqui a título de referência. Mais especificamente, a patente US no. 4.977.191 descreve uma resina de poliéster de base aquosa, compreendendo um produto de reação de 20-50% em
10 peso de polímero de tereftalato, 10-40% em peso de pelo menos um glicol e 5-25% em peso de pelo menos um poliol ~~bxial~~alquilado.

 Outro polímero de base aquosa apropriado é uma composição de resina de poliéster de base aquosa sulfonada
15 como descrito na patente US no. 5.281.630 (Salsman), aqui incorporado a título de referência. Especificamente, a patente US no. 5.281.630 descreve uma suspensão aquosa de uma resina de poliéster dispersável em água ou solúvel em água sulfonada compreendendo um produto de reação de 20-50% em
20 peso de polímero de tereftalato, 10-40% em peso de pelo menos um glicol e 5-25% em peso de pelo menos um poliol oxialquilado para produzir uma resina de pré-polímero tendo funcionalidade de hidróxi alquila onde a resina de pré-polímero é adicionalmente reagida com aproximadamente 0,10 mol a a-
25 proximadamente 0,50 mol de ácido dicarboxílico alfa, beta-etilenicamente insaturado por 100 g de resina de pré-polímero e uma resina desse modo produzida, terminada por um resíduo de um ácido dicarboxílico alfa, beta-etilenicamente

insaturado, é reagida com aproximadamente 0,5 mol a aproximadamente 1,5 mol de um sulfito por mol de resíduo de ácido dicarboxílico alfa, beta-etilenicamente insaturado para produzir uma resina terminada sulfonada.

5 Ainda outro polímero de base aquosa apropriado é o revestimento descrito na patente US no. 5.726.277 (Salsman), incorporada aqui a título de referência. Especificamente, a patente US no. 5.726.277 descreve composições de revestimen-
10 to compreendendo um produto de reação de pelo menos 50% em peso de polímero de tereftalato de refugo e uma mistura de glicóis incluindo um poliol oxialquilado na presença de um catalisador de glicólise onde o produto de reação é adicionalmente reagido com um ácido orgânico difuncional e onde a razão em peso de ácido para glicóis está na faixa de 6:1 a
15 1:2.

 Embora os exemplos acima sejam fornecidos como composições de revestimento de polímero de base aquosa preferidas, outros polímeros de base aquosa são apropriados para uso nos produtos e métodos aqui descritos. Somente como
20 exemplo, e não pretendendo ser limitador, composições de base aquosa apropriadas adicionais são descritas na patente US no. 4.104.222 (Date e outros), incorporada aqui a título de referência. A patente US no. 4.104.222 descreve uma dispersão de uma resina de poliéster linear obtida pela mistura de
25 uma resina de poliéster linear com um agente tensoativo do tipo de adição de óxido de etileno/álcool mais elevado, fusão da mistura e dispersão do fundido resultante despejando o mesmo em uma solução aquosa de um álcali sob agitação. Es-

pecificamente, essa dispersão é obtida pela mistura de uma resina de poliéster linear com um agente tensoativo do tipo de adição de óxido de etileno/álcool mais elevado, fusão da mistura, e dispersão do fundido resultante despejando o mesmo em uma solução aquosa de um alcanol amina sob agitação em uma temperatura de 70-95°C, a referida alcanol amina sendo selecionada do grupo que consiste em monoetanol amina, dietanol amina, trietanol amina, monometil etanol amina, monoetil etanol amina, dietil etanol amina, propanol amina, butanol amina, pentanol amina, N-fenil etanol amina, e um alcanol amina de glicerina, a referida alcanol amina estando presente em uma solução aquosa em uma quantidade de 0,2 a 5 por cento em peso, o referido agente tensoativo do tipo de adição de óxido de etileno/álcool mais elevado sendo um produto de adição de óxido de etileno de um álcool mais elevado tendo um grupo alquila de pelo menos 8 átomos de carbono, um fenol substituído por alquila ou um monoacilato de sorbitano e onde o referido agente tensoativo tem um valor HLB de pelo menos 12.

De modo semelhante, por exemplo, a patente US no. 4.528.321 (Allen) revela uma dispersão em um líquido imiscível em água de partículas de polímero solúveis em água ou intumescíveis em água e que foi feita por polimerização de fase inversa no líquido imiscível em água e que inclui um composto não iônico selecionado de monoéteres de alquilenoglicol C₄₋₁₂, seus alcenoatos C₁₋₄, monoéteres de polialquilenoglicol C₆₋₁₂ e seus alcenoatos C₁₋₄.

Camadas de barreira de gás adicionais podem com-

preender adicionalmente um ou mais de acetato de etileno vinila (EVA), polietileno com baixa densidade linear (LLDPE), polietileno 2,6- e 2,5-naftalato (PEN), polietileno tereftalato glicol (PETG), poli (tereftalato de ciclo hexileno dimetileno), ácido poliláctico (PLA), policarbonato, ácido poliglicólico (PGA), poli hidróxi amino éteres, polietileno iminas, resinas de epóxi, uretanos, acrilatos, poliestireno, cicloolefina, poli-4-metilpenteno-1, poli(metacrilato de metila), acrilonitrila, cloreto de polivinila, cloreto de polivinilidina (PVDC), acrilonitrila de estireno, acrilonitrila-butadieno-estireno, poliacetal, tereftalato de polibutileno, ionômeros poliméricos como sulfonatos de PET, polisulfona, politetra-fluoroetileno, politetrametileno 1,2-dióxi benzoato, poliuretano, e copolímeros de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno, e copolímeros e/ou misturas de um ou mais dos acima.

Em uma modalidade, o revestimento resistente à barreira de gás pode compreender ácido poliglicólico (PGA). Esse material pode ser depositado no substrato de artigo como uma camada de revestimento de base. Em algumas modalidades, uma dispersão ou solução aquosa de PGA é depositada no substrato de artigo para formar uma camada de revestimento.

Em modalidades, o revestimento resistente à barreira de gás pode ser aplicado como uma solução de polímero solúvel em água, uma dispersão de polímero baseada em água, ou uma emulsão aquosa do polímero.

Uma pessoa com conhecimentos comuns na técnica também entenderá que certos materiais de barreira de gás co-

mo descrito aqui também podem ser utilizados como materiais de revestimento resistentes à água, ou em combinação com tais materiais.

b. Materiais de revestimento resistentes à água

5 Certos materiais de revestimento são preferivelmente aplicados como parte de uma demão ou camada superior que provê resistência química aperfeiçoada como a água quente, vapor, material cáustico ou ácido, em comparação com uma ou mais camadas ou material de substrato de artigo em-
10 baixo da demão superior. Em certas modalidades, essas camadas ou demãos superiores são poliésteres de base aquosa ou de base não aquosa, acrílicos, copolímeros de ácido acrílico como EAA, polímeros ou copolímeros de poliolefinas como polipropileno ou polietileno, e misturas dos mesmos que são
15 opcionalmente parcial ou totalmente reticulados. Um poliéster de base aquosa preferido é tereftalato de polietileno; entretanto outros poliésteres também podem ser utilizados.

Camadas de revestimento resistentes à água são particularmente úteis em serem aplicadas a um substrato de
20 artigo compreendendo um material ou uma camada de um material que degrada na presença de água. Polímero ou copolímeros de álcool de vinil como PVOH e EVOH tendem a degradar quando expostos à água. Desse modo, a exposição à água degrada o desempenho de uma camada de barreira de gás compreendendo
25 polímero ou copolímeros de álcool de vinil, ou outros materiais de barreira de gás sensíveis à água. Além disso, alguns aditivos e outros materiais de barreira como materiais de barreira de proteção contra UV também podem ser sensíveis

à exposição à água.

Em algumas modalidades, a reticulação entre materiais em uma camada externa aumentará substancialmente as propriedades resistentes à água de camadas internas e o substrato de artigo. Em algumas modalidades, o grau de reticulação pode ser ajustado por densidade e grau de reticulação.

i. Materiais de revestimento resistentes à água, poliméricos

Em algumas modalidades, o artigo de substrato que pode compreender uma superfície não revestida ou uma superfície revestida com uma ou mais camadas, pode ser adicionalmente revestida com um material de revestimento resistente à água. Em modalidades preferidas, um material empregado em uma camada de revestimento resistente à água é um polímero ou copolímero acrílico. Em algumas modalidades, o polímero ou copolímero acrílico compreende um ou mais de um polímero ou copolímero de ácido acrílico, um polímero ou copolímero de ácido metacrílico, ou os ésteres de alquila de polímeros ou copolímeros de ácido metacrílico ou ácido acrílico. Em algumas modalidades, o copolímero de ácido acrílico compreende copolímero de ácido acrílico etileno (EAA). EAA é produzido pela copolimerização de pressão elevada de etileno e ácido acrílico. Em modalidades, EAA é um copolímero compreendendo de aproximadamente 75 a aproximadamente 95% em peso de etileno e aproximadamente 5 a aproximadamente 25 % em peso de ácido acrílico. A copolimerização resulta em grupos carboxila volumosos ao longo da estrutura e cadeia lateral

do copolímero. Esses grupos de carboxila são livres para formar ligações e interagir com substratos polares como água. Além disso, ligações de hidrogênio dos grupos de carboxila podem resultar em tenacidade aumentada da camada de barreira. Materiais de EAA também podem aumentar a claridade, baixo ponto de fusão e ponto de amolecimento do copolímero.

Os sais de polímero ou copolímeros de ácido acrílico, como um sal de amônio de EAA, permitem a formação de dispersões aquosas de ácido acrílico que permitem facilidade de aplicação em processos de revestimento por imersão, pulverização e fluxo como descrito aqui. Entretanto, algumas modalidades de uma composição compreendendo polímeros ou copolímeros de acrilato também podem ser aplicadas como emulsões e soluções.

Os exemplos comercialmente disponíveis de dispersão aquosa de EAA incluem PRIMACOR disponível junto a DOW PLASTICS, como dispersões aquosas tendo 25% de teor de sólidos e obtidas da copolimerização de 80% em peso de etileno e 20% em peso de ácido acrílico. Michem® Prime 4983, Prime 4990R, Prime 4422R e Prime 48525R, são disponíveis da Michelman como dispersões aquosas de EAA com teor de sólidos variando de aproximadamente 20% a aproximadamente 40%. Em algumas modalidades, EAA pode ser aplicado como uma emulsão de cera ou à base de água. Em algumas modalidades, dispersões ou emulsões de EAA têm baixo teor de VOC e são genericamente menores do que aproximadamente 0,25% em peso de VOCs. Entretanto, algumas dispersões ou emulsões de EAA são

substancialmente ou totalmente isentas de VOCs.

Em algumas modalidades, polímeros ou copolímeros de poliolefina podem ser utilizados como um material de revestimento resistente à água. Por exemplo, um artigo compre-
5 endendo uma camada de barreira de gás compreendendo um polímero ou copolímero de álcool de vinil pode ser adicionalmente revestido com um polímero ou copolímero de poliolefina como polipropileno como uma camada de revestimento resistente à água. Em algumas modalidades, misturas de poliolefinas
10 e polímeros e copolímeros acrílicos podem ser utilizadas como um material de revestimento resistente à água. Por exemplo, polipropileno (PP) e EAA podem ser utilizados como uma camada de revestimento resistente à água. Misturas de EAA e PP podem compreender aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30,
15 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 76, 80, 85, 90 e 95% em peso de EAA com base no peso total de PP e EAA na camada de revestimento resistente à água.

Uma ou mais camadas de polímeros ou copolímeros de poliolefina, como polietileno ou propileno, podem ser revestidas em uma camada de revestimento seca compreendendo um
20 polímero ou copolímero de álcool de vinila, como EVOH ou PVOH, para reduzir a sensibilidade à água e diminuir a taxa de transmissão de vapor d'água do substrato de artigo. Em algumas modalidades, camadas de barreira de gás compreendendo
25 do um polímero ou copolímero de álcool de vinil, como EVOH, e um termoplástico do tipo fenóxi, como PHAE, podem ser cobertos com sobrecamadas com camadas de polímero ou copolímeros de poliolefina como polietileno, polipropileno, ou com-

binações dos mesmos. Em algumas modalidades, camadas de barreira de gás compreendendo um polímero ou copolímero de álcool de vinil, como EVOH, e um termoplástico do tipo fenóxi, como PHAE, podem ser cobertos com sobrecamadas com uma camada compreendendo EAA.

Em outras modalidades, a camada de barreira compreendendo um polímero ou copolímero de álcool de vinil, como EVOH, também pode compreender um aditivo adicional que reduz a sensibilidade do polímero ou copolímero de álcool de vinil à água, e/ou aumenta a resistência à água da camada de barreira. Por exemplo, uma camada de barreira de gás compreendendo EVOH pode substancialmente aumentar a resistência à água da camada pela adição de um Termoplástico do tipo fenóxi, como PHAE. Em algumas dessas modalidades onde EVOH é misturado com poli hidróxi amino éteres, uma camada de revestimento resistente à água superior, adicional, pode ser utilizada para diminuir ainda mais a sensibilidade de uma camada subjacente à água e diminuir a taxa de transmissão de água do material de substrato de artigo. Em qualquer um dos exemplos acima, EVOH pode ser substituído com PVOH, ou misturas de EVOH/PVOH.

ii. Ceras

Em algumas modalidades, uma camada de revestimento resistente à água compreende uma cera. Em algumas modalidades, a cera é uma cera natural como carnaúba ou parafina. Em outras modalidades, a cera é uma cera sintética como polietileno, polipropileno e ceras Fischer-Tropsch. Dispersões de cera podem ser ceras micronizadas dispersas em água. Disper-

sões de solvente são compostas de cera combinada com solventes. Em algumas modalidades, o tamanho de partícula de uma dispersão de cera é tipicamente maior do que um micron (1 μ). Entretanto, o tamanho de partícula de algumas dispersões
5 pode variar de acordo com a camada de revestimento desejado e/ou material de cera.

Em uma modalidade preferida, uma camada de revestimento resistente à água compreende carnaúba. Cera de carnaúba é uma cera natural derivada das frondes de uma palmeira
10 ra brasileira (*Copernicia cerifera*). Devido à sua fonte, carnaúba oferece o benefício de estar em conformidade com a FDA. Além disso, emulsões de carnaúba e de mistura de carnaúba oferecem vantagens de desempenho onde são necessários deslizamento, resistência à mancha e resistência a bloqueio
15 adicionais.

Algumas carnaúbas são disponíveis como emulsões de elevado teor de sólidos e podem ser aplicadas em substratos de artigo como descrito aqui. Algumas emulsões podem compreender de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 por cento
20 de sólidos.

Em outras modalidades, uma camada de revestimento resistente à água compreende parafinas. Em algumas modalidades, parafinas são ceras com baixo peso molecular com pontos de fusão variando de 48°C a 74°C. Podem ser altamente refinadas, ter baixo teor de óleo e são hidrocarbonetos de cadeia reta. Em modalidades preferidas, uma camada de revestimento resistente à água compreendendo parafinas fornece antibloqueio, deslizamento, resistência à água ou resistência
25

à transmissão de vapor de umidade. Algumas modalidades de camadas de revestimento resistentes à água podem compreender misturas de carnaúba e parafinas. Em modalidades adicionais, uma camada de revestimento resistente à água pode compreender misturas de poliolefinas e ceras. Algumas modalidades de materiais de revestimento resistentes à água podem compreender misturas de ceras naturais e/ou ceras sintéticas. Por exemplo, misturas de cera de carnaúba e parafinas podem ser utilizadas nas camadas de revestimento resistentes à água de algumas modalidades.

Emulsões de cera à base de água são comercialmente disponíveis da Michelson. Em modalidades preferidas, a emulsão de cera carregada de água tem um baixo teor de VOC. Os exemplos de emulsões de cera de carnaúba à base de água com baixo teor de VOC são Michem Lube 156 e Michem Lube 160. Os exemplos de uma mistura à base de água de carnaúba e parafinas com baixo teor de VOC incluem Michem Lube 180 e Michem Lube 182. Um exemplo de um material de cera/poliolefina misturado para uma camada de revestimento resistente à água é Michem Lube 110 que contém polietileno e parafinas.

c. Materiais de espumação

Em algumas modalidades, um material de espuma pode ser utilizado em um substrato (artigo de base ou pré-forma) ou em uma camada de revestimento. Como utilizado aqui, o termo "material de espuma" é um termo amplo e é utilizado de acordo com seu significado comum e pode incluir, sem limitação, um agente de espumação, uma mistura de agente de espumação e um aglutinante ou material transportador, um materi-

al celular expansível, e/ou um material tendo espaços vazios. Os termos "material de espuma" e "material expansível" são utilizados de modo intercambiável aqui. Materiais de espuma preferidos podem apresentar uma ou mais características físicas que melhoram as características térmica e/ou estrutural de artigos (por exemplo, recipientes), e podem permitir que as modalidades preferidas sejam capazes de resistir a tensões físicas e processamento tipicamente experimentadas por recipientes. Em uma modalidade, o material de espuma provê suporte estrutural para o recipiente. Em outra modalidade, o material de espuma forma uma camada de proteção que pode reduzir dano ao recipiente durante processamento. Por exemplo, o material de espuma pode fornecer resistência à abrasão que pode reduzir dano ao recipiente durante transporte. Em uma modalidade, uma camada de proteção de espuma pode aumentar a resistência a impacto ou choque do recipiente e desse modo evitar ou reduzir quebra do recipiente. Além disso, em outra modalidade espuma pode fornecer uma superfície de agarrar confortável e/ou aumentar a estética ou atrativo do recipiente.

Em uma modalidade, material de espuma compreende um agente de espumação ou sopro e um material transportador. Em uma modalidade preferida, o agente de espumação compreende estruturas expansíveis (por exemplo, microesferas) que podem ser expandidas e cooperar com o material transportador para produzir espuma. Por exemplo, o agente de espumação pode ser microesferas termoplásticos, como microesferas EXPANCEL® vendidas pela Akzo Nobel. Em uma modalidade, mi-

croesferas podem ser esferas ocas, de termoplástico, compreendendo invólucros termoplásticos que encapsulam gás. Preferivelmente, quando as microesferas são aquecidas, o invólucro termoplástico amolece e o gás aumenta sua pressão causando a expansão das microesferas de uma posição inicial para uma posição expandida. As microesferas expandidas e pelo menos uma porção do material transportador podem formar a porção de espuma dos artigos descritos aqui. O material de espuma pode formar uma camada que compreende um único material (por exemplo, uma mistura genericamente homogênea do agente de espumação e material transportador), uma mistura ou combinação de materiais, uma matriz formada de dois ou mais materiais, duas ou mais camadas, ou uma pluralidade de microcamadas (lamelas) preferivelmente incluindo pelo menos dois materiais diferentes. Alternativamente, as microesferas podem ser qualquer outro material controlavelmente expansível apropriado. Por exemplo, as microesferas podem ser estruturas compreendendo materiais que podem produzir gás dentro ou das estruturas. Em uma modalidade, as microesferas são estruturas ocas contendo produtos químicos que produzem ou contêm gás onde um aumento em pressão de gás faz com que as estruturas expandam e/ou rompam. Em outra modalidade, as microesferas são estruturas feitas de e/ou contendo um ou mais materiais que decompõem ou reagem para produzir gás desse modo expandindo e/ou rompendo as microesferas. Opcionalmente, a microesfera pode ser genericamente estruturas sólidas. Opcionalmente, as microesferas podem ser invólucros cheios de sólidos, líquidos, e/ou gases. As microesferas po-

dem ter qualquer configuração e formato apropriado para formar espuma. Por exemplo, as microesferas podem ser genericamente esféricas. Opcionalmente, as microesferas podem ser esferóides oblíquos ou alongados. Opcionalmente, as microesferas podem compreender qualquer gás ou misturas de gases apropriadas para expandir as microesferas. Em uma modalidade, o gás pode compreender um gás inerte, como nitrogênio. Em uma modalidade, o gás é genericamente não inflamável. Entretanto, em certas modalidades gás não inerte e/ou gás inflamável pode encher os invólucros das microesferas. Em algumas modalidades, o material de espuma pode compreender agentes de sopro ou espumação como são conhecidos na arte. Adicionalmente, o material de espuma pode ser na maior parte ou inteiramente de agente de espumação.

Embora algumas modalidades preferidas contenham microesferas que genericamente não quebram ou se rompem, outras modalidades compreendem microesferas que podem quebrar, romper, fraturar, e/ou similares. Opcionalmente, uma porção das microesferas pode quebrar enquanto a porção restante das microesferas não quebra. Em algumas modalidades até aproximadamente 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% em peso de microesferas, e faixas abrangendo essas quantidades, quebram. Em uma modalidade, por exemplo, uma porção substancial das microesferas pode romper e/ou fraturar quando são expandidas. Adicionalmente, várias misturas e combinações de microesferas podem ser utilizadas para formar material de espuma.

As microesferas podem ser formadas de qualquer ma-

terial apropriado para causar expansão. Em uma modalidade, as microesferas podem ter um invólucro compreendendo um polímero, resina, termoplástico, termorrígido, ou similar como descrito aqui. O invólucro de microesfera pode compreender

5 um único material ou uma mistura de dois mais materiais diferentes. Por exemplo, as microesferas podem ter um invólucro externo compreendendo acetato de etileno vinila ("EVA"), tereftalato de polietileno ("PET"), poliamidas (por exemplo, Náilon 6 e Náilon 66) polietileno tereftalato glicol (PETG),

10 PEN, copolímeros de PET, e combinações dos mesmos. Em uma modalidade um copolímero de PET compreende comonômero de CHDM em um nível entre o que é comumente denominado PETG e PET. Em outra modalidade, comonômeros como DEG e IPA são adicionados a PET para formar invólucros de microesfera. A

15 combinação apropriada de tipo de material, tamanho, e gás interno pode ser selecionada para obter a expansão desejada das microesferas. Em uma modalidade, as microesferas compreendem invólucros formados de um material de temperatura elevada (por exemplo, PETG ou material similar) que é capaz de

20 expandir quando submetido a temperaturas elevadas, preferivelmente sem fazer com que as microesferas se rompam. Se as microesferas tiverem um invólucro feito de material de temperatura baixa (por exemplo, como EVA), as microesferas podem quebrar quando submetidas a temperaturas elevadas que

25 são apropriadas para processar certos materiais transportadores (por exemplo, PET ou polipropileno tendo um elevado ponto de fusão). Em algumas circunstâncias, por exemplo, microesferas EXPANCEL® podem quebrar quando processadas em

temperaturas relativamente elevadas. Vantajosamente, microesferas de temperatura média ou elevada podem ser utilizadas com um material transportador tendo um ponto de fusão relativamente elevado para produzir material de espuma controla-
5 velmente expansível sem quebrar as microesferas. Por exemplo, microesferas podem compreender um material de temperatura média (por exemplo, PETG) ou um material de temperatura elevada (Por exemplo, acrilonitrila) e podem ser apropriados para aplicações em temperatura relativamente elevada. Desse
10 modo, um agente de sopro para espumar polímeros pode ser selecionado com base nas temperaturas de processamento empregadas.

O material de espuma pode ser uma matriz compreendendo um material transportador, preferivelmente um material
15 que pode ser misturado com um agente de sopro (por exemplo, microesferas) para formar um material expansível. O material transportador pode ser um material termoplástico, termorrígido, ou polimérico, como ácido acrílico etileno ("EAA"), acetato de etileno vinil ("EVA"), polietileno com baixa densidade linear ("LLDPE"), polietileno tereftalato glicol
20 (PETG), poli(hidróxi amino éteres) ("PHA"), PET, polietileno, polipropileno, poliestireno ("PS"), polpa (por exemplo, polpa de fibras de papel ou madeira, ou polpa misturada com um ou mais polímeros), misturas dos mesmos, e similares. Entretanto, outros materiais apropriados para transportar o
25 agente de espumação podem ser utilizados para obter uma ou mais das características térmica, estrutural, óptica desejadas e/ou outras características da espuma. Em algumas moda-

lidades, o material transportador tem propriedades (por exemplo, elevado índice de fusão) para expansão mais fácil e rápida das microesferas, desse modo reduzindo tempo de ciclo dessa maneira resultando em produção aumentada.

5 Em outra modalidade agentes de espumação podem ser adicionados aos materiais de revestimento para espumar a camada de revestimento. Em uma modalidade adicional um produto de reação de um agente de espumação é utilizado. Agentes de espumação úteis incluem, porém não são limitados a azobis-
 10 formamida, azobisisobutironitrila, diazoaminobenzeno, N,N-dimetil-N,N-dinitroso tereftalamida, N,N-dinitrosopentametileno-tetramina, benzenosulfonil-hidrazida, benzeno-1,3-disulfonil hidrazida, difenilsulfon-3-3, hidrazida de disulfonila, 4,4'-oxibis benzeno hidrazila de sulfonila,
 15 nila, semicarbizida de sulfonila p-tolueno, azodicarboxilato de bário, nitrila de butilamina, nitroureias, triidrazino triazina, fenil-metil-uretano, p-sulfon hidrazida, peróxidos, bicarbonato de amônio e bicarbonato de sódio. Como atualmente considerado, agentes de espumação comercialmente
 20 disponíveis incluem, porém não são limitados a, EXPANCEL®, CELOGEN®, HYDROCEROL®, MIKROFINE®, CEL-SPAN®, e PLASTRON® FOAM. Agentes de espumação e camadas espumadas são descritas em maior detalhe abaixo.

25 O agente de espumação está preferivelmente presente no material de revestimento em uma quantidade de aproximadamente 1 até aproximadamente 20 por cento em peso, mais preferivelmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por cento em peso e, mais preferivelmente, de aproximadamen-

te 1 a aproximadamente 5 por cento em peso, com base no peso da camada de revestimento (isto é, solventes são excluídos). Tecnologias de espumação mais novas conhecidas por aqueles versados na arte utilizando gás comprimido poderiam ser também utilizadas como um meio alternativo para gerar espuma no lugar de agentes de sopro convencionais listados acima.

Em modalidades preferidas, o material formável pode compreender dois ou mais componentes incluindo uma pluralidade de componentes cada um tendo diferentes janelas de processamento e/ou propriedades físicas. Os componentes podem ser combinados de tal modo que o material formável tenha uma ou mais características desejadas. A proporção de componentes pode ser variada para produzir uma janela de processamento e/ou propriedades físicas desejadas. Por exemplo, o primeiro material pode ter uma janela de processamento que é similar a ou diferente da janela de processamento do segundo material. A janela de processamento pode ser baseada, por exemplo, em pressão, temperatura, viscosidade ou similar. Desse modo, componentes do material formável podem ser misturados para obter uma faixa desejada, por exemplo, de pressão ou temperatura para moldar o material.

Em uma modalidade, a combinação de um primeiro material e um segundo material pode resultar em um material tendo uma janela de processamento que é mais desejável do que a janela de processamento do segundo material. Por exemplo, o primeiro material pode ser apropriado para processamento através de uma ampla faixa de temperaturas, e o segundo material pode ser apropriado para processamento através

de uma ampla faixa de temperaturas. Um material tendo uma porção formada do primeiro material e outra porção formada do segundo material pode ser apropriado para processamento através de uma faixa de temperaturas que é mais ampla do que

5 a faixa estreita de temperaturas de processamento do segundo material. Em uma modalidade, a janela de processamento de um material de multicomponentes é similar à janela de processamento do primeiro material. Em uma modalidade, o material formável compreende uma folha ou tubo de multicamadas com-

10 prendendo uma camada que compreende PET e uma camada que compreende polipropileno. O material formado tanto de PET como de polipropileno pode ser processado (por exemplo, extrudado) em uma ampla faixa de temperaturas similar à faixa de temperaturas de processamento apropriada para PET. A ja-

15 nela de processamento pode ser para um ou mais parâmetros, como pressão, temperatura, viscosidade e/ou similares.

Opcionalmente, a quantidade de cada componente do material pode ser variada para obter a janela de processamento desejada. Opcionalmente, os materiais podem ser combi-

20 nados para produzir um material formável apropriado para processamento em uma faixa desejada de pressão, temperatura, viscosidade e/ou similares. Por exemplo, a proporção do material tendo uma janela de processamento mais desejável pode ser aumentada e a proporção de material tendo uma janela de

25 processamento menos indesejável pode ser diminuída para resultar em um material tendo uma janela de processamento que é muito similar a ou é substancialmente igual à janela de processamento do primeiro material. Evidentemente, se a ja-

nela de processamento mais desejada estiver entre uma primeira janela de processamento de um primeiro material e a segunda janela de processamento de um segundo material, a proporção do primeiro e do segundo material pode ser escolhida para obter uma janela de processamento desejada do material formável.

Opcionalmente, uma pluralidade de materiais tendo cada um janelas de processamento similares ou diferentes pode ser combinada para obter uma janela de processamento desejada para o material resultante.

Em uma modalidade, as características reológicas de um material formável podem ser alteradas variando um ou mais de seus componentes tendo características reológicas diferentes. Por exemplo, um substrato (por exemplo, PP) pode ter uma resistência à fusão elevada e é sensível à extrusão. PP pode ser combinado com outro material, como PET que tem uma baixa resistência à fusão tornando o mesmo difícil de extrudar, para formar um material apropriado para processos de extrusão. Por exemplo, uma camada de PP ou outro material forte pode suportar uma camada de PET durante co-extrusão (por exemplo, co-extrusão horizontal ou vertical). Desse modo, material formável formado de PET e polipropileno pode ser processado, por exemplo, extrudado, em uma faixa de temperaturas genericamente apropriada para PP e não genericamente apropriada para PET.

Em algumas modalidades, a composição do material formável pode ser selecionada para afetar uma ou mais propriedades dos artigos. Por exemplo, as propriedades térmi-

cas, propriedades estruturais, propriedades de barreira, propriedades ópticas, propriedades de reologia, propriedades de sabor favorável e/ou outras propriedades ou características reveladas aqui podem ser obtidas pelo uso de materiais formáveis descritos aqui.

d. Materiais de adesão

Em algumas modalidades, certos materiais de adesão podem ser adicionados a uma ou mais camadas de um substrato de artigo. Em outras modalidades, uma ou mais camadas compreendem um material de adesão. Desse modo, como descrito aqui, modalidades podem incluir camadas de barreira compreendendo materiais de adesão. Em outras modalidades, camadas de ligação podem compreender materiais de adesão.

Em algumas modalidades preferidas, uma camada de poliolefina é utilizada como uma camada de adesão e/ou uma camada de barreira. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas podem compreender uma composição de poliolefina modificada. Em modalidades, um homopolímero ou copolímero de etileno ou propileno é utilizado como material para uma camada de adesão. Em uma modalidade polipropileno ou outros polímeros podem ser enxertados ou modificados com grupos polares incluindo, porém não limitados a anidrido maléico, metacrilato de glicidila, metacrilato de acrílica e/ou compostos similares para melhorar a adesão. Em modalidades preferidas, homopolímero de polipropileno modificado por anidrido maléico ou copolímero de polipropileno modificado por anidrido maléico também podem ser utilizados. Como utilizado aqui, "PPMA" é um acrônimo tanto para homopolímero como copolímero

de polipropileno modificado por anidrido maléico. Como utilizado aqui, "PEMA" é um acrônimo tanto para homopolímero como copolímero de polietileno modificado por anidrido maléico. Esses materiais podem ser intermisturados com outros
5 materiais de revestimento resistentes à água e de barreira de gás para auxiliar na adesão dessas camadas entre si ou o material de substrato de artigo. Alternativamente, os materiais podem ser aplicados como camadas de ligação que aderem o substrato ou camadas de revestimento a outra camada de re-
10 vestimento.

Em algumas modalidades, misturas de polipropileno e PPMA são utilizadas. Em algumas modalidades, PPMA é aproximadamente 20 a aproximadamente 80% em peso com base no peso total de polipropileno e PPMA.

15 Em outras modalidades polipropileno se refere também a polipropileno clarificado. Como utilizado aqui, o termo "polipropileno clarificado" é um termo amplo e é utilizado de acordo com seu significado comum e pode incluir, sem limitação, um polipropileno que inclui inibidores de nuclea-
20 ção e/ou aditivos de clarificação. Polipropileno clarificado é um material genericamente transparente em comparação com o homopolímero ou copolímero de bloco de polipropileno. A inclusão de inibidores de nucleação pode ajudar a evitar e/ou reduzir cristalinidade ou efeitos de cristalinidade, que
25 contribui para nebulosidade de polipropileno, dentro do polipropileno ou outro material ao qual são adicionados. Alguns clarificadores funcionam não tanto pela redução de cristalinidade total como pela redução do tamanho dos domí-

nios cristalinos e/ou indução da formação de inúmeros domínios pequenos ao contrário de tamanhos de domínio maiores que podem ser formados na ausência de um clarificador. Polipropileno clarificado pode ser adquirido de várias fontes
5 como Dow Chemical Co. Alternativamente, inibidores de nucleação podem ser adicionados a polipropileno ou outros materiais. Uma fonte adequada de aditivos inibidores de nucleação é Schulman.

Em algumas modalidades, Termoplásticos do tipo fenóxi podem ser utilizados juntamente com outras camadas, que
10 essas sejam camadas de ligação ou camadas de barreira. Por exemplo, um PHAE pode ser adicionado a uma ou mais camadas para aumentar a adesão entre o material de substrato de artigo e/ou outras camadas de barreira. Outras resinas de epóxi
15 xi funcionalizada de hidroxila também podem ser utilizadas como materiais de barreira de gás e/ou materiais de adesão.

Em algumas modalidades, um material de adesão é polietileno imina (PEI) que pode ser utilizado em uma ou mais camadas de revestimento. Esses polímeros têm inúmeros
20 grupos de amina primária, secundária ou terciária disponíveis, que são eficazes em aumentar a adesão de camadas de barreira. Em algumas modalidades, PEI é um polímero altamente ramificado com aproximadamente 25% de grupos de amina primária, 50% de grupos de amina secundária e 25% de grupos
25 de amina terciária.

Um PEI pode promover adesão, dispersar cargas e pigmentos, e aumentar características de umedecimento. Em algumas modalidades, um PEI pode expurgar adicionalmente ó-

xidos de carbono, nitrogênio, enxofre, aldeídos voláteis, cloro, bromo e haletos orgânicos. Em algumas modalidades, PEIs podem estar presentes em uma emulsão ou dispersão aquosa. Em algumas modalidades, o peso molecular de PEIs é de aproximadamente 5.000 - 1.000.000. Em algumas modalidades, a adição de polietileno amina a uma camada de revestimento de barreira de gás ou uma camada de revestimento resistente à água resulta em uma diminuição na taxa de transmissão de CO₂ através das camadas de barreira e substrato de artigo. Em algumas modalidades, PEI compreende um copolímero de etileno imina como o copolímero de acrilamida e etileno imina. Em algumas modalidades, um ou mais PEI pode ser utilizado em quantidade menor do que aproximadamente 10% em peso com base no peso total da camada. Em algumas modalidades, o PEI é aproximadamente 10 a aproximadamente 20% em peso. Em outras modalidades, o PEI é aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% em peso.

Em modalidades preferidas, PEI pode ser misturado juntamente com um polímero ou copolímero de álcool de vinil antes do revestimento. Por exemplo, PEI pode ser misturado com EVOH e/ou PVOH antes de ser aplicado como uma camada revestida no substrato do artigo. As misturas dos componentes podem ser obtidas, em algumas modalidades, por injeção de PEI líquido em um extrusor contendo EVOH, ou colocando o PEI líquido e EVOH na tremonha de alimentação antes da mistura pelo parafuso do extrusor. Em outras modalidades, PEI pode ser misturado com um ou mais outros materiais de revestimento de barreira de gás ou resistentes à água incluindo Termo-

plásticos do tipo fenóxi como PHAE.

Em algumas modalidades, um ou mais sais de zircônio podem ser também utilizados como um intensificador de adesão para uma ou mais camadas revestidas no substrato de artigo. Em algumas modalidades, um sal de zircônio é um ou mais de um titanato ou um zirconato. Titanatos e zirconatos podem ser utilizados como promotores de adesão. Em algumas modalidades, organozirconatos podem ser utilizados como promotores de adesão. Em algumas modalidades, um ou mais selecionados entre zircônio coordenado, neoalcóxi zirconato, propionato de zircônio, zircoaluminatos, acetil acetato de zircônio, e metacrilato de zircônio podem ser utilizados como um promotor de adesão. Em algumas modalidades o sal de zircônio é dissolvido em um solvente. Os exemplos de sais de zircônio podem incluir: sais de zircônio halogenados como oxiclureto de zircônio, clureto de hidróxi zircônio, tetracloreto de zircônio, e brometo de zircônio; sais de zircônio de ácido mineral como sulfato de zircônio, sulfato de zircônio básico, e nitrato de zircônio; sais de zircônio de ácido orgânico como formato de zircônio, acetato de zircônio, propionato de zircônio, caprilato de zircônio, e estearato de zircônio; sais de complexo de zircônio como carbonato de amônio zircônio, sulfato de sódio zircônio, acetato de amônio zircônio, oxalato de sódio zircônio, citrato de sódio zircônio, citrato de amônio zircônio; etc. Em algumas modalidades, os sais de zircônio podem atuar como agente de reticulação para um grupo de ligação de hidrogênio (como um grupo hidroxila). Além disso, o sal de zircônio pode melhorar tam-

bém a resistência à água de uma resina de ligação de hidrogênio alta como copolímero ou copolímero de álcool de vinil como PVOH e EVOH, ou um termoplástico do tipo fenóxi como poli hidróxi amino éteres, e combinações dos mesmos. Em algumas dessas modalidades, um ou mais compostos de sal de zircônio é aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 por cento em peso, com base no peso total da camada à qual o sal de zircônio é adicionado. Em outras modalidades, um ou mais composto de sal de zircônio é aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3% em peso. Em outras modalidades, um ou mais composto de sal de zircônio é aproximadamente 5 a aproximadamente 15% em peso. Em algumas modalidades, o peso do agente de adesão é menor do que 10% em peso. Em algumas modalidades, o peso pode exceder 30% em peso, incluindo aproximadamente 50% em peso. Sais de zircônio ou dispersões de sais de zircônio podem ser adicionados às soluções, dispersão ou emulsões dos outros materiais de barreira.

Em algumas modalidades, um ou mais aldeídos orgânicos podem ser utilizados como um intensificador de adesão para uma ou mais camadas de revestimento. Os exemplos de aldeídos orgânicos apropriados incluem formaldeído, acetaldeído, benzaldeído, aldeídos polimerizáveis e propionaldeído, porém não é limitado aos mesmos. Em algumas modalidades, o aldeído orgânico está presente na solução na qual o artigo é revestido por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma ou mais camadas. Em outras modalidades, o aldeído orgânico é adicionado à camada de revestimento após a camada de revestimento ser aplicada ao substrato de artigo. Em modalidades,

o aldeído orgânico é aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 por cento em peso, com base no peso total da camada à qual é adicionado. Em algumas modalidades, o aldeído orgânico é aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por cento. Em 5 modalidades adicionais, o aldeído orgânico é aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por cento em peso. Em outras modalidades, o aldeído orgânico é menos de aproximadamente 10% em peso.

3. Aditivos de camadas de revestimento

10 Uma ou mais camadas de revestimento também podem compreender aditivos, como materiais de barreira de nanopartículas, expurgadores de oxigênio, absorvedores de UV, substâncias corantes, corantes, pigmentos, aditivos resistentes à abrasão, cargas e similares.

15 Uma vantagem de métodos preferidos aqui revelados é sua flexibilidade que permite o uso de múltiplos aditivos funcionais em várias combinações e/ou em uma ou mais camadas. Aditivos conhecidos por aqueles com conhecimentos comuns na técnica em relação a sua capacidade de fornecer barreiras CO₂, barreiras O₂, proteção UV, resistência a desgaste, resistência a vermelhidão, resistência a impacto, e/ou 20 resistência química, aumentadas, estão entre aqueles que podem ser utilizados. Para aditivos listados aqui, as percentagens fornecidas são percentagem em peso dos materiais na 25 solução de revestimento exclusivo de solvente, às vezes mencionados como os "sólidos" embora nem todos os materiais não solventes sejam sólidos.

Aditivos preferidos podem ser preparados por méto-

dos conhecidos por aqueles versados na arte. Por exemplo, os aditivos podem ser misturados diretamente com um material específico, eles podem ser dissolvidos/dispersos separadamente e então adicionados a um material específico, ou podem
5 ser combinados com um material específico para adição do solvente que forma a solução/dispersão de material. Além disso, em algumas modalidades, aditivos preferidos podem ser utilizados individualmente ou como uma única camada ou como parte de uma única camada.

10 Em modalidades preferidas, as propriedades de barreira de uma camada podem ser aumentadas pelo uso de aditivos. Aditivos estão preferivelmente presentes em uma quantidade até aproximadamente 40% do material, também incluindo até aproximadamente 30%, 20%, 10%, 5%, 2% e 1% em peso do
15 material. Em outras modalidades, aditivos estão preferivelmente presentes em uma quantidade menor ou igual a 1% em peso, faixas preferidas de materiais incluem, porém não são limitadas a, aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1%, aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,1%, e aproximada-
20 mente 0,1% a aproximadamente 1% em peso. Em algumas modalidades, aditivos são preferivelmente estáveis em condições aquosas.

Derivados de resorcinol (m-diidróxi benzeno) podem ser utilizados em combinação com vários materiais preferidos
25 como misturas ou como aditivos ou monômeros na formação do material. Quanto mais elevado o teor de resorcinol maiores as propriedades de barreira do material. Por exemplo, éter de diglicidila resorcinol pode ser utilizado em PHAE e hi-

dróxi etil éter resorcinol pode ser utilizado em PET e outros poliésteres e Materiais de Barreira de Copoliéster.

Outro tipo de aditivo que pode ser utilizado são "nanopartículas" ou "material em nanopartículas". Para conveniência o termo nanopartículas será utilizado aqui para se referir tanto a nanopartículas como a material em nanopartículas. Essas nanopartículas são partículas minúsculas, de tamanho micra ou sub-micra (diâmetro) de materiais incluindo materiais inorgânicos como argila, cerâmica, zeólitos, elementos, metais e compostos de metal como alumínio, óxido de alumínio, óxido de ferro, e sílica, que aumentam as propriedades de barreira de um material normalmente pela criação de uma trajetória mais tortuosa para migrar moléculas de gás, por exemplo, oxigênio ou dióxido de carbono, para tomar à medida que permeiam um material. Em modalidades preferidas material em nanopartículas está presente em quantidades que variam de 0,05 a 1% em peso, incluindo 0,1%, 0,5% em peso e faixas abrangendo essas quantidades.

Um tipo preferido de material em nanopartículas é um produto à base de argila microparticular disponível junto a Southern Clay Products. Uma linha preferida de produtos disponível da Southern Clay Products são nanopartículas Cloisite®. Em uma modalidade preferida nanopartículas compreendem montmorilonita modificada com um sal de amônio quaternário. Em outras modalidades nanopartículas compreendem montmorilonita modificada com um sal de amônio ternário. Em outras modalidades nanopartículas compreendem montmorilonita natural. Em modalidades adicionais, nanopartículas compreen-

dem organoargilas como descrito na patente US no. 5.780.376, cuja revelação integral é pela presente incorporada a título de referência e faz parte da revelação desse pedido. Outros produtos à base de argila microparticulada orgânica e inorgânica, apropriados, também podem ser utilizados. Produtos tanto artificiais como naturais são também apropriados.

Outro tipo de material em nanopartículas preferido compreende um material compósito de um metal. Por exemplo, um compósito apropriado é uma dispersão à base de água de óxido de alumínio em forma em nanopartículas disponível junto à BYK Chemie (Alemanha). Acredita-se que esse tipo de material nanoparticulada possa fornecer uma ou mais das seguintes vantagens: resistência aumentada à abrasão, resistência aumentada a arranhão, T_g aumentado e estabilidade térmica.

Outro tipo de material em nanopartículas preferido compreende um compósito de silicato-polímero. Em modalidades preferidas o silicato compreende montmorilonita. Materiais em nanopartículas de silicato-polímero apropriados são disponíveis junto a Nanocor and RTP Company. Outros materiais de nanopartículas preferidos incluem sílica defumada, como Cab-O-Sil.

Em modalidades preferidas, as propriedades de proteção UV do material podem ser aumentadas pela adição de diferentes aditivos. Em uma modalidade preferida, o material de proteção UV utilizado provê proteção UV até aproximadamente 350 nm ou mais baixo, incluindo aproximadamente 370 nm ou mais baixo e aproximadamente 400 nm ou mais baixo. O material de proteção UV pode ser utilizado como um aditivo com

camadas que fornecem funcionalidade adicional ou aplicado separadamente de outros materiais funcionais ou aditivos em uma ou mais camadas. Preferivelmente aditivos que fornecem proteção UV aumentada estão presentes no material de aproximadamente 0,05 a 20% em peso, porém também incluindo aproximadamente 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 10%, e 15% em peso, e faixas abrangendo essas quantidades. Preferivelmente o material de proteção UV é adicionado em uma forma que é compatível com os outros materiais. Por exemplo, um material de proteção UV preferido é Milliken UV390A ClearShield®. UV390A é um líquido oleoso para o qual mistura é auxiliada primeiramente misturando o líquido com água, preferivelmente em partes aproximadamente iguais por volume. Essa mistura é então adicionada à solução de material, por exemplo, BLOX® 599-29, e agitada. A solução resultante contém aproximadamente UV390A a 10% e provê proteção UV até 390 nm quando aplicado a uma pré-forma de PET. Como anteriormente descrito, em outra modalidade a solução de UV390A é aplicada como uma única camada. Em outras modalidades, um material de proteção UV preferido compreende um polímero enxertado ou modificado com um absorvedor UV que é adicionado como um concentrado. Outros materiais de proteção UV preferidos incluem, porém não são limitados a benzotriazóis, fenotiazinas e azafenotiazinas. Materiais de proteção UV podem ser adicionados durante o processo de fase de fusão antes do uso, por exemplo, antes da extrusão de moldagem por injeção, ou paletização, ou adicionado diretamente a um material de revestimento que tem a forma de uma solução ou dispersão. Materiais de prote-

ção UV apropriados incluem aqueles disponíveis junto a Milliken, Ciba e Clariant.

Propriedades de expurgar dióxido de carbono (CO_2) podem ser adicionadas a um ou mais materiais e/ou camadas.

5 Em uma modalidade preferida tais propriedades são obtidas pela inclusão de um ou mais expurgadores, como uma amina ativa reage com CO_2 para formar um sal de barreira de gás elevado. Esse sal então atua como uma barreira de CO_2 passiva. A amina ativa pode ser um aditivo ou pode ser uma ou
10 mais frações no material de resina de uma ou mais camadas. Materiais expurgadores de dióxido de carbono apropriados diferentes de aminas também podem ser utilizados.

Propriedades de expurgar oxigênio (O_2) podem ser adicionadas a materiais preferidos pela inclusão de um ou
15 mais expurgadores de O_2 como antroquinona e outros conhecidos na arte. Em outra modalidade, um expurgador de O_2 apropriado é expurgador de O_2 AMOSORB® disponível junto à BP Amoco Corporation e ColorMatrix Corporation que é revelado na patente US no. 6.083.585 de Cahill e outros, cuja revelação
20 é aqui incorporada na íntegra. Em uma modalidade, propriedades de expurgar O_2 são adicionadas a materiais do tipo fenóxi preferidos, ou outros materiais, pela inclusão de expurgadores de O_2 no material do tipo fenóxi, com diferentes mecanismos de ativação. Expurgadores de O_2 preferidos podem
25 atuar espontaneamente, gradualmente ou com ação retardada, por exemplo não atuando até ser iniciado por um desencadeador específico. Em algumas modalidades os expurgadores de O_2 são ativados através da exposição a UV ou água (por exemplo,

presente no conteúdo do recipiente), ou uma combinação de ambos. O expurgador de O₂, quando presente, está preferivelmente presente em uma quantidade de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por cento em peso, mais preferivelmente em uma quantidade de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 por cento em peso, e mais preferivelmente, em uma quantidade de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por cento em peso, com base no peso total da camada de revestimento.

Os materiais de certas modalidades podem ser reticulados para aumentar a estabilidade térmica para várias aplicações, por exemplo, aplicações de enchimento a quente. Em uma modalidade, camadas internas podem compreender materiais de reticulação baixa enquanto camadas externas podem compreender materiais de reticulação alta ou outras combinações apropriadas. Por exemplo, um revestimento interno em uma superfície PET pode utilizar material não reticulado ou reticulado baixo, como o BLOX® 588-29, e a camada externa pode utilizar outro material, como EXP 12468-4B da ICI, capaz de reticulação de modo a fornecer maior adesão à camada subjacente, como uma camada de PP ou PET. Aditivos apropriados capazes de reticulação podem ser adicionados a uma ou mais camadas. Reticuladores apropriados podem ser escolhidos dependendo da química e funcionalidade da resina ou material ao qual os mesmos são adicionados. Por exemplo, reticuladores de amina podem ser úteis para reticular resinas compreendendo grupos de epóxido. Preferivelmente aditivos de reticulação, se presentes, estão presentes em uma quantidade de aproximadamente 1% a 10% em peso da solução/dispersão de re-

vestimento, preferivelmente aproximadamente 1% a 5%, mais preferivelmente aproximadamente 0,01% a 0,1% em peso, também incluindo 2%, 3%, 4%, 6%, 7%, 8% e 9% em peso. Opcionalmente, um epóxi termoplástico (TPE) pode ser utilizado com um
5 ou mais agentes de reticulação. Em algumas modalidades, agentes (por exemplo negro de fumo) também podem ser revestidos sobre ou incorporados em um material de camada, incluindo material de TPE. O material de TPE pode fazer parte dos artigos aqui revelados. Considera-se que negro de fumo ou
10 aditivos similares possa ser empregado em outros polímeros para aumentar as propriedades de material.

Os materiais de certas modalidades podem compreender opcionalmente um intensificador de cura. Como aqui utilizado, o termo "intensificador de cura" é um termo amplo e
15 é utilizado em seu significado comum e inclui, sem limitação catalisador de reticulação química, intensificador térmico e similares. Como utilizado aqui, o termo "intensificador térmico" é um termo amplo e é utilizado em seu significado comum e inclui, sem limitação, materiais que, quando incluídos
20 em uma camada de polímero, aumentam a taxa na qual aquela camada de polímero absorve energia térmica e/ou aumenta em temperatura em comparação com uma camada sem o intensificador térmico. Intensificadores térmicos preferidos incluem, porém não são limitados a, metais de transição, compostos de
25 metal de transição, aditivos de absorção de radiação (por exemplo, negro de fumo). Uma quantidade eficaz de intensificadores térmicos pode ser utilizada para aumentar o processo de cura. Metais de transição apropriados incluem, porém não

são limitados a, cobalto, ródio e cobre. Compostos de metal de transição apropriados incluem, porém não são limitados a carboxilatos de metal. Carboxilatos preferidos incluem, porém não são limitados a, neodecanoato, octoato e acetato.

- 5 Intensificadores térmicos podem ser utilizados individualmente ou em combinação com um ou mais outros intensificadores térmicos.

O intensificador térmico pode ser adicionado a um material e pode aumentar significativamente a temperatura do material que pode ser obtida durante um processo de cura da-
10 do, em comparação com o material sem o intensificador térmico. Por exemplo, em algumas modalidades, o intensificador térmico (por exemplo, negro de fumo) pode ser adicionado a um polímero de modo que a taxa de aquecimento ou temperatura
15 final do polímero submetido a um processo de aquecimento ou cura (por exemplo, radiação IR) seja significativamente maior do que o polímero sem o intensificador térmico quando submetido ao mesmo processo ou processo similar. A taxa de aquecimento aumentada do polímero causada pelo intensifica-
20 dor térmico pode aumentar a taxa de cura ou secagem e portanto aumentar taxas de produção porque menos tempo é necessário para o processo.

Em algumas modalidades, o intensificador térmico está presente em uma quantidade de aproximadamente 5 a 800
25 ppm, preferivelmente aproximadamente 20 a aproximadamente 150 ppm, preferivelmente aproximadamente 50 a 125 ppm, preferivelmente aproximadamente 75 a 100 ppm, também incluindo aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150, 175,

200, 300, 400, 500, 600 e 700 ppm e faixas abrangendo essas quantidades. A quantidade de intensificador térmico pode ser calculada com base no peso de camada que compreende o intensificador térmico ou o peso total de todas as camadas compreendendo o artigo.

Em algumas modalidades, um intensificador térmico preferido compreende negro de fumo. Em uma modalidade, negro de fumo pode ser aplicado como um componente de um material de revestimento para aumentar a cura do material de revestimento. Quando utilizado como um componente de um material de revestimento, negro de fumo é adicionado a um ou mais dos materiais de revestimento antes, durante e/ou após aplicação do material de revestimento (por exemplo, impregnado, revestido, etc.) ao artigo. Preferivelmente, negro de fumo é adicionado ao material de revestimento e agitado para assegurar mistura vigorosa. O intensificador térmico pode compreender materiais adicionais para obter as propriedades desejadas de material do artigo. Em outra modalidade onde negro de fumo é utilizado em um processo de moldagem por injeção, o negro de fumo pode ser adicionado à mistura de polímero no processo de fase de fusão.

Em algumas modalidades, o polímero inclui aproximadamente 5 a 800 ppm, preferivelmente aproximadamente 20 a aproximadamente 150 ppm, preferivelmente aproximadamente 50 a 125 ppm, preferivelmente aproximadamente 75 a 100 ppm, também incluindo aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 ppm de intensificador térmico e faixas abrangendo essas quantidades.

Em uma modalidade adicional, o material de revestimento é curado utilizando radiação, como aquecimento infravermelho (IR). Em modalidades preferidas, o aquecimento IR provê um revestimento mais eficaz do que cura utilizando outros métodos. Outros intensificadores térmicos e de cura e métodos de utilizar os mesmos são revelados no pedido de patente US no. de série 10/983.150, depositado em 5 de novembro de 2004, intitulado "Catalyzed Process for forming coated articles", cuja revelação é pela presente incorporada a título de referência na íntegra.

Em algumas modalidades a adição de agentes anti-espuma/bolha é desejável. Em algumas modalidades utilizando soluções ou dispersão as soluções ou dispersões formam espuma e/ou bolhas que podem interferir nos processos preferidos. Um modo para evitar essa interferência, é adicionar agentes anti-espuma/bolha à solução/dispersão. Agentes anti-espuma apropriados incluem, porém não são limitados a, tensoativos não iônicos, materiais à base de óxido de alquileno, materiais à base de siloxano e tensoativos iônicos. Preferivelmente agentes anti-espuma, se presentes, estão presentes em uma quantidade de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,3% da solução/dispersão, preferivelmente aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,2%, porém também incluindo aproximadamente 0,02%, 0,03%, 0,04%, 0,05%, 0,06%, 0,07%, 0,08%, 0,09%, 0,1%, 0,25% e faixas abrangendo essas quantidades.

B. Descrição de artigos preferidos

Genericamente, artigos preferidos da presente invenção incluem pré-formas ou recipientes tendo uma ou mais camadas de revestimento. A camada ou camadas de revestimento fornece preferivelmente alguma funcionalidade como proteção de barreira, proteção UV, resistência a impacto, resistência a desgaste, resistência a vermelhidão, resistência química, propriedades antimicrobianas, e similares. As camadas podem ser aplicadas como múltiplas camadas, cada camada tendo uma ou mais características funcionais, ou como uma única camada contendo um ou mais componentes funcionais. As camadas são aplicadas sequencialmente com cada camada de revestimento sendo parcial ou totalmente seca/curada antes da aplicação da próxima camada de revestimento.

Como descrito aqui, artigos preferidos são formados utilizando aplicações de tratamento superficial. Em algumas modalidades, um artigo preferido é tratado com um ou mais selecionado entre tratamento por chama, tratamento corona, tratamento de ar ionizado, tratamento de ar de plasma e tratamento de arco de plasma. Em modalidades preferidas, um ou mais desses métodos de tratamento leva à aderência aumentada entre o substrato de artigo e uma camada disposta no substrato de artigo, ou entre as camadas dispostas nos artigos. Adicionalmente, em algumas modalidades, um ou mais tratamentos podem ser utilizados para produzir um acabamento desejado no artigo. Em algumas modalidades, um ou mais tratamentos podem ser utilizados para configurar as garrafas para receber sinais ou rótulos.

Um substrato preferido é uma pré-forma ou recipi-

ente de PET como descrito acima. Entretanto, outros materiais de substrato também podem ser utilizados. Outros materiais de substrato apropriados incluem, porém não são limitados a, poliésteres, ácido poliláctico, polipropileno, polietileno, policarbonato, poliamidas e acrílicos.

Em certas modalidades preferidas, o artigo acabado é formado de um processo que compreende duas ou mais camadas de revestimento aplicadas seqüencialmente sobre um artigo de base, que pode estar na forma de uma pré-forma, ou uma garrafa, ou qualquer outro tipo de recipiente. Como discutido aqui, um ou mais tratamentos superficiais podem ser aplicados antes ou entre demãos. O artigo de base pode ser fabricado de um material termoplástico que tem um desempenho menor de barreira de gás e desempenho de barreira de vapor d'água do que uma ou mais das camadas de revestimento a serem aplicadas subsequente, e pode compreender PET, porém em outras modalidades pode ser também PEN, PLA, PP, policarbonato ou outros materiais como descrito acima. Em outra modalidade a pré-forma de base ou artigo pode incorporar um expurgador de oxigênio, preferivelmente um que seja benigno ao fluxo de reciclagem subsequente após descartar o artigo acabado.

Por exemplo, em um artigo de múltiplas camadas, a camada interna é uma primeira demão ou camada de base tendo propriedades funcionais para adesão aumentada a PET (isto é, como uma camada de ligação para outras camadas de revestimento adicionais aplicadas sobre a camada de base), expurgação de O₂, resistência UV e barreira passiva e um ou mais

revestimentos externos fornecem barreira passiva e resistência a desgaste. Nas descrições da presente invenção com relação a camadas de revestimento, a interna é considerada como sendo mais próxima ao substrato e a externa é considerada
5 como mais próxima à superfície exterior do recipiente. Quaisquer camadas entre as camadas interna e externa são genericamente descritas como "intermediária" ou "média". Em outras modalidades, artigos de revestimentos múltiplos compreendem uma camada de revestimento interna compreendendo um
10 expurgador de O₂, uma camada de proteção UV ativa intermediária, seguida por uma camada externa do material parcial ou altamente reticulado. Em outra modalidade, pré-formas de revestimentos múltiplos compreendem uma camada de revestimento interna compreendendo um expurgador de O₂, uma camada de ex-
15 purgador de CO₂ intermediária, uma camada de proteção UV ativa intermediária, seguida por uma camada externa de material parcialmente ou altamente reticulado. Essas combinações fornecem um revestimento reticulado de dureza aumentada que é apropriado para bebidas carbonatadas como cerveja. Em ou-
20 tra modalidade útil para refrigerantes carbonatados, a camada de revestimento interna é uma camada de proteção UV seguida por uma camada externa de material reticulado. Embora as modalidades acima tenham sido descritas com relação a bebidas específicas, elas podem ser utilizadas para outras fi-
25 nalidades e outras configurações de camada podem ser utilizadas para as bebidas referenciadas.

Em uma modalidade, uma camada de revestimento aplicada sobre o artigo de base compreende, preferivelmente,

um material termoplástico que, quando aplicado em uma camada tendo uma baixa espessura em comparação com o substrato de base, transmite propriedades de barreira de gás e/ou aroma aperfeiçoadas através do artigo de base sozinho. Materiais apropriados a serem utilizados em uma camada de revestimento de barreira incluem epóxi termoplástico, PHAE, termoplásticos do tipo fenóxi, misturas incluindo termoplásticos do tipo fenóxi, EVOH, PVOH, MXD6, Náilon, nanopartículas ou nanocompósitos e misturas dos mesmos, PGA, PVDC, ou outros materiais revelados aqui. O material é preferivelmente aplicado na forma de uma emulsão, dispersão ou solução à base de água, porém também pode ser aplicado como uma emulsão, dispersão ou solução à base de solvente, preferivelmente apresentando VOCs baixos ou como uma fusão. Os materiais são preferivelmente aqueles aprovados pela FDA para contato direto com alimento, porém essa aprovação não é necessária. Aditivos para uma barreira ou qualquer outra camada de revestimento podem incluir absorvedores UV, agentes de coloração e promotores de adesão para aumentar a adesão do revestimento ao substrato ou outra camada que cobre. Adicionalmente, a aderência pode ser aumentada por um ou mais tratamentos superficiais como descrito aqui. Para obter propriedades desejadas, materiais apropriados podem ser parcialmente curados a calor e/ou reticulados em vários graus dependendo da aplicação. O material de camada de revestimento é preferivelmente aplicado por revestimento por imersão, pulverização ou por fluxo como descrito aqui, seguido por secagem e/ou cura conforme necessário, preferivelmente com IR ou

outro meio apropriado. Se o material de revestimento for aplicado na forma de uma solução, dispersão, ou similar, o substrato revestido é preferivelmente completamente seco antes da aplicação de qualquer camada de revestimento subsequente, caso haja alguma.

Em uma modalidade, a camada de revestimento superior ou mais externa, como a segunda demão em um processo de revestimento de duas camadas para um artigo de três ou mais camadas ou pré-forma ou a primeira camada de revestimento em um processo de revestimento de uma camada para fazer uma pré-forma ou recipiente tendo pelo menos duas camadas, preferivelmente compreende um material de revestimento resistente à água, que é um material termoplástico que transmite uma barreira a vapor d'água, apresenta repelência à água e/ou apresenta resistência química a água quente. Em modalidades preferidas, o material é de cura rápida e/ou estável a calor. Opcionalmente aditivos, como aqueles para aumentar lubricidade e resistência à abrasão sobre o artigo de base sozinho são também incluídos. Para obter propriedades desejadas, materiais apropriados podem ser parcialmente curados a calor e/ou reticulados em vários graus dependendo da aplicação. Além disso, uma ou mais camadas de base ou camada superior podem ser tratadas superficialmente.

Materiais apropriados para camadas de revestimento resistentes à água incluem copolímeros de etileno-ácido acrílico, poliolefinas, polietileno, misturas de polietileno/polipropileno/outras poliolefinas com EAA, polímero de uretano, polímero de epóxi e parafinas. Outros materiais

apropriados incluem aqueles revelados na patente US no. 6.429.240, que é pela presente incorporado a título de referência na íntegra. Entre poliolefinas, uma classe preferida é poliolefinas com baixo peso molecular, preferivelmente utilizando tecnologia de metaloceno que pode facilitar a moldagem de um material a propriedades desejadas como sabido na arte. Por exemplo, a tecnologia de metaloceno pode ser utilizada para ajustar o material para melhorar a manipulação, obter temperatura de fusão desejada ou outro comportamento de fusão, obter uma viscosidade desejada, obter uma distribuição de peso molecular ou peso molecular específico (por exemplo, Mw, Mn) e/ou melhorar a compatibilidade com outros polímeros. Um exemplo de materiais apropriados é a gama de polímeros LICOCENE fabricados pela Clariant. A gama inclui ceras de olefina como polietileno, polipropileno e ceras PE/PP disponíveis junto a Clariant sob os nomes comerciais LICOWAX, LICOLUB e LICOMONT. Mais informações estão disponíveis em www.clariant.com. Outros materiais incluem polímeros enxertados ou modificados, incluindo poliolefinas como polipropileno, onde o enxerto ou modificação inclui compostos polares como anidrido maléico, metacrilato de glicídila, metacrilato de acríla e/ou compostos similares. Tais polímeros enxertados ou modificados alteram as propriedades dos materiais e podem, por exemplo, permitir melhor adesão tanto a poliolefinas como polipropileno e/ou PET ou outros poliésteres. Os materiais são preferivelmente aqueles aprovados pela FDA para contato direto com alimento, porém essa aprovação não é necessária.

Em misturas de polietileno/EAA, em termos gerais, quanto mais elevado o teor de polietileno melhor a resistência à água resultante, porém quanto menor o teor de EAA pior a adesão. Trocas similares podem ocorrer com outras misturas compreendendo um ou mais dos materiais listados acima. Por conseguinte, a percentagem de cada componente em uma mistura é escolhida para maximizar quaisquer características que sejam consideradas mais importantes em uma dada aplicação e dados os outros materiais utilizados no artigo.

10 Em uma modalidade, uma pré-forma ou recipiente feito de um material de base apropriado, incluindo porém não limitado a PET ou PLA, é fornecido. A pré-forma compreende ainda uma camada de revestimento resistente à água de poliolefinas como polipropileno (PP), EAA, uma mistura de PP/EAA, 15 ou qualquer outro material de revestimento resistente à água. Em algumas modalidades, a pré-forma também compreende uma camada de um ou mais material de barreira de gás, como termoplástico do tipo fenóxi, como PHAE ou um epóxi termoplástico, ou um polímero ou copolímero de álcool de vinil, 20 como EVOH. Em algumas modalidades, misturas de termoplásticos do tipo fenóxi e polímeros ou copolímeros de álcool de vinil são utilizados. Em modalidades preferidas, uma camada de barreira de gás compreende misturas de EVOH e PHAE. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás é a demão 25 de base e a camada de revestimento resistente à água é uma camada de revestimento externa.

Em uma modalidade preferida, um substrato de artigo compreende uma superfície, uma camada de barreira de gás

disposta na superfície, e uma camada de revestimento resistente à água. Nessa modalidade, a combinação específica de materiais pode permitir a redução substancial de gás e transmissão de água através de uma ou mais camadas de barreira e superfície do substrato de artigo.

Em uma modalidade, a superfície do substrato de artigo compreende PET. Nessas modalidades, a camada de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinil. Em algumas modalidades, o polímero ou copolímero de álcool de vinil é EVOH. Em algumas modalidades, EVOH tem um teor de etileno de aproximadamente 75% em peso a aproximadamente 95% em peso. Em outras modalidades, EVOH tem um teor de etileno de aproximadamente 65% em peso a aproximadamente 85% em peso. Em outras modalidades, o polímero ou copolímero de álcool de vinil é PVOH. Em algumas dessas modalidades, um agente de adesão é adicionado à composição antes da aplicação ou antes da cura. Em algumas modalidades preferidas, uma camada de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinil como EVOH ou PVOH, ou misturas dos mesmos, e polietileno imina. No topo da camada de barreira de gás pode ser disposta outra camada de revestimento. Em algumas modalidades, a camada de revestimento é uma camada de revestimento resistente à água. Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero de poliolefina. Em alguns casos, a poliolefina é polietileno, polipropileno ou copolímeros do mesmo. Em outras modalidades, a camada de revestimento resistente à água superior compreende um polímero ou

copolímero acrílico como EAA. Adicionalmente algumas dessas modalidades compreendem uma ou mais camadas contendo polietileno imina. Em uma modalidade específica, uma camada interna compreende polietileno imina em excesso. Em alguns casos, onde CO₂ atinge a camada comprimindo polietileno imina em excesso, um sal é formado que ajuda adicionalmente nas propriedades de barreira de gás da camada compreendendo PEI bem como aquela do substrato de artigo geral.

Em outras modalidades, a camada de barreira de gás compreende uma mistura de polímeros ou copolímeros de álcool de vinil, como uma mistura de EVOH e PVOH. Em algumas modalidades, a mistura compreende aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 e 95% de EVOH, com base no peso total da mistura de EVOH e PVOH. Em algumas dessas modalidades, uma camada de revestimento resistente à água adicional é revestida na mesma. Nessas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero de poliolefina. Em alguns casos, o polímero ou copolímero de poliolefina é polietileno, polipropileno ou copolímeros do mesmo. Em outras modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende EAA.

Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende uma mistura de um polímero ou copolímero de álcool de vinil e termoplástico tipo Fenóxi como um poli hidróxi amino éter. Em algumas dessas modalidades, o polímero ou copolímero de álcool de vinil é PVOH. Em outras modalidades, o polímero ou copolímero de álcool de vinil é EVOH. Em

algumas modalidades, a mistura compreende aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 e aproximadamente 95% em peso de poli hidróxi amino éter. Uma camada de revestimento resistente à água pode ser
5 revestida como uma camada superior na camada de barreira de gás. Em algumas modalidades, a camada de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero de polioleфина. Em algumas modalidades, a polioleфина é polietileno, polipropileno ou copolímeros do mesmo. Em outras modalidades,
10 a camada de revestimento resistente á água compreende EAA.

Algumas modalidades compreendem misturas de EVOH e outros materiais reativos termoplásticos. Em algumas modalidades, EVOH pode ser misturado com um material termoplástico à base de epóxi como PHAE. Em outras modalidades, EVOH pode
15 ser misturado com um material polimérico de poliéster. Em outras modalidades, EVOH pode ser misturado com um termoplástico à base de poliéter que em alguns casos pode ser um poliuretano.

Alguns artigos podem compreender uma superfície,
20 onde a superfície compreende PLA. Em algumas dessas modalidades, os artigos compreendendo PLA podem ser biodegradáveis. Em algumas modalidades, uma ou mais camadas podem ser revestidas na superfície do substrato de artigo PLA. Em algumas modalidades, misturas de PP/PPMA são dispostas na superfície de PLA. Em algumas modalidades, uma camada de ligação
25 é disposta entre a superfície PLA e uma camada de barreira de gás e/ou camada de revestimento resistente à água. Em algumas modalidades, uma camada de revestimento resis-

te à água é disposta na camada de barreira de gás ou uma camada de ligação compreendendo poliolefina, polímero ou copolímero. Nessas modalidades, a camada de barreira de gás pode compreender um polímero ou copolímero de álcool de vinil. Em 5 outras modalidades, a camada de barreira de gás compreende um termoplástico do tipo fenóxi, como poli hidróxi amino éter. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás compreende uma mistura de polímero ou copolímero de álcool de vinil e um poli hidróxi amino éter. Misturas de polímero 10 ou copolímeros de álcool de vinila e poli hidróxi amino éteres podem compreender aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 e aproximadamente 95% em peso de um ou mais polímeros ou copolímeros de álcool de vinil, com base no peso total de um ou mais álcoois de vinil e um ou mais poli hidróxi amino éteres. Em mo- 15 dalidades, uma camada de barreira de gás compreende um poli hidróxi amino éter e um polietileno imina.

Em outras modalidades, onde o substrato é feito de PLA, uma camada compreendendo uma mistura de polipropileno e 20 PPMA pode ser revestida na superfície de substrato. Em outras modalidades, polietileno é revestido na superfície de PLA. Em algumas modalidades, onde o substrato é feito de um material termoplástico, como poliéster, que em alguns casos é PET, uma camada compreendendo mistura de polipropileno e 25 PPMA pode ser revestida na superfície de substrato. Em algumas modalidades, uma camada compreendendo uma mistura de polipropileno e PPMA pode ser revestida com um material de revestimento de barreira de gás compreendendo um ou mais polí-

meros ou copolímeros de álcool de vinil como EVOH e/ou PVOH. Em algumas modalidades, uma camada compreendendo EVOH e PVOH pode ser revestida com um material de revestimento resistente à água compreendendo um ou mais de EAA e PP.

5 Em algumas modalidades, quando o substrato de artigo é feito de um material termoplástico, como um poliéster, uma camada de barreira de gás compreendendo EVOH é aplicada para formar uma primeira camada de revestimento. Nessa camada se aplica outra camada de revestimento compre-
10 endendo uma poliolefina modificada, como PPMA ou PEMA para formar uma primeira camada de revestimento interna. No topo da camada de polímero ou copolímero de poliolefina modificado pode ser depositado um ou mais selecionado entre EAA, EVA, PP. Em algumas modalidades, a camada de topo compreende
15 um náilon. Todas as camadas acima mencionadas podem ser aplicadas como soluções aquosas, dispersões, ou emulsões por métodos de revestimento por imersão, pulverização ou fluxo como descrito aqui.

 Em algumas modalidades, o substrato de artigo é
20 feito de um material termoplástico. Em algumas modalidades, uma película de poliamida é disposta na superfície do substrato de artigo para formar uma primeira camada de revestimento de poliamida. Em uma modalidade, uma camada de barreira de gás compreendendo um polímero ou copolímero de álcool
25 de vinil é disposta na primeira camada de revestimento de poliamida. Em algumas dessas modalidades, uma camada de revestimento resistente à água adicional pode ser disposta na camada compreendendo o polímero ou copolímero de álcool de

vinil. Em outras modalidades, uma segunda camada de poliamida pode ser disposta na camada de barreira de gás compreendendo polímero ou copolímero de álcool de vinil. Adicionalmente, a segunda camada de poliamida pode compreender um polímero ou copolímero de poliolefina. Em algumas modalidades, a camada de barreira de gás, a camada de poliamida, ou a camada de revestimento resistente à água pode compreender adicionalmente polietileno imina em excesso. Em todas essas modalidades, as camadas podem ser aplicadas como soluções aquosas, dispersão, ou emulsões por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo como descrito aqui.

Em algumas modalidades, um substrato de artigo compreendendo um material de termoplástico é revestido com uma primeira camada de ligação, uma camada de barreira de gás, uma segunda camada de ligação, e uma camada de revestimento resistente à água. Nessas modalidades, a primeira e segunda camada de ligação podem compreender um de materiais adesivos como descrito aqui. Em algumas modalidades, as primeira e segunda camadas de ligação compreendendo PPMA e/ou misturas de PPMA/PP. Em algumas modalidades, uma camada resistente à água compreendendo uma cera pode ser disposta em uma ou mais camadas de ligação. Em algumas modalidades, a cera é uma cera natural semelhante à cera carnaúba ou parafinas. Em outras modalidades, a cera é uma cera sintética. Em algumas dessas modalidades, a camada de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinila. Em outras modalidades, a camada de barreira de gás compreende um material tipo fenóxi como PHAE. Em outras modalidades, a

camada de barreira de gás compreende uma mistura de PHAE e EVOH.

O revestimento é preferivelmente aplicado em uma forma líquida. O líquido pode ser uma solução, dispersão ou emulsão ou uma fusão. Em algumas modalidades, o líquido é água que forma uma solução, dispersão ou emulsão à base de água. Em uma modalidade, o material é aplicado como fusão. A fusão pode compreender um ou mais materiais como descrito acima e em outra parte aqui, e também pode compreender um ou mais aditivos, incluindo aditivos funcionais, como são descritos em outra parte aqui. A temperatura da fusão durante aplicação depende da temperatura de fusão de um ou mais componentes, e também pode depender de uma ou mais outras características como viscosidade, aditivos, modo de aplicação e similares. Deve-se também considerar a temperatura de fusão e T_g do substrato e materiais de revestimento subjacentes antes da seleção de uma temperatura de aplicação para o revestimento de fusão. Em uma modalidade, o material de fusão a calor é aquecido até aproximadamente 120 - 150°C e aplicado a uma pré-forma ou recipiente por revestimento por imersão ou fluxo, ou revestimento por pulverização, seguido por resfriamento até solidificar o revestimento. Uma vantagem do revestimento de fusão é que permite que um revestimento resistente ou repelente à água seja aplicado sem expor o substrato ou outra(s) camada(s) de revestimento à água. Um material preferido para revestimento por fluxo ou imersão de fusão a calor é poliéster de baixo peso molecular, como polipropileno.

Em outras modalidades, material resistente à água e/ou vapor d'água é aplicado na forma de uma fusão ou uma solução ou dispersão à base de solvente ou aquosa, preferivelmente apresentando baixos VOCs. Aditivos para uma camada de revestimento podem incluir lubrificantes à base de silício, ceras, parafinas, intensificadores térmicos, absorvedores de UV e promotores de adesão. A aplicação é preferivelmente efetuada por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo em uma pré-forma ou artigo como um recipiente, seguido por secagem e cura, preferivelmente com IR, outro meio de radiação, ar soprado ou outro meio apropriado. Em uma modalidade, a superfície externa do artigo é apropriada para impressão diretamente sobre a mesma com qualquer desenho gráfico desejado, como pelo uso de tintas e pigmentos incluindo aqueles para uso nas técnicas de embalagem de bebidas e alimentos.

Os recipientes resultantes podem ser apropriados para uso em processos de enchimento frio, enchimento quente e pasteurização. Em outra modalidade, onde propriedades de barreira de gás não são necessárias ou desejáveis para uma camada porém barreira de vapor d'água elevada é importante, uma camada de revestimento pode ser aplicada diretamente no artigo de base sem a necessidade de aplicar um revestimento de material de barreira de gás elevado.

Em uma modalidade relacionada, o revestimento final e secagem da pré-forma provêem resistência a desgaste à superfície da pré-forma e recipiente acabado em que a solução ou dispersão contém parafina ou cera diluída ou suspen-

sa, agente de deslizamento, polissilano ou polietileno com baixo peso molecular para reduzir o coeficiente de fricção do recipiente.

C. Adesão aumentada de materiais preferidos

5 Como descrito aqui, como uso de um pré-tratamento superficial antes do revestimento ou entre revestimentos, é possível obter excelente adesão entre certos materiais. Em algumas modalidades, um material não teria boa adesão a outro material exceto para um pré-tratamento superficial. O
10 tratamento superficial pode ser utilizado para aumentar a adesão entre a camada compreendendo materiais iguais ou diferentes.

Em algumas modalidade, a adesão entre uma camada que compreende uma ou mais poliolefinas e uma camada compre-
15 endendo um ou mais selecionados entre ácido poliláctico, polímero ou copolímeros de álcoois de vinil, ou poliésteres pode ser aumentada por um tratamento superficial como descrito aqui. Em certas dessas modalidades, um tratamento superficial aumenta a adesão de uma camada que compreende po-
20 lipropileno (com ou sem modificação ou enxerto de anidrido maléico ou outro composto) e uma camada compreendendo ácido poliláctico, polímeros ou copolímeros de álcoois de vinil (por exemplo, EVOH & PVOH), ou PET. Em outras modalidades, a adesão entre uma camada compreendendo ácido poliláctico e
25 polietileno (com ou sem modificação ou enxerto de anidrido maléico ou outro composto) pode ser aumentada por um tratamento superficial como descrito aqui.

Em outras modalidades, a adesão entre uma camada

compreendendo um ou mais polímeros ou copolímeros de álcoois de vinil (Por exemplo, EvOH) e acrilatos (por exemplo, EAA) ou poliolefinas (por exemplo, polipropileno) pode ser aumentada por um tratamento superficial como descrito aqui.

5 Os métodos descritos aqui não são limitados a nenhum método específico e incluem aumentar a adesão de camadas compreendendo todas e quaisquer combinações dos materiais individuais acima entre si e com outras resinas. Em algumas modalidades específicas, uma camada compreendendo
10 quaisquer dos materiais descritos pode ter adesão aumentada a uma ou mais camadas compreendendo resinas como termoplásticos do tipo fenóxi, resinas de epóxi termoplástico e outros termoplásticos.

Em um método preferido, um substrato, como uma
15 pré-forma ou garrafa, é tratado com plasma e/ou outro tratamento superficial, o substrato tratado é então revestido com uma primeira camada de material de revestimento para formar um substrato revestido. O revestimento pode ser feito por revestimento de fluxo, revestimento de imersão, revestimento
20 de pulverização, sobremoldagem (como por IOI ou índice), ou qualquer outro processo de revestimento apropriado. Em algumas circunstâncias, mais notadamente onde o revestimento é à base de solvente, o revestimento é preferivelmente curado e/ou seco. O substrato revestido é opcionalmente tratado com
25 plasma de ar e/ou plasma químico, e então revestido com uma camada adicional. O processo de tratamento, revestimento e opcionalmente cura/secagem pode ser repetido tão frequentemente quanto desejado para obter o número desejado e caráter

de camadas sobre o artigo. Em algumas modalidades, a etapa de tratamento não é executada entre cada etapa de revestimento.

O processo acima pode ser utilizado com relação a um processo de revestimento por imersão, pulverização ou fluxo onde o substrato compreende um material como PET, PP ou PLA, uma ou mais camadas de revestimento compreende um termoplástico do tipo fenóxi (por exemplo, PHAE ou resinas BLOX) ou EVOH, e camada(s) de demão superior opcional compreendem EAA, EAA com PPMA (polipropileno modificado ou enxertado com anidrido maléico) ou PEMA (polietileno modificado ou enxertado com anidrido maléico). Outros materiais incluindo aqueles mencionados em outro lugar na presente revelação, podem ser utilizados como substrato, revestimento ou materiais de revestimento superior de acordo com esse método.

O processo acima pode ser também utilizado com moldagem por injeção onde o substrato (primeira injeção camada interna) compreende PET, PP, PLA ou materiais termoplásticos do tipo fenóxi (incluindo PHAE e hidróxi-fenóxi éteres) e a camada sobremoldada compreende PET, PP, náilon, PE, PLA ou PPMA. Outros materiais, incluindo aqueles mencionados em outro lugar na presente revelação, podem ser utilizados na camada interna e/ou sobremoldada de acordo com esse método.

Em outra modalidade, um ou mais compostos são aplicados à superfície de uma camada ou substrato antes de revestimento para aumentar a aderência, por exemplo pela alteração da tensão superficial, polaridade e/ ou outras pro-

priedades superficiais que podem afetar a aderência. Por exemplo, um líquido compreendendo uma ou mais moléculas polares pode ser aplicado a uma pré-forma, recipiente ou outro artigo para revestimento por imersão, fluxo ou pulverização (com ou sem uso do aparelho específico descrito aqui). Em uma modalidade, o líquido compreende monômero, oligômero e ou polímero que corresponde ao polímero da camada ou substrato. Por exemplo, um substrato PLA pode ser revestido ou de outro modo exposto a um líquido que compreende ácido lático, oligômero de PLA e/ou polímero de PLA. O artigo pode ser então revestido com um material como EAA, poliolefina ou uma mistura dos mesmos.

D. Métodos e aparelho para preparação de artigos revestidos

Após escolha dos materiais de revestimento apropriados, a pré-forma é preferivelmente revestida em um modo que promove adesão entre os dois materiais. Embora a discussão que se segue seja em termos de pré-formas, essa discussão não deve ser considerada como de limitação, em que os métodos e aparelhos descritos podem ser aplicados ou adaptados a recipientes e outros artigos. Genericamente, a aderência entre os materiais de revestimento e o substrato de pré-forma aumenta à medida que a temperatura superficial da pré-forma aumenta. Portanto é preferível executar revestimento em uma pré-forma aquecida, embora materiais de revestimento preferidos adiram à pré-forma em temperatura ambiente.

Plásticos em geral, e pré-formas de PET especificamente, têm eletricidade estática que resulta nas pré-

formas atraírem poeira e ficarem sujas rapidamente. Em uma modalidade preferida as pré-formas são levadas diretamente da máquina de moldagem por injeção e revestidas, incluindo enquanto ainda estão quentes. Em outra modalidade, as pré-
5 formas são tiradas diretamente da máquina de moldagem por injeção e tratadas com um ou mais tratamentos superficiais como descrito aqui, seguido por revestimento. Pelo revestimento das pré-formas imediatamente após serem removidas da máquina de moldagem por injeção, não somente é evitado o
10 problema de poeira, acredita-se que as pré-formas quentes e/ou pré-formas tratadas superficialmente aumentam o processo de revestimento. Entretanto, os métodos também permitem revestimento de pré-formas que são armazenadas antes do revestimento. Por exemplo, as pré-formas podem ser armazenadas
15 e então tratadas superficialmente antes do revestimento. Acredita-se que tal método aumente a adesão entre a pré-forma e o material de revestimento. Preferivelmente, as pré-formas são substancialmente limpas, entretanto a limpeza não é necessária.

20 Antes de uma ou todas as etapas de revestimento e/ou após uma etapa de revestimento, secagem, cura e/ou resfriamento, o substrato de pré-forma pode ser submetido a um tratamento superficial, como chama, corona ou plasma. Tal tratamento pode ser feito para aumentar a energia superfíci-
25 al, limpar a superfície, depositar material, microgravar a superfície, reticular a superfície, modificar as propriedades mecânicas da superfície, modificar as propriedades químicas da superfície e/ou modificar a morfologia da superfí-

cie.

Em uma modalidade, um aparelho de tratamento, como um aparelho ou módulo de tratamento por plasma, é colocado no sistema de revestimento de modo que as pré-formas são transferidas através do aparelho de tratamento e tratadas como parte do processo de revestimento. Em uma modalidade, aparelho de um tratamento por plasma Dyn-A-Mite (por exemplo descarga brilhante) ou aparelho similar é utilizado para tratar a superfície utilizando um gás apropriado, incluindo porém não limitado a um ou mais entre oxigênio, hidrogênio, hidrocarboneto, material fluorado, fluorocarbono, gás nobre/inerte, gás contendo nitrogênio (por exemplo, N_2O , NH_3 , N_2), dióxido de carbono, óxido de silício, e outros materiais apropriados. Em uma modalidade preferida, o tratamento é executado para um substrato descoberto antes do revestimento e/ou entre camadas de revestimento.

1. Revestimento por imersão, pulverização ou fluxo

Em uma modalidade, os artigos a serem revestidos podem ser primeiramente expostos a um tratamento superficial que provê o efeito de modificação e/ou limpeza de superfície. Esse tratamento pode ser efetuado em linha como parte do aparelho de revestimento, incluindo tratar o substrato pela execução do tratamento imediatamente após as pré-formas serem levadas para dentro do sistema, como por uma roda estrelada a partir da alimentação interna. Em uma modalidade, a primeira camada de revestimento é aplicada à superfície tratada, e tem adesão aumentada à superfície da pré-forma ou substrato de recipiente como resultado da mesma. A adesão

aumentada pode ser a partir da redução ou ausência de partículas de sujeira ou graxa na superfície e/ou a partir da ativação da superfície do substrato resultando a partir do tratamento por plasma ou ar ionizado. Após a primeira camada
5 de revestimento ter sido aplicada e seca e/ou curada, a pré-forma revestida ou recipiente pode ser então exposto a um tratamento adicional do tipo igual ou diferente. Em uma modalidade, o tratamento adicional é por exposição do substrato revestido a um tratamento por plasma que provê o efeito
10 de aumentar a adesão da camada de revestimento seguinte a ser aplicada, como uma demão superior. Em outra modalidade, o tratamento por plasma pode ser aplicado somente nas camadas de revestimento e não no substrato. Ainda em outra modalidade, a camada de revestimento mais externa é submetida a
15 tratamento por plasma para criar propriedades desejadas na superfície externa acabada. Tais tratamentos podem ocorrer antes ou após moldagem por sopro ou outro processamento para formar um recipiente.

Em uma modalidade preferida é utilizado um sistema
20 automatizado. Um método preferido envolve a entrada da pré-forma no sistema, revestimento por imersão, pulverização ou fluxo da pré-forma, remoção opcional de material em excesso, secagem/cura, e ejeção do sistema. O sistema também pode incluir opcionalmente uma etapa de reciclagem. Em uma modali-
25 dade o aparelho é uma linha de processamento integrada única que contém duas ou mais unidades de revestimento por imersão, fluxo ou pulverização e duas ou mais unidades de cura/secagem que produzem uma pré-forma com múltiplos revesti-

mentos. Em outra modalidade, o sistema compreende um ou mais módulos de revestimento. Cada módulo de revestimento compreende uma linha de processamento independente com uma ou mais unidades de revestimento por imersão, fluxo ou pulverização e uma ou mais unidades de cura/secagem. O módulo de revestimento pode compreender opcionalmente uma unidade de tratamento superficial.

Dependendo da configuração do módulo, uma pré-forma pode receber um ou mais revestimento. Por exemplo, uma configuração pode compreender três módulos de revestimento onde a pré-forma é transferida de um módulo para o seguinte, em outra configuração, os mesmos três módulos podem estar no lugar porém a pré-forma é transferida do primeiro para o terceiro módulo pulando o segundo. Essa capacidade de mudança entre diferentes configurações de módulo permite flexibilidade. Em uma modalidade preferida adicional os sistemas modulares ou integrados podem ser conectados diretamente a uma máquina de moldagem por injeção e/ou uma máquina de moldagem a sopro de pré-forma. Em certas máquinas, a máquina de moldagem por injeção pode compreender também um módulo de tratamento superficial para tratar a pré-forma antes de um ou mais revestimentos. Em algumas modalidades, a máquina de moldagem por injeção prepara pré-formas.

O que se segue descreve uma modalidade preferida de um sistema de revestimento que é totalmente automatizado. Esse sistema é descrito em termos de materiais atualmente preferidos, porém é entendido por uma pessoa com conhecimentos comuns na arte que certos parâmetros variarão dependendo

dos materiais utilizados e da estrutura física específica da pré-forma de produto final desejado. Esse método é descrito em termos de produzir pré-formas de 24 gramas revestidas tendo aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75 grama total de material de revestimento depositado sobre as mesmas, incluindo aproximadamente 0,07, 0,09, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65 e 0,70 gramas. No método descrito abaixo, a dispersão/solução de revestimento está em uma temperatura e viscosidade apropriadas para depositar aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,20 grama de material de revestimento por camada de revestimento em uma pré-forma de 24 gramas, também incluindo, aproximadamente 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18, e 0,19 gramas por camada de revestimento em uma pré-forma de 24 gramas. Quantidades de depósito preferidas para artigos de tamanhos variáveis podem ser graduadas de acordo com o aumento ou diminuição na área superficial em comparação com uma pré-forma de 24 gramas. Por conseguinte, artigos diferentes de pré-formas de 24 gramas podem estar compreendidos fora das faixas mencionadas acima. Além disso, em algumas modalidades, pode ser desejado ter-se uma única camada ou quantidade de revestimento total em uma pré-forma de 24 gramas que está compreendida fora das faixas mencionadas acima.

Em algumas modalidades específicas, os métodos descritos aqui podem ser utilizados para fazer artigos revestidos compreendendo uma camada de barreira de gás e uma camada de revestimento resistente à água. Uma solução aquo-

sa, emulsão ou dispersão compreendendo uma composição de barreira de gás pode ser aplicada em um artigo. Em certas modalidades, isso ocorre antes ou após um tratamento superficial. Em algumas modalidades preferidas, a composição de barreira de gás compreende um ou mais de EVOH, PVOH, e poli hidróxi amino éteres. Em algumas modalidades específicas, a composição de barreira de gás compreende misturas de EVOH e um poli hidróxi amino éter. Em algumas dessas modalidades, a composição compreende aproximadamente 20 a aproximadamente 80% em peso de EVOH e aproximadamente 20 a aproximadamente 80% em peso de poli hidróxi amino éter, com base no peso total de EVOH e poli hidróxi amino éter. Adicionalmente, a composição de barreira de gás pode compreender polietileno imina que reduz ainda mais a transmissão de gás através da camada de barreira de gás. Após disposição da camada sobre o substrato de artigo, ela é seca para formar uma primeira camada de revestimento. Nessa camada pode ser depositada uma ou mais de uma camada de barreira de gás, uma camada resistente à água, ou uma camada de ligação. Em algumas modalidades, uma camada de ligação é aplicada ao substrato antes da aplicação da camada de barreira de gás ou aplicada ao topo da camada de barreira de gás. Uma camada de ligação pode compreender um ou mais de PPMA e PEMA é aplicado à camada de barreira de gás. PEMA e PPMA também podem ser adicionados diretamente à camada de barreira de gás antes da secagem.

Após as camadas internas terem parcial ou totalmente secados, uma ou mais de camada de revestimento resistente à água compreendendo um material de revestimento re-

sistente à água pode ser aplicada como uma solução, dispersão ou emulsão aquosa. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água é uma cera. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água é uma poliolefina como PE ou PP. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água é EAA. Em algumas modalidades, o material de revestimento resistente à água compreende misturas de EAA/PP onde a mistura compreende aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 e 95% em peso de EAA com base no peso total da mistura. A camada de revestimento resistente à água é deixada secar para formar uma camada de revestimento resistente à água.

Por exemplo, em algumas modalidades de métodos descritos aqui, uma pré-forma de 24 gramas tendo aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75 grama total de material de revestimento depositado na mesma, incluindo aproximadamente 0,07, 0,09, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65 e 0,70 grama. No método descrito abaixo, o revestimento por solução, dispersão ou emulsão aquosa está preferivelmente em uma temperatura e viscosidade apropriadas para depositar aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,20 grama de material de barreira de gás por camada de revestimento de barreira de gás em uma pré-forma de 24 gramas, também incluindo aproximadamente 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18 e 0,19 gramas por camada de revestimento em uma pré-forma de 24 gramas. Essa camada de revestimento de barreira de gás pode

compreender um ou mais de EVOH, PVOH, e um poli hidróxi amino éter. O material também pode incluir PEI. No método descrito abaixo, o revestimento por solução, dispersão ou emulsão aquosa está preferivelmente em uma temperatura e viscosidade apropriadas para depositar aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,20 grama de material de revestimento resistente à água por camada de revestimento resistente à água em uma pré-forma de 24 gramas, também incluindo aproximadamente 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18 e 0,19 grama por camada de revestimento em uma pré-forma de 24 gramas. Essa camada de revestimento resistente à água pode compreender uma ou mais de uma cera, uma poliolefina como polipropileno e EAA. Além disso, uma camada de ligação pode ser disposta entre a camada de revestimento de barreira e a camada de revestimento resistente à água. Preferivelmente, uma solução, dispersão ou emulsão aquosa pode ser utilizada para depositar aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15 grama de um material de adesão por camada de ligação em uma pré-forma de 24 gramas. Quantidades preferidas de depósito para artigos de tamanhos variáveis podem ser graduadas de acordo com o aumento ou diminuição em áreas superficiais em comparação com uma pré-forma de 24 gramas. Por conseguinte, artigos diferentes de pré-formas de 24 gramas podem estar compreendidos fora das faixas mencionadas acima. Além disso, em algumas modalidades, pode ser desejável ter uma única camada ou quantidade de revestimento total em uma pré-forma de 24 gramas que está compreendida fora das faixas mencionadas acima. Em qualquer um dos acima,

tratamentos superficiais podem ser aplicados à pré-forma antes, entre ou após os revestimentos.

O aparelho e métodos também podem ser utilizados para outras pré-formas e recipientes de tamanho similar, ou
5 podem ser adaptados para outros tamanhos de artigos como será evidente para aqueles versados na arte em vista da discussão que se segue. Materiais de revestimento atualmente preferidos incluem TPEs, preferivelmente resinas do tipo fenóxi, mais preferivelmente PHAEs, incluindo as resinas BLOX
10 mencionadas acima. Esses materiais e métodos são fornecidos somente como exemplo e não pretendem limitar de modo algum o âmbito da invenção.

a. Entrada no sistema

As pré-formas são primeiramente levadas para dentro do sistema. Uma vantagem de um método preferido é que
15 pré-formas comuns como aquelas normalmente utilizadas por aqueles versados na arte podem ser utilizadas. Por exemplo, pré-formas de monocamada de 24 gramas do tipo em uso comum para fabricar garrafas de 390 ml podem ser utilizadas sem
20 nenhuma alteração antes da entrada no sistema. Em uma modalidade o sistema é conectado diretamente a uma máquina de moldagem por injeção de pré-forma fornecendo pré-formas quentes para o sistema. Em outra modalidade pré-formas armazenadas são adicionadas ao sistema por métodos bem conhecidos
25 por aqueles versados na arte incluindo aqueles que carregam pré-formas em um aparelho para processamento adicional. Preferivelmente as pré-formas armazenadas são pré-aquecidas a aproximadamente 37,77°C até aproximadamente

54,44°C, incluindo aproximadamente 48,88°C, antes da entrada no sistema. As pré-formas armazenadas são preferivelmente limpas, embora a limpeza não seja necessária. Pré-formas de PET são preferidas, entretanto outros substratos de recipiente e pré-forma podem ser utilizados. Outros substratos de artigo apropriados incluem, porém não são limitados a, vários polímeros como poliésteres, poliolefinas, incluindo polipropileno e polietileno, policarbonato, poliamidas, incluindo náilons ou acrílicos.

10 b. Revestimento por imersão, pulverização ou fluxo

Após escolha de um material de revestimento apropriado, o mesmo pode ser preparado e utilizado para revestimento por imersão, pulverização ou fluxo. A preparação do material é essencialmente igual para revestimento por imersão, pulverização e fluxo. O material de revestimento compreende uma solução/dispersão feita de um ou mais solventes nos quais a resina do material de revestimento é dissolvida e/ou suspensão.

A temperatura da solução/dispersão de revestimento pode ter um efeito drástico sobre a viscosidade da solução/dispersão. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade diminui e vice-versa. Além disso, à medida que a viscosidade aumenta a taxa de depósito de material também aumenta. Portanto a temperatura pode ser utilizada como um mecanismo para controlar o depósito. Em uma modalidade utilizando revestimento por fluxo, a temperatura da solução/dispersão é mantida em uma faixa fria o suficiente para minimizar cura do material de revestimento porém quente o

suficiente para manter uma viscosidade apropriada. Em uma modalidade, a temperatura é aproximadamente 15,5°C - 26,66°C, incluindo aproximadamente 21,11°C. Em alguns casos, soluções/dispersões que podem ser demasiadamente viscosas para utilizar em revestimento por pulverização ou fluxo podem ser utilizadas em revestimento por imersão. Similarmente, como o material de revestimento pode passar menos tempo em uma temperatura elevada em revestimento por pulverização, temperaturas mais elevadas do que seriam recomendadas para revestimento por imersão ou fluxo devido a problemas de cura podem ser utilizadas no revestimento por pulverização. Em qualquer caso, uma solução ou dispersão pode ser utilizada em qualquer temperatura onde apresente propriedades apropriadas para a aplicação. Em modalidades preferidas, um sistema de controle de temperatura é utilizado para assegurar temperatura constante da solução/dispersão de revestimento durante o processo de aplicação. Em certas modalidades, à medida que a viscosidade aumenta, a adição de água pode diminuir a viscosidade da solução/dispersão. Outras modalidades também podem incluir um monitor de teor de água e/ou um monitor de viscosidade que provê um sinal quando a viscosidade está compreendida fora de uma faixa desejada e/ou que adiciona automaticamente água ou outro solvente para se obter viscosidade em uma faixa desejada.

Em uma modalidade preferida, a solução/dispersão está em uma temperatura e viscosidade apropriadas para depositar aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,2 grama por camada em uma pré-forma de 24 gramas, também incluindo apro-

ximadamente 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18 e 0,19 gramas por camada de revestimento em uma pré-forma de 24 gramas. Quantidades de depósito preferidas para artigos de tamanhos variáveis podem ser graduadas de acordo com o aumento ou redução em área superficial em comparação com uma pré-forma de 24 gramas. Por conseguinte, artigos diferentes de pré-formas de 24 gramas podem estar compreendidos fora das faixas mencionadas acima. Além disso, em algumas modalidades, pode ser desejável ter-se uma única camada em uma pré-forma de 24 gramas que está compreendida fora das faixas mencionadas acima.

Em uma modalidade, pré-formas revestidas produzidas de revestimento por imersão, pulverização ou fluxo são do tipo visto na figura 3. O revestimento 22 é disposto na porção de corpo 4 da pré-forma e não reveste a porção de gargalo 2. O interior da pré-forma revestida preferivelmente não é revestido. Em uma modalidade preferida, isto é realizado através do uso de um mecanismo de retenção que compreende um mecanismo de agarrar ou colar expansível que é inserido na pré-forma combinado com um alojamento que circunda o exterior da porção de gargalo da pré-forma. O colar expande desse modo retendo a pré-forma no lugar entre o colar e o alojamento. O alojamento cobre o exterior do gargalo incluindo a rosca, desse modo protegendo o interior da pré-forma bem como a porção de gargalo, do revestimento.

Em modalidades preferidas, pré-formas revestidas produzidas de revestimento por imersão, pulverização ou fluxo produzem um produto acabado substancialmente sem distin-

ção entre as camadas. Além disso, em procedimentos de revestimento por imersão e fluxo, verificou-se que a quantidade de material de revestimento depositada na pré-forma diminui levemente com cada camada sucessiva.

5 Em outras modalidades preferidas, um tratamento superficial como tratamento corona, por chama, ou plasma pode ser utilizado na pré-forma antes, entre ou após revestimentos.

i. Revestimento por imersão

10 Em uma modalidade preferida, o revestimento é aplicado através de um processo de revestimento por imersão. As pré-formas são mergulhadas em um tanque ou outro recipiente apropriado que contém o material de revestimento. A imersão das pré-formas no material de revestimento pode ser
15 feita manualmente pelo uso de um suporte de retenção ou similar, ou pode ser feito por um processo totalmente automatizado. Em uma modalidade preferida, as pré-formas estão girando enquanto são imersas no material de revestimento. A pré-forma gira preferivelmente em uma velocidade de aproxima-
20 madamente 30 - 80 RPM, mais preferivelmente aproximadamente 40 RPM, porém também incluindo 50, 60 e 70 RPM. Isso permite revestimento completo da pré-forma. Outras velocidades podem ser utilizadas, porém preferivelmente não tão elevadas de modo a causar perda de material de revestimento devido a
25 forças centrífugas.

 A pré-forma é preferivelmente mergulhada por um período de tempo suficiente para permitir cobertura completa da pré-forma. Genericamente, isso varia de aproximadamente

0,25 a aproximadamente 5 segundos embora tempos acima e abaixo dessa faixa sejam também incluídos. Sem desejar se limitar a nenhuma teoria, parece que tempo de permanência mais longo não fornece nenhuma vantagem adicionada de revestimento.

5 Ao determinar o tempo de imersão e portanto a velocidade, a turbidez do material de revestimento também deve ser considerada. Se a velocidade for demasiadamente elevada o material de revestimento pode se tornar semelhante à onda e salpico causando defeitos de revestimento. Outra conside-
10 ração é que muitas soluções ou dispersões de material de revestimento formam espuma e/ou bolhas que podem interferir no processo de revestimento. Para evitar essa interferência, a velocidade de imersão é preferivelmente escolhida para evitar agitação excessiva do material de revestimento. Se ne-
15 cessário agentes anti-espuma/bolha podem ser adicionados à solução/dispersão de revestimento.

ii. Revestimento por pulverização

Em uma modalidade preferida, o revestimento é aplicado através de um processo de revestimento por pulveri-
20 zação. As pré-formas são pulverizadas com um material de revestimento que está em conexão de fluido com um tanque ou outro recipiente apropriado que contém o material de revestimento. A pulverização das pré-formas com o material de revestimento pode ser feita manualmente com o uso de um supor-
25 te de retenção ou similar, ou pode ser feito por um processo totalmente automatizado. Em uma modalidade preferida, as pré-formas estão girando enquanto são pulverizadas com o material de revestimento. A pré-forma gira preferivelmente a

uma velocidade de aproximadamente 30 - 80 RPM, mais preferivelmente aproximadamente 40 RPM, porém também incluindo aproximadamente 50, 60 e 70 RPM. Preferivelmente, a pré-forma gira pelo menos aproximadamente 360° enquanto prossegue através da pulverização de revestimento. Isto permite revestimento completo da pré-forma. A pré-forma pode, entretanto, permanecer estacionária enquanto a pulverização é dirigida na pré-forma.

A pré-forma é preferivelmente pulverizada por um período de tempo suficiente para permitir cobertura completa da pré-forma. A quantidade de tempo necessária para pulverização depende de vários fatores, que podem incluir a taxa de pulverização (volume de pulverização por tempo de unidade), a área abrangida pela pulverização e similar.

O material de revestimento está contido em um tanque ou outro recipiente apropriado em comunicação de fluido com a linha de produção. Preferivelmente um sistema fechado é utilizado no qual material de revestimento não utilizado é reciclado. Em uma modalidade, isso pode ser realizado pela coleta de qualquer material de revestimento não usado em um coletor de material de revestimento que está em comunicação de fluido com o tanque de material de revestimento. Muitas soluções ou dispersões de material de revestimento formam espuma e/ou bolhas que podem interferir no processo de revestimento. Para evitar essa interferência, o material de revestimento é preferivelmente removido do fundo ou do meio do tanque. Adicionalmente, é preferível desacelerar o fluxo de material antes de retornar ao tanque de revestimento para

reduzir ainda mais espuma e/ou bolhas. Isso pode ser feito por meio conhecido por aqueles versados na arte. Se necessário antes anti-espuma/bolhas podem ser adicionados à solução/dispersão de revestimento.

5 Ao determinar o tempo de pulverização e parâmetros associados como tamanho de bocal e configuração, as propriedades do material de revestimento também devem ser consideradas. Se a velocidade for demasiadamente elevada e/ou o tamanho do bocal incorreto, o material de revestimento pode
10 salpicar causando defeitos de revestimento. Se a velocidade for demasiadamente lenta ou o tamanho do bocal incorreto, o material de revestimento pode ser aplicado em um modo mais espesso do que desejado. Os aparelhos de pulverização apropriados incluem aqueles vendidos por Nordson Corporation
15 (Westlake, Ohio). Outra consideração é muitas soluções ou dispersões de material de revestimento formam espuma e/ou bolhas que podem interferir no processo de revestimento. Para evitar essa interferência, a velocidade de pulverização, bocal utilizado e conexões de fluido são preferivelmente es-
20 colhidos para evitar agitação excessiva do material de revestimento. Se necessário agentes anti-espuma/bolha podem ser adicionados à solução/dispersão de revestimento.

iii. Revestimento por fluxo

25 Em uma modalidade preferida, o revestimento é aplicado através de um processo de revestimento por fluxo. O objetivo do revestimento por fluxo é fornecer uma folha de material, similar a uma cortina de chuveiro que cai ou cascata, pela qual a pré-forma passa para revestimento comple-

to. Vantajosamente, métodos preferidos de revestimento por fluxo permitem um tempo de permanência curto da pré-forma no material de revestimento. A pré-forma necessita somente passar através da folha por um período de tempo suficiente para
5 revestir a superfície da pré-forma. Sem desejar se limitar a nenhuma teoria, parece que tempo de permanência mais longo não fornece nenhuma vantagem de revestimento adicionada.

Para fornecer um revestimento uniforme a pré-forma está preferivelmente girando enquanto prossegue através da
10 folha de material de revestimento. A pré-forma gira preferivelmente em uma velocidade de aproximadamente 30 - 80 RPM, mais preferivelmente aproximadamente 40 RPM, porém também incluindo 50, 60 e 70 RPM. Preferivelmente, a pré-forma gira pelo menos aproximadamente duas rotações completas ou 720°
15 enquanto está prosseguindo através da folha de material de revestimento. Em uma modalidade preferida, a pré-forma está girando e é colocada em um ângulo enquanto prossegue através da folha de material de revestimento. O ângulo da pré-forma é preferivelmente agudo em relação ao plano da folha de ma-
20 terial de revestimento. Isso permite vantajosamente revestimento completo da pré-forma sem revestir a porção de gargalo ou o interior da pré-forma. Em outra modalidade preferida, a pré-forma 1 como mostrado na figura 16 é vertical, ou perpendicular ao chão, enquanto prossegue através da folha de
25 material de revestimento. Verificou-se que à medida que a folha de material de revestimento entra em contato com a pré-forma a folha tende a deformar a parede da pré-forma a partir do ponto de contato inicial. Uma pessoa versada na

arte pode controlar esse efeito de deformação pelo ajuste de parâmetros como a taxa de fluxo, viscosidade de material de revestimento e colocação física do material de revestimento em folha em relação à pré-forma. Por exemplo, à medida que o

5 fluxo aumenta o efeito de deformação também pode aumentar e possivelmente fazer com que o material de revestimento revista uma quantidade maior da pré-forma do que é desejável. Como outro exemplo, pela redução do ângulo da pré-forma em relação à folha de material de revestimento, a espessura de

10 revestimento pode ser ajustada para reter mais material no centro ou corpo da pré-forma à medida que o ajuste de ângulo diminui a quantidade de material removido ou deslocado para a parte inferior da pré-forma por gravidade. A capacidade de manipular esse efeito de deformação permite vantajosamente

15 revestimento completo da pré-forma sem revestir a porção de gargalo ou o interior da pré-forma.

O material de revestimento está contido em um tanque ou outro recipiente apropriado em comunicação de fluido com a linha de produção em um sistema fechado. É preferível

20 reciclar qualquer material de revestimento não utilizado. Em uma modalidade, isso pode ser realizado pela coleta da corrente de fluxo de cascata que retorna em um coletor de material de revestimento o qual está em comunicação de fluido com o tanque de material de revestimento. Muitas soluções ou

25 dispersões de material de revestimento formam espuma e/ou bolhas que podem interferir no processo de revestimento. Para evitar essa interferência, o material de revestimento é preferivelmente removido do fundo ou do meio do tanque. Adi-

cionalmente, é preferível desacelerar o fluxo de material antes de retornar ao tanque de revestimento para reduzir ainda mais espuma e/ou bolhas. Isso pode ser feito por meio conhecido por aqueles versados na arte. Se necessário, agentes anti-espuma/bolha podem ser adicionados à solução/dispersão de revestimento.

Ao escolher a taxa de fluxo adequada de materiais de revestimento, várias variáveis devem ser consideradas para fornecer cobertura adequada, incluindo viscosidade de material de revestimento, velocidade de taxa de fluxo, comprimento e diâmetro da pré-forma, velocidade de linha e espaçamento de pré-forma.

A velocidade de taxa de fluxo determina a precisão da folha de material. Se a taxa de fluxo for demasiadamente rápida ou demasiadamente lenta, o material pode não revestir de forma precisa as pré-formas. Quando a taxa de fluxo é demasiadamente rápida, o material pode salpicar e ultrapassar a linha de produção causando revestimento incompleto da pré-forma, desperdício do material de revestimento, e problemas aumentados de espuma e/ou bolha. Se a taxa de fluxo for demasiadamente lenta o material de revestimento pode somente parcialmente revestir a pré-forma.

O comprimento e o diâmetro da pré-forma a ser revestida devem ser também considerados ao escolher uma taxa de fluxo. A folha de material deve cobrir completamente a pré-forma inteira, desse modo ajustes de taxa de fluxo podem ser necessários quando o comprimento e diâmetro de pré-formas são mudados.

Outro fator a considerar é o espaçamento das pré-formas na linha. Como as pré-formas são estendidas através da folha de material um efeito denominado torvelinho pode ser observado. Se a pré-forma seguinte passar através da fo-
5 lha no torvelinho da pré-forma anterior pode não receber um revestimento adequado. Portanto é importante monitorar a velocidade e linha central das pré-formas. A velocidade das pré-formas será dependente da produtividade do equipamento específico utilizado.

10 c. Remoção de material em excesso

Métodos vantajosamente preferidos fornecem tal depósito eficiente que virtualmente todo revestimento na pré-forma é utilizado (isto é, não há virtualmente material em excesso para remover). Entretanto, há situações onde é ne-
15 cessário remover material de revestimento em excesso após a pré-forma ser revestida por métodos de imersão, pulverização ou fluxo. Preferivelmente, a velocidade de rotação e gravidade trabalharão juntos para normalizar a folha na pré-forma e remover qualquer material em excesso. Preferivelmente, as
20 pré-formas são deixadas normalizar por aproximadamente 5 a aproximadamente 15 segundos, mais preferivelmente aproximadamente 10 segundos. Se o tanque que retém o material de revestimento for posicionado em um modo que permita a passagem da pré-forma sobre o tanque após revestimento, a rotação da
25 pré-forma e gravidade podem fazer com que um pouco de material em excesso goteje da pré-forma de volta para dentro do tanque de material de revestimento. Isso permite que o material em excesso seja reciclado sem nenhum esforço adicional.

Se o tanque estiver situado em um modo onde o material em excesso não goteja de volta para dentro do tanque, outro meio adequado de captar o material em excesso e retornar o mesmo para ser reutilizado, como um coletor ou reservatório
5 de material de revestimento em comunicação de fluido com o tanque ou cuba de revestimento, pode ser empregado.

Onde os métodos acima são impraticáveis devido a circunstâncias de produção ou são insuficientes, vários métodos e aparelhos, como um removedor de gota, podem ser utilizados para remover material em excesso. Por exemplo, removedores de gota apropriados incluem um ou mais dos seguintes: um dispositivo de limpeza, escova, rolo de esponja, lâmina de ar ou fluxo de ar, que podem ser utilizados individualmente ou em combinação entre si. Além disso, qualquer um
10 desses métodos pode ser combinado com o método de gravidade e rotação descrito acima. Preferivelmente qualquer material em excesso removido por esses métodos é reciclado para uso adicional.

4. Secagem e cura

20 Após a pré-forma ter sido revestida e qualquer material em excesso removido, a pré-forma revestida é então seca e curada. O processo de secagem e cura é preferivelmente executado por aquecimento infravermelho (IR). Tal aquecimento é descrito em PCT/US2005/024726, intitulado "Coating
25 Process and apparatus for forming coated articles," agora publicado como WO 2006/010141 A2, que é incorporado a título de referência. Em uma modalidade, uma lâmpada IR de quartzo 1000 W, 200, é utilizada como a fonte. Uma fonte preferida é

uma lâmpada de tungstênio-halogênio Quartzline General Electric Q1500 T3/CL. Essa fonte específica e fontes equivalentes podem ser adquiridas comercialmente de qualquer um de diversas fontes incluindo General Electric e Phillips. A
5 fonte pode ser utilizada em capacidade total, ou pode ser utilizada em capacidade parcial como em aproximadamente 50%, aproximadamente 65%, aproximadamente 75% e similar. Modalidades preferidas podem utilizar uma única lâmpada ou uma combinação de múltiplas lâmpadas. Por exemplo, seis lâmpadas
10 IR podem ser utilizadas em capacidade de 70%.

Modalidades preferidas também podem utilizar lâmpadas cuja orientação física com relação à pré-forma seja ajustável. A posição da lâmpada pode ser ajustada para posicionar a lâmpada mais próxima ou mais distante da pré-forma.
15 Por exemplo, em uma modalidade com múltiplas lâmpadas, pode ser desejável mover uma ou mais das lâmpadas localizadas abaixo da parte inferior da pré-forma mais próxima à pré-forma. Isso permite vantajosamente cura completa da parte inferior da pré-forma. Modalidades com lâmpadas ajustáveis
20 também podem ser utilizadas com pré-formas de larguras variáveis. Por exemplo, se uma pré-forma for mais larga no topo do que na parte inferior, as lâmpadas podem ser posicionadas mais próxima à pré-forma na parte inferior da pré-forma para assegurar cura uniforme. As lâmpadas são preferivelmente o-
25 rientadas de modo a fornecer iluminação relativamente uniforme de todas as superfícies do revestimento.

Em outras modalidades, refletores são utilizados em combinação com lâmpadas IR para fornecer cura completa.

Em modalidades preferidas lâmpadas são posicionadas em um lado da linha de processamento enquanto um ou mais refletores são localizados no lado oposto de ou abaixo da linha de processamento. Isso reflete vantajosamente a saída da lâmpada de volta sobre a pré-forma permitindo uma cura mais completa. Mais preferivelmente, um refletor adicional é localizado abaixo da pré-forma para refletir calor das lâmpadas para cima em direção à parte inferior da pré-forma. Isso permite vantajosamente cura completa da parte inferior da pré-forma. Em outras modalidades preferidas várias combinações de refletores podem ser utilizadas dependendo das características dos artigos e das lâmpadas IR utilizadas. Mais preferivelmente refletores são utilizados em combinação com as lâmpadas IR ajustáveis descritas acima.

Além disso, o uso de aquecimento infravermelho permite que o revestimento de epóxi termoplástico (por exemplo, PHAE) seque em superaquecimento do substrato de PET e pode ser utilizado durante aquecimento de pré-forma antes de moldagem a sopro, desse modo criando um sistema eficiente em energia. Além disso, verificou-se que o uso de aquecimento IR pode reduzir vermelhidão e aperfeiçoar a resistência química.

Embora esse processo possa ser executado sem ar adicional, prefere-se que aquecimento IR seja combinado com ar forçado. O ar utilizado pode ser quente, frio ou ambiente. A combinação de cura por ar e IR provê os atributos exclusivos de resistência química, vermelhidão e desgaste superior de modalidades preferidas. Além disso, sem desejar se

limitar a nenhuma teoria específica, acredita-se que a resistência química do revestimento seja uma função de reticulação e cura. Quanto mais completa a cura, maior a resistência química.

5 Ao determinar o período de tempo necessário para secar e curar completamente o revestimento vários fatores como material de revestimento, espessura de depósito, e substrato de pré-forma devem ser considerados. Materiais de revestimento diferentes curam mais rápido ou mais lentamente
10 do que outros. Adicionalmente, à medida que o grau de sólidos aumenta, a taxa de cura diminui. Genericamente, para curar IR pré-formas de 24 gramas com aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75 grama de material de revestimento o tempo de cura é de aproximadamente 5 a 60 segundos, embora
15 os tempos acima e acima dessa faixa possam também ser utilizados. Em algumas modalidades, o artigo pode ser curado por uma cura IR de baixa intensidade por um longo período de tempo. Em algumas modalidades, uma cura IR de baixa intensidade permite reticulação total dos artigos. Em outras modalidades,
20 o artigo pode ser curado por uma cura IR de alta intensidade por um período de tempo mais curto do que exigido para IR de baixa intensidade. Em algumas modalidades, pesos de deposição mais baixos de material ou camadas podem ser curados em combinação com cura IR de baixa intensidade.
25 Em algumas modalidades, o peso de deposição do material ou camada (se houver mais de um material utilizado para fazer a camada) a ser curado é aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,75 g em uma pré-forma de 24 gramas. Em outras modalida-

des, o peso de deposição do material ou camada a ser curado é aproximadamente 0,1 e aproximadamente 0,5 grama em uma pré-forma de 24 gramas. Em outras modalidades, o peso de deposição é menor do que 0,6 grama, incluindo aproximadamente 5 0,55, 0,5, 0,45, 0,4, 0,35, 0,3, 0,25, 0,2, 0,15, ou aproximadamente 0,1 grama de material ou camada.

Outro fator a considerar é a temperatura superficial da pré-forma como se refere à temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais de revestimento e substrato. Preferivelmente a temperatura superficial do revestimento excede a T_g dos materiais de revestimento sem aquecimento do substrato acima da T_g de substrato durante o processo de cura/secagem. Isto provê a formação de película desejável e/ou reticulação sem distorcer o formato de pré-forma devido a 10 superaquecimento do substrato. Por exemplo, onde o material de revestimento tem uma T_g mais elevada do que o material de substrato de pré-forma, a superfície de pré-forma é preferivelmente aquecida a uma temperatura acima da T_g do revestimento enquanto mantém a temperatura do substrato em ou abaixo da T_g de substrato. Um modo de regular o processo de se- 15 cagem/cura para se obter esse equilíbrio é combinar aquecimento por IR e resfriamento a ar, embora outros métodos também possam ser utilizados.

Uma vantagem de utilizar ar além de aquecimento 25 por IR é que o ar regula a temperatura superficial da pré-forma desse modo permitindo flexibilidade no controle da penetração do calor radiante. Se uma modalidade específica requerer uma taxa de cura mais lenta ou uma penetração IR mais

profunda, isso pode ser controlado somente com ar, tempo gasto na unidade IR, ou a frequência de lâmpada IR. Esses podem ser utilizados individualmente ou em combinação.

Preferivelmente, a pré-forma gira enquanto prossegue através do aquecedor de IR. A pré-forma gira preferivelmente em uma velocidade de aproximadamente 30 - 80 RPM; mais preferivelmente aproximadamente 40 RPM. Se a velocidade de rotação for demasiadamente elevada, o revestimento salpicará causando revestimento irregular da pré-forma. Se a velocidade de rotação for demasiadamente baixa, a pré-forma seca irregularmente. Mais preferivelmente, a pré-forma gira pelo menos aproximadamente 360° enquanto prossegue através do aquecedor IR. Isso permite vantajosamente cura e secagem completas.

Em outras modalidades preferidas, Processamento de Feixe de elétrons pode ser empregado em lugar de aquecimento por IR ou outros métodos. Processamento de Feixe de elétrons (EBP) não foi utilizado para cura de polímeros utilizados para e em combinação com recipientes e pré-formas moldados por injeção principalmente devido ao seu tamanho grande e custo relativamente elevado. Entretanto, espera-se que avanços recentes nessa tecnologia originem máquinas mais baratas e menores. Aceleradores de EBP são tipicamente descritos em termos de sua energia e potência. Por exemplo, para cura e reticulação de revestimentos de película de alimentos, aceleradores com energias de 150-500 keV são tipicamente utilizados.

A polimerização de EBP é um processo no qual vá-

rios grupos individuais de moléculas combinam juntos para formar um grupo grande (polímero). Quando um substrato ou revestimento é exposto a elétrons altamente acelerados, uma reação ocorre na qual as ligações químicas no material são
5 rompidas e uma nova estrutura molecular, modificada é formada. Essa polimerização causa alterações físicas significativas no produto, e pode resultar em características desejáveis como brilho elevado e resistência à abrasão. EBP pode ser um modo muito eficiente para iniciar o processo de poli-
10 merização em muitos materiais.

Similar à polimerização EBP, a reticulação EBP é uma reação química, que altera e aumenta as características físicas do material sendo tratado. É o processo pelo qual uma rede interconectada de ligações químicas se desenvolve
15 entre cadeias de polímero grandes para formar uma estrutura molecular mais forte. EBP pode ser utilizado para aperfeiçoar as propriedades térmica, química, de barreira, impacto, desgaste e outras propriedades de termoplásticos de artigo barato. EBP de plásticos reticuláveis podem fornecer materi-
20 ais com estabilidade dimensional, rachadura reduzida por tensão, temperaturas de endurecimento mais elevadas, permeabilidade reduzida a solvente e água e propriedades termomecânicas aperfeiçoadas.

O efeito da radiação ionizante sobre o material
25 polimérico é manifestado em um de três modos: (1) aqueles que são de natureza de aumento do peso molecular (reticulação): (2) aqueles que são de natureza de redução do peso molecular (cisão); ou (3), no caso de polímeros resistentes à

radiação, aqueles nos quais nenhuma mudança significativa em peso molecular é observada. Certos polímeros podem ser submetidos a uma combinação de (1) e (2). Durante irradiação, cisão de cadeia ocorre simultânea e competitivamente com reticulação, o resultado final sendo determinado pela razão dos rendimentos dessas reações. Os polímeros contendo um átomo de hidrogênio em cada átomo de carbono são submetidos predominantemente à reticulação, enquanto para aqueles polímeros contendo átomos de carbono quaternário e polímeros do tipo $-CX_2-CX_2$ (quando h = halogênio), cisão de cadeia predomina. Poliestireno aromático e policarbonato são relativamente resistentes a EBP.

Para cloreto de polivinila, polipropileno e PET, as duas direções de transformação são possíveis; certas condições existem para a predominância de cada uma. A razão de reticulação para cisão pode depender de vários fatores, incluindo dose de irradiação total, taxa de dose, presença de oxigênio, estabilizadores, expurgadores radicais, e/ou impedimentos derivados de forças cristalinas estruturais.

Os efeitos gerais de propriedade de reticulação podem ser conflitantes e contrários, em especial em copolímeros e misturas. Por exemplo, após EBP, polímeros altamente cristalinos como HDPE podem não mostrar alteração significativa em resistência à tração, uma propriedade derivada da estrutura cristalina, porém podem demonstrar um aperfeiçoamento significativo em propriedades associadas ao comportamento da estrutura amorfa, como impacto e resistência à rachadura por tensão.

Poliamidas aromáticas (Náilons) são consideravelmente responsivas a radiação ionizante. Após exposição a resistência à tração de poliamidas aromáticas não melhora, porém para uma mistura de poliamidas aromáticas com poliamidas alifáticas lineares, um aumento em resistência à tração é derivado juntamente com uma diminuição substancial em alongamento.

EBP pode ser utilizado como alternativa à IR para cura mais precisa e rápida de revestimentos de TPE aplicados a pré-formas e recipientes.

Acredita-se que quando utilizado em combinação com revestimento por imersão, pulverização ou fluxo, EBP pode ter o potencial de fornecer custo mais baixo, velocidade aperfeiçoada e/ou controle aperfeiçoado de reticulação em comparação com cura por IR. EBP também pode ser vantajoso em que as alterações que o mesmo ocasiona ocorrem em estado sólido ao contrário das reações química e térmica alternativas realizadas com polímero fundido.

Em outras modalidades preferidas, aquecedor a gás, radiação UV, e chama podem ser empregados além de ou no lugar de cura por EBP ou IR. Preferivelmente, a unidade de secagem/cura é colocada a uma distância suficiente ou isolada do tanque de material de revestimento e/ou a folha de revestimento de fluxo de modo a evitar cura indesejável de material de revestimento não utilizado.

e. Resfriamento

A pré-forma pode ser então resfriada. A pré-forma pode ser submetida a um tratamento de superfície antes do

resfriamento ou após resfriamento. O processo de resfriamento combina com o processo de cura para fornecer resistência química, vermelhidão e desgaste, aumentada. Acredita-se que isso seja devido à remoção de solventes e voláteis após um
5 único revestimento e entre revestimentos sequenciais.

Em uma modalidade o processo de revestimento ocorrerá em temperatura ambiente. Em outra modalidade, o processo de resfriamento é acelerado pelo uso de ar frio ou ambiente, forçado.

10 Há vários fatores a considerar durante o processo de resfriamento. É preferível que a temperatura superficial da pré-forma esteja abaixo da T_g da mais baixa da T_g do substrato de pré-forma ou revestimento. Por exemplo, alguns materiais de revestimento têm uma T_g mais baixa do que o material de substrato de pré-forma, nesse exemplo a pré-forma
15 deve ser resfriada a uma temperatura abaixo da T_g do revestimento. Onde o substrato de pré-forma tem a T_g mais baixa a pré-forma deve ser resfriada abaixo da T_g do substrato de pré-forma.

20 O tempo de resfriamento também é afetado por onde no processo o resfriamento ocorre. Em uma modalidade preferida, múltiplos revestimentos são aplicados a cada pré-forma. Quando a etapa de resfriamento é antes de um revestimento subsequente, tempos de resfriamento podem ser reduzidos visto que se acredita que temperatura elevada de pré-forma aumente o processo de revestimento. Embora os tempos de resfriamento variem, eles são genericamente aproximadamente
25 5 a 40 segundos para pré-formas de 24 gramas com apro-

ximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75 de gramas de material de revestimento.

f. Ejeção do sistema

Em uma modalidade, após a pré-forma ter resfriado a mesma será ejetada do sistema e preparada para embalagem. Em outra modalidade a pré-forma será ejetada do sistema de revestimento e enviada para uma máquina de moldagem a sopro para processamento adicional. Ainda em outra modalidade, a pré-forma revestida é transferida para outro módulo de revestimento onde uma camada ou camadas adicionais é aplicada. Esse sistema adicional pode ser conectado ou não a módulos de revestimento adicionais ou a uma máquina de moldagem a sopro.

g. Reciclagem

Vantajosamente, garrafas feitas por, ou resultantes de um processo preferido descrito acima podem ser facilmente recicladas. Utilizando processos de reciclagem atuais, o revestimento pode ser facilmente removido do PET recuperado. Por exemplo, um revestimento baseado em poli hidróxi amino éter aplicado por revestimento por imersão e curado por aquecimento IR pode ser removido em 30 segundos quando exposto a uma solução aquosa a 80°C com um pH de 12. Adicionalmente, soluções aquosas com um pH igual ou mais baixo do que 4 podem ser utilizadas para remover o revestimento. Variações em sais de ácido feitos de poli hidróxi amino éteres podem mudar as condições necessárias para remoção de revestimento. Por exemplo, o sal de ácido resultante da solução acética de uma resina de poli hidróxi amino éter pode ser

removido com o uso de uma solução aquosa a 80°C em um pH neutro. Alternativamente, os métodos de reciclagem expostos na patente US no. 6.528.546, intitulada Recycling of Articles comprising hydroxy-phenoxyether polymers, também podem
5 ser utilizados. Os métodos revelados nesse pedido são aqui incorporados a título de referência.

2. Sobremoldagem

Um método de produzir uma pré-forma revestida é mencionado aqui genericamente como sobremoldagem, e às vezes
10 como injeção sobre injeção ("IOI"). O nome se refere a um procedimento que utiliza moldagem por injeção para injetar uma ou mais camadas de material de barreira sobre uma pré-forma existente, preferivelmente aquela que foi ela própria feita por moldagem por injeção. Os termos "sobre-injeção" e
15 "sobremoldagem" são utilizados aqui para descrever o processo de revestimento pelo que uma camada de material, preferivelmente compreendendo material de barreira, é injetado sobre uma pré-forma existente. Em uma modalidade, o processo de sobre-injeção é executado enquanto a pré-forma subjacente
20 não foi ainda totalmente solidificada. A sobre-injeção pode ser utilizada para colocar uma ou mais camadas adicionais de materiais como aqueles compreendendo material de barreira, PET reciclado, ou outros materiais sobre uma pré-forma revestida ou não revestida.

25 O mesmo conceito de pré-tratamento superficial pode ser aplicado a qualquer sistema de sobremoldagem por injeção de multicamadas (incluindo sistemas de Índice e IOI, incluindo porém não limitados àqueles conhecidos na técnica

ca), sistemas de moldagem por inserção, e qualquer outro método pelo que um material plástico adere ao outro, para aumentar a adesão entre camadas de materiais similares ou diferentes. Como tal, qualquer um dos métodos anteriormente
5 descritos também pode ser aplicado a um processo de sobremoldagem. No caso de revestimento à base de injeção, um material de tratamento superficial pode ser introduzido utilizando cabeças individuais para cada pré-forma ou por um túnel.

10 Em algumas modalidades, uma pré-forma pode ser formada por um processo de moldagem por injeção. À medida que a pré-forma é esfriada, pode ser ejetada do aparelho de moldagem por injeção e ser exposta a um campo de tratamento de acordo com um ou mais processos de tratamento como des-
15 crito aqui. Subseqüentemente, a pré-forma pode ser submetida a um processo de sobremoldagem como descrito adicionalmente aqui. Tal método pode melhorar a adesão entre a camada de substrato de base da pré-forma e camada de revestimento.

 A sobremoldagem é realizada utilizando um processo
20 de moldagem por injeção utilizando equipamento similar àquele utilizado para formar a própria pré-forma não revestida. Um molde preferido para sobremoldagem, com uma pré-forma não revestida no lugar é mostrado na figura 14. O molde compreende duas metades, uma metade de cavidade 52 e uma metade de
25 mandril 51, e é mostrado na figura 14 na posição fechada antes de sobre-injeção. A metade de cavidade 52 compreende uma cavidade na qual a pré-forma não revestida é colocada. O anel de suporte 6 da pré-forma se apóia em um ressalto 58 e é

retida no lugar pela metade de mandril 51 que exerce pressão no anel de suporte 6, desse modo isolando a porção de gargalo a partir da porção de corpo da pré-forma. A metade de cavidade 52 tem uma pluralidade de tubos ou canais 55 na mesma
5 que carregam um fluido. Preferivelmente o fluido nos canais circula em uma trajetória na qual o fluido passa para dentro de uma entrada na metade da cavidade 52, através dos canais 55, para fora da metade de cavidade 52 através de uma saída, através de um resfriador ou outro meio de resfriamento, e
10 então de volta para dentro da entrada. O fluido em circulação serve para esfriar o molde, que por sua vez resfria o fundido de plástico que é injetado para dentro do molde para formar a pré-forma revestida.

A metade de mandril do molde compreende um mandril.
15 O mandril 96, às vezes denominado um núcleo, se projeta a partir da metade de mandril 51 do molde e ocupa a cavidade central da pré-forma. Além de ajudar a centralizar a pré-forma no molde, o mandril 96 resfria o interior da pré-forma. O resfriamento é feito por fluido que circula através
20 dos canais 57 na metade de mandril 51 do molde, mais importante através do comprimento do próprio mandril 96. Os canais 57 da metade de mandril 51 trabalham em um modo similar aos canais 55 na metade de cavidade 52, em que eles criam a porção da trajetória através da qual o fluido de resfriamento se desloca que se situa no interior da metade de molde.
25

À medida que a pré-forma assenta na cavidade de molde, a porção de corpo da pré-forma é centrada dentro da cavidade e é totalmente circundada por um espaço vazio 60. A

pré-forma, desse modo posicionada, atua como um mandril de matriz interior no procedimento de injeção subsequente. O fundido do material de sobremoldagem, preferivelmente compreendendo um material de barreira, é então introduzido na
5 cavidade de molde a partir do injetor através da porta 56 e flui em torno da pré-forma, preferivelmente circundando pelo menos a porção de corpo 4 da pré-forma. Após sobre-injeção, a camada sobremoldada assumirá o tamanho aproximado e formato do espaço vazio 60.

10 Para realizar o procedimento de sobremoldagem, aquece-se preferivelmente a pré-forma inicial que deve ser revestida a uma temperatura acima de sua T_g . No caso de PET, essa temperatura é preferivelmente 100 a 200°C, mais preferivelmente 180 - 225°C. Se uma temperatura em ou acima da
15 temperatura de cristalização para PET for utilizada, que é aproximadamente 120°C, deve-se ter cuidado ao resfriar o PET na pré-forma. O resfriamento deve ser suficiente para permitir que o PET na pré-forma assuma o estado amorfo preferido, em vez do estado cristalino. Alternativamente, a pré-forma
20 inicial utilizada pode ser uma que tenha sido moldada por injeção muito recentemente e não totalmente resfriada, de modo a estar em uma temperatura elevada como é preferido para o processo de sobremoldagem.

O material de revestimento é aquecido para formar
25 um fundido de uma viscosidade compatível com uso em um aparelho de moldagem por injeção. A temperatura para isso, a temperatura de injeção diferirá entre materiais, como faixas de fusão em polímeros e viscosidades de fundidos podem vari-

ar devido ao histórico, caráter químico, peso molecular, grau de ramificação e outras características de um material. Para os materiais de barreira preferidos revelados acima, a temperatura de injeção está preferivelmente na faixa de aproximadamente 175-325°C, mais preferivelmente 200 a 275°C. Por exemplo para o Material de barreira de copoliéster B-010, a temperatura preferida é em torno de 275°C, ao passo que para o PHAE XU-19040.OOL, a temperatura preferida é em torno de 200°C. Se PET reciclado for utilizado, a temperatura de injeção é preferivelmente 250-300°C. O material de revestimento é então injetado no molde em um volume suficiente para encher o espaço vazio 60. Se o material de revestimento compreender material de barreira, a camada de revestimento é uma camada de barreira.

A pré-forma revestida é preferivelmente resfriada pelo menos até o ponto onde pode ser deslocada do molde ou manipulada sem ser danificada, e retirada do molde onde resfriamento adicional pode ocorrer. Se PET for utilizado, e a pré-forma tiver sido aquecida a uma temperatura próximo ou acima da temperatura de cristalização para PET, o resfriamento deve ser relativamente rápido e suficiente para assegurar que o PET esteja principalmente no estado amorfo quando a pré-forma é totalmente resfriada. Como resultado desse processo, uma ligação forte e eficaz ocorre entre a pré-forma inicial e o material de revestimento subsequente aplicado.

A sobremoldagem pode ser também utilizada para criar pré-formas revestidas com três ou mais camadas. Na fi-

gura 9, é mostrada uma modalidade de três camadas de pré-forma da presente invenção. A pré-forma mostrada na mesma tem duas camadas de revestimento, uma camada média 80 e uma camada externa 82. A espessura relativa das camadas mostradas na figura 9 pode variar para ser adequada a uma combinação específica de materiais de camada ou permitir a fabricação de garrafas de tamanho diferente. Como será entendido por uma pessoa versada na técnica, um procedimento análogo àquele revelado acima seria seguido, exceto que a pré-forma inicial seria uma que já foi revestida, como por um dos métodos para fabricar pré-formas revestidas descritas na mesma, incluindo sobremoldagem.

a. Aparelho preferido para sobremoldagem de tratamento superficial

O aparelho preferido para executar um processo de sobremoldagem se baseia no uso de uma máquina 330-330-200 da Engel (Áustria), cuja porção de molde compreende uma metade estacionária e uma metade móvel. As duas metades são preferivelmente feitas de metal duro. A metade estacionária compreende pelo menos duas seções de molde, onde cada seção de molde compreende N ($N > 0$) cavidades de molde idênticas, uma entrada e saída para fluido de resfriamento, canais que permitem circulação de fluido de resfriamento dentro da seção de molde, aparelho de injeção, e gitos quentes que canalizam o material fundido a partir do aparelho de injeção para a porta de cada cavidade de molde. Como cada seção de molde forma uma camada de pré-forma distinta, e cada camada de pré-forma é preferivelmente feita de um material diferente,

cada seção de molde é separadamente controlada para acomodar as condições potencialmente diferentes necessárias para cada material e camada. O injetor associado a uma seção de molde específica injeta um material fundido, em uma temperatura
5 apropriada para aquele material específico, através dos gi-
tos quentes e portas daquela seção de molde e para dentro das cavidades de molde. A própria entrada e saída da seção de molde para resfriar fluido permite mudança da temperatura da seção de molde para acomodar as características do mate-
10 rial específico injetado em uma seção de molde. Conseqüente-
mente, cada seção de molde pode ter uma temperatura de inje-
ção diferente, temperatura de molde, pressão, volume de in-
jeção, temperatura de fluido de resfriamento, etc., para a-
comodar as exigências operacionais e de material de uma ca-
15 mada de pré-forma específica.

Com referência à figura 15, a metade móvel do mol-
de compreende uma mesa giratória 202 e uma pluralidade de núcleos ou mandris 96. Os pinos de alinhamento guiam a placa para mover deslizavelmente em uma direção preferivelmente
20 horizontal no sentido ou oposto à metade estacionária. A me-
sa giratória pode girar em uma direção horária ou anti-
horária, e é montada sobre a placa. A pluralidade de mandris é afixada sobre a mesa giratória. Esses mandris servem como a forma de molde para o interior da pré-forma, bem como ser-
25 vem como um transportador e meio de resfriamento para a pré-
forma durante a operação de moldagem. O meio de resfriamento nos mandris é separado do meio de resfriamento nas seções de molde.

A temperatura de molde ou resfriamento para o molde é controlada por intermédio de fluido em circulação. Há circulação separada de fluido de resfriamento para a metade móvel e para cada uma das seções de molde da metade estacionária. Portanto, em um molde tendo duas seções de molde na metade estacionária, há resfriamento separado para cada uma das duas seções de molde mais resfriamento separado para a metade móvel do molde. Analogamente, em um molde tendo três seções de molde na metade estacionária, há quatro montagens de circulação de fluido de resfriamento, separadas: uma para cada seção de molde, para um total de três, mais uma para a metade móvel. Cada montagem de circulação de fluido de resfriamento trabalha em um modo similar. O fluido entra no molde, flui através de uma rede de canais ou tubos no interior como discutido acima para a figura 9, e então sai através de uma saída. A partir da saída, o fluido se desloca através de um meio de bomba, enquanto mantém o fluido em fluxo, e um meio de resfriamento para manter o fluido na faixa de temperatura desejada, antes de voltar para dentro do molde.

Em uma modalidade preferida, os mandris e cavidades compreendem um material de transferência de calor elevado, como berílio, que é revestido com um metal duro, como estanho ou cromo. O revestimento duro impede que o berílio faça contato direto com a pré-forma, bem como atua como uma liberação para ejeção e fornece uma superfície dura para vida longa. O material de transferência elevada de calor permite esfriamento mais eficiente, e desse modo auxilia a ob-

ter tempos de ciclo mais baixos. O material de transferência elevada de calor pode ser disposto sobre a área inteira de cada mandril e/ou cavidade, ou pode estar somente sobre porções da mesma. Preferivelmente, pelo menos as pontas dos
5 mandris compreendem material com transferência elevada de calor.

O número de mandris é igual ao número total de cavidades, e a disposição dos mandris sobre as metades móveis espelha a disposição das cavidades na metade estacionária.
10 Para fechar o molde, a metade móvel se move em direção à metade estacionária, casando os mandris com as cavidades. Para abrir o molde, a metade móvel se move para longe da metade estacionária de tal modo que os mandris estão bem distantes do bloco na metade estacionária. Após os mandris serem to-
15 talmente retirados das seções de molde, a mesa giratória da metade móvel gira os mandris em alinhamento com uma seção de molde diferente. Desse modo, a metade móvel gira 360° (número de seções de molde na metade estacionária) graus após cada retirada dos mandris a partir da metade estacionária. Quando
20 a máquina está em operação, durante as etapas de retirada e rotação, haverá pré-formas presentes em alguns ou todos os mandris.

O tamanho das cavidades em uma dada seção de molde será idêntico, entretanto o tamanho das cavidades diferirá
25 entre as seções de molde. As cavidades nas quais as pré-formas não revestidas são primeiramente moldadas, as cavidades de moldagem de pré-forma, são de tamanho menor. O tamanho das cavidades na seção de molde na qual a primeira etapa

de revestimento é executada são maiores do que as cavidades de moldagem de pré-forma, para acomodar a pré-forma não revestida e ainda fornecer espaço para o material de revestimento a ser injetado para formar o revestimento sobremoldado. As cavidades em cada seção de molde subsequente onde etapas de sobremoldagem adicionais são executadas serão de tamanho cada vez maior para acomodar a pré-forma à medida que fica maior com cada etapa de revestimento.

Após um conjunto de pré-formas ter sido soldado e sobremoldado até conclusão, uma série de ejetores ejeta as pré-formas acabadas para fora dos mandris. Os ejetores para os mandris operam independentemente, ou pelo menos há um único ejetor para um conjunto de mandris igual em número e configuração a uma única seção de molde, de modo que somente as pré-formas concluídas são ejetadas. Pré-formas não revestidas ou revestidas de forma incompleta permanecem nos mandris de modo que podem continuar no ciclo até a seção de molde seguinte. A ejeção pode fazer com que as pré-formas separem totalmente dos mandris para cair em um depósito ou sobre um transportador. Alternativamente, as pré-formas podem permanecer nos mandris após ejeção, após o que um braço robótico ou outro tal aparelho agarra uma pré-forma ou grupo de pré-formas para remoção para um depósito, transportador, ou outro local desejado.

As figuras 15 e 16 ilustram um diagrama esquemático para uma modalidade do aparelho descrito acima. A figura 16 é a metade estacionária do molde. Nessa modalidade, o bloco 201 tem duas seções de molde, uma compreendendo um

conjunto de três cavidades de moldagem de pré-forma 98 e a outra compreendendo um conjunto de três cavidades de revestimento de pré-forma 200. Cada uma das cavidades de revestimento de pré-forma 200 é preferivelmente similar àquela mostrada na figura 14, discutida acima. Cada uma das cavidades de moldagem de pré-forma 98 é preferivelmente similar àquela mostrada na figura 14, em que o material é injetado em um espaço definido pelo mandril (embora sem uma pré-forma já sobre o mesmo) e a parede do molde que é resfriada por fluido que circula através de canais dentro do bloco de molde. Conseqüentemente, um ciclo de produção completo desse aparelho fornecerá três pré-formas de duas camadas. Se mais de três pré-formas por ciclo for desejado, a metade estacionária pode ser reconfigurada para acomodar mais cavidades em cada uma das seções de molde. Um exemplo disso é visto na figura 18, onde é mostrada uma metade estacionária de um molde compreendendo duas seções de molde, uma compreendendo quarenta e oito cavidades de moldagem de pré-forma 98 e a outra compreendendo quarenta e oito cavidades de revestimento de pré-forma 200. Se uma pré-forma com três ou mais camadas for desejada, a metade estacionária pode ser reconfigurada para acomodar seções de molde adicionais, uma para cada camada de pré-forma.

A figura 15 ilustra a metade móvel do molde. A metade móvel compreende seis mandris idênticos 96 montados na mesa giratória 202. Cada mandril corresponde a uma cavidade na metade estacionária do molde. A metade móvel também compreende pinos de alinhamento 93, que correspondem aos recep-

táculos 95 na metade estacionária. Quando a metade móvel do molde move-se para fechar o molde, os pinos de alinhamento 93 são casados com seus receptáculos correspondentes 95 de tal modo que as cavidades de moldagem 98 e as cavidades de revestimento 200 alinham-se com os mandris 96. Após alinhamento e fechamento, metade dos mandris 96 é centrada dentro das cavidades de moldagem de pré-forma 98 e a outra metade dos mandris 96 é centrada dentro das cavidades de revestimento de pré-forma 200.

10 A configuração das cavidades, mandris, e pinos de alinhamento e receptáculos deve toda ter simetria suficiente de tal modo que após o molde ser separado e girado o número adequado de graus, todos os mandris se alinham com as cavidades e todos os pinos de alinhamento se alinham com os receptáculos. Além disso, cada mandril deve estar em uma cavidade em uma seção de molde diferente do que estava antes da rotação para obter o processo ordenado de moldagem e sobre-
15 moldagem em um modo idêntico para cada pré-forma feita na máquina.

20 Duas vistas das duas metades de molde juntas são mostradas nas figuras 19 e 20. Na figura 19, a metade móvel está se movendo em direção à metade estacionária, como indicado pela seta. Dois mandris 96, montados na mesa giratória 202, estão começando a entrar nas cavidades, um entra em uma
25 cavidade de moldagem 98 e o outro está entrando em uma cavidade de revestimento 200 montada no bloco 201. Na figura 16, os mandris 96 são totalmente retirados das cavidades no lado estacionário. Nessa figura, o arranjo de resfriamento é mos-

trado esquematicamente, onde a cavidade de moldagem de pré-forma 98 tem circulação de resfriamento 206 que é separada da circulação de resfriamento 208 para a cavidade de revestimento de pré-forma 200 que compreende a outra seção de molde. Os dois mandris 96 são resfriados por um sistema único 204 que liga todos os mandris juntos. A seta na figura 20 mostra a rotação da mesa giratória 202. A mesa giratória poderia girar também no sentido horário. Não são mostradas pré-formas revestidas e não revestidas que estariam nos mandris se a máquina estivesse em operação. Os pinos de alinhamento e receptáculos também foram omitidos para fins de clareza.

A operação do aparelho de sobremoldagem será discutido em termos do aparelho de duas seções de molde preferido para fabricar uma pré-forma de duas camadas. O molde é fechado movendo a metade móvel em direção à metade estacionária até que estejam em contato. Um primeiro aparelho de injeção injeta um fundido do primeiro material na primeira seção de molde, através dos gitos quentes e para dentro das cavidades de moldagem de pré-forma 98 através de suas respectivas portas para formar as pré-formas não revestidas cada uma das quais se torna a camada interna de uma pré-forma revestida. O primeiro material enche o espaço vazio entre as cavidades de moldagem de pré-forma 98 e os mandris 96. Simultaneamente, um segundo aparelho de injeção injeta um fundido de segundo material na segunda seção de molde da metade estacionária, através dos gitos quentes e para dentro de cada cavidade de revestimento de pré-forma 200 através de suas

respectivas portas, de tal modo que o segundo material enche o espaço vazio (60 na figura 14) entre a parede da cavidade de revestimento 200 e a pré-forma não revestida montada no mandril 96 na mesma.

5 Durante esse processo inteiro, o fluido de resfriamento está circulando através de três áreas separadas 206, 208, e 204, correspondendo à seção de molde das cavidades de moldagem de pré-forma, seção de molde das cavidades de revestimento de pré-forma, e a metade móvel do molde, respec-
10 tivamente. Desse modo, os fundidos e pré-formas estão sendo resfriados no centro pela circulação na metade móvel que passa através do interior dos mandris, bem como no exterior pela circulação em cada uma das cavidades. Os parâmetros operacionais do fluido de resfriamento na primeira seção de
15 molde contendo cavidades de moldagem de pré-forma 98 são separadamente controlados a partir dos parâmetros operacionais do fluido de resfriamento na segunda seção de molde contendo as cavidades de revestimento para considerar as diferentes características de materiais da pré-forma e revestimento.
20 Essas são por sua vez separadas daquelas da metade móvel do molde que provê resfriamento constante para o interior da pré-forma por todo o ciclo, quer o molde esteja aberto ou fechado.

 A metade móvel então desliza para trás para separar as duas metades de molde e abrir o molde, até que todos
25 os mandris 96 tendo pré-formas nos mesmos sejam totalmente retirados das cavidades de moldagem de pré-forma 98 e cavidades de revestimento de pré-forma 200. Os ejetores ejetam

as pré-formas acabadas, revestidas para fora dos mandris 96 que foram removidos há pouco das cavidades de revestimento de pré-forma. Como discutido acima, a ejeção pode fazer com que as pré-formas 96 separem totalmente dos mandris e caiam em um depósito ou sobre um transportador, ou se as pré-formas permanecerem nos mandris após ejeção, um braço robótico ou outro aparelho pode segurar uma pré-forma ou grupo de pré-formas para remoção para um depósito, transportador, ou outro local desejado. A mesa giratória 202 gira então 180° de modo que cada mandril 96 tendo uma pré-forma não revestida sobre o mesmo é posicionada sobre uma cavidade de revestimento de pré-forma 200, e cada mandril a partir do qual uma pré-forma revestida foi ejetada há pouco é posicionado sobre uma cavidade de moldagem de pré-forma 98. A rotação da mesa giratória 202 pode ocorrer tão rapidamente quanto 0,3 segundo. Utilizando os pinos de alinhamento 93, as metades de molde novamente alinham e fecham, e o primeiro injetor injeta o primeiro material para dentro da cavidade de moldagem de pré-forma enquanto o segundo injetor injeta o material de barreira para dentro da cavidade de revestimento de pré-forma.

Um ciclo de produção de fechar o molde, injetar os fundidos, abrir o molde, ejetar pré-formas de barreira acabadas, girar a mesa giratória, e fechar o molde é repetido, de modo que pré-formas estejam sendo continuamente moldadas e sobremoldadas.

Quando o aparelho começa primeiramente a funcionar, durante o ciclo inicial, nenhuma pré-forma está ainda

nas cavidades de revestimento de pré-forma 200. Portanto, o operador deve evitar que o segundo injetor injete o segundo material na segunda seção de molde durante a primeira injeção, ou permitir que o segundo material seja injetado e eje-
5 te e então descartar a pré-forma de camada única resultante compreendida exclusivamente do segundo material. Após essa etapa de partida, o operador pode controlar manualmente as operações ou programar os parâmetros desejados de tal modo que o processo seja automaticamente controlado.

10 b. Método de fabricar pré-formas de 2 camadas utilizando aparelho de sobremoldagem preferido

Pré-formas de duas camadas podem ser feitas utilizando o aparelho de sobremoldagem preferido descrito acima. Em uma modalidade preferida, a pré-forma de duas camadas
15 compreende uma camada interna que compreende poliéster e uma camada externa compreendendo material de barreira. Em modalidades especialmente preferidas, a camada interna compreende PET virgem. A descrição aqui é dirigida para descrever a formação de um único conjunto de pré-formas revestidas do
20 tipo visto na figura 3, isto é, após um conjunto de pré-formas através do processo de moldagem, sobremoldagem e ejeção, em vez de descrever a operação do aparelho como um todo. O processo descrito é dirigido a pré-formas tendo uma espessura total na porção de parede 3 de aproximadamente 3
25 mm, compreendendo aproximadamente 2 mm de PET virgem e aproximadamente 1 mm de material de barreira. A espessura das duas camadas variará em outras porções da pré-forma como mostrado na figura 3.

Será evidente para uma pessoa versada na técnica que alguns dos parâmetros detalhados abaixo diferirão se outras modalidades de pré-formas forem utilizadas. Por exemplo, a quantidade de tempo que o molde permanece fechado variará dependendo da espessura da parede das pré-formas. Entretanto, dada revelação abaixo para essa modalidade preferida e o restante da revelação da presente invenção, uma pessoa versada na técnica seria capaz de determinar parâmetros apropriados para outras modalidades de pré-forma.

10 O aparelho descrito acima é montado de modo que o injetor que fornece a seção de molde contendo as cavidades de moldagem de pré-forma 98 é alimentada com PET virgem e que o injetor fornecendo a seção de molde contendo as cavidades de revestimento de pré-forma 200 é alimentada com um
15 material de barreira. As duas metades de molde são resfriadas por fluido circulante, preferivelmente água, em uma temperatura preferivelmente de 0 - 50°C, mais preferivelmente 10 - 15°C.

A metade móvel do molde é movida de modo que o
20 molde é fechado. Um fundido de PET virgem é injetado através da parte traseira do bloco 201 e para dentro de cada cavidade de moldagem de pré-forma 98 para formar uma pré-forma não revestida que se torna a camada interna da pré-forma revestida. A temperatura de injeção do fundido de PET é preferivelmente 250 a 300°C, mais preferivelmente 265 a 280°C. O
25 molde é mantido fechado por preferivelmente 3 a 10 segundos, mais preferivelmente 4 a 6 segundos enquanto o PET é esfriado pela água que circula no molde. Durante esse tempo, as

superfícies das pré-formas que estão em contato com as superfícies das cavidades de moldagem de pré-forma 98 ou mandris 96 começam a formar uma pele enquanto os núcleos das pré-formas permanecem fundidos e não solidificados.

5 A metade móvel do molde é então movida de modo que as duas metades do molde são separadas em ou além do ponto onde as pré-formas recentemente moldadas, que permanecem nos mandris 96, estão livres do lado estacionário do molde. O interior das pré-formas, em contato com os mandris 96, con-
10 tinua a resfriar. O resfriamento é preferivelmente feito em um modo que remove calor em uma taxa maior do que a taxa de cristalização para o PET de modo que na pré-forma o PET estará no estado amorfo. A água resfriada que circula através do molde, como descrito acima, deve ser suficiente para rea-
15 lizar essa tarefa. Entretanto, embora o interior da pré-forma esteja resfriando, a temperatura da superfície exterior da pré-forma começa a se elevar, à medida que absorve calor a partir do núcleo fundido da pré-forma. Esse aquecimento começa a amolecer a pele na superfície exterior da pré-
20 forma recentemente moldada.

 A mesa giratória 202 então gira 180° de modo que cada mandril 96 tendo uma pré-forma moldada no mesmo é posicionado sobre uma cavidade de revestimento de pré-forma 200. Desse modo posicionado, cada um dos outros mandris 96 que
25 não tem pré-formas moldadas sobre o mesmo, é posicionado sobre uma cavidade de moldagem de pré-forma 98. O molde é novamente fechado. Preferivelmente o tempo entre a remoção da cavidade de moldagem de pré-forma para inserção na cavidade

de revestimento de pré-forma é de 1 a 10 segundos, mais preferivelmente 1 a 3 segundos.

Quando as pré-formas moldadas são primeiramente colocadas nas cavidades de revestimento de pré-forma 200, as
5 superfícies exteriores das pré-formas não estão em contato com uma superfície de molde. Desse modo, a pele exterior está ainda amolecida e quente como descrito acima porque o resfriamento de contato é somente do interior do mandril. A temperatura elevada da superfície exterior da pré-forma não
10 revestida (que forma a camada interna da pré-forma revestida) auxilia a promover adesão entre as camadas de barreira e PET na pré-forma revestida de barreira acabada. É postulado que as superfícies dos materiais são mais reativos quando
quentes, e desse modo interações químicas entre o material
15 de barreira e o PET virgem serão aumentadas pelas temperaturas elevadas. O material de barreira revestirá e aderirá a uma pré-forma com uma superfície fria, e desse modo a operação pode ser executada utilizando uma pré-forma não revestida
inicial fria, porém a adesão é acentuadamente melhor
20 quando o processo de sobremoldagem é feito em uma temperatura elevada, como ocorre imediatamente após a moldagem da pré-forma não revestida.

Uma segunda operação de injeção segue então em que um fundido de um material de barreira, é injetada em cada
25 cavidade de revestimento de pré-forma 200 para revestir as pré-formas. A temperatura do fundido de material de barreira é preferivelmente 160 a 300°C. A faixa de temperatura exata para qualquer material de barreira individual depende das

características específicas daquele material de barreira porém está bem compreendido nas capacidades de uma pessoa versada na técnica para determinar uma gama apropriada por experimentação de rotina dada a revelação aqui. Por exemplo, se o material de barreira PHAE XU19040.00L for utilizado, a temperatura do fundido (temperatura de injeção) é preferivelmente 160 a 240°C, mais preferivelmente 200 a 220°C. Se o Material de barreira de copoliéster B-010 for utilizado, a temperatura de injeção é preferivelmente 160 a 240°C, mais preferivelmente 200 a 220°C. Durante o mesmo tempo em que esse conjunto de pré-formas está sendo sobremoldado com material de barreira nas cavidades de revestimento de pré-forma 200, outro conjunto de pré-formas não revestidas está sendo moldado nas cavidades de moldagem de pré-forma como descrito acima.

As duas metades do molde são novamente separadas preferivelmente 3 a 10 segundos, mais preferivelmente 4 a 6 segundos após a iniciação da etapa de injeção. As pré-formas que acabaram de ser revestidos em barreira nas cavidades de revestimento de pré-forma 200, são ejetadas a partir dos mandris 96. As pré-formas não revestidas que foram moldadas há pouco em cavidades de moldagem de pré-forma 98 permanecem em seus mandris 96. A mesa giratória é então girada 180° de modo que cada mandril tendo uma pré-forma não revestida no mesmo é posicionada sobre uma cavidade de revestimento 200 e cada mandril 96 do qual uma pré-forma revestida foi removida há pouco é posicionada sobre uma cavidade de moldagem 98.

O ciclo de fechar o molde, injetar os materiais,

abrir o molde, ejetar pré-formas de barreira acabadas, girar a mesa giratória, e fechar o molde é repetido, de modo que pré-formas estão sendo continuamente moldadas e sobremoldadas. Após o primeiro molde, as pré-formas podem ser tratadas
5 superficialmente de acordo com métodos descritos aqui.

Uma das muitas vantagens de utilizar o processo revelado aqui é que os tempos de ciclo para o processo são similares àqueles para o processo padrão para produzir pré-formas não revestidas; isto é, a moldagem e revestimento de
10 pré-formas por esse processo é feita em um período de tempo similar àquele exigido para fazer pré-formas PET não revestidas de tamanho similar por métodos padrão atualmente utilizados na produção de pré-forma. Portanto, pode-se fazer pré-formas de PET revestidas em barreira em vez de pré-
15 formas PET não revestidas sem uma alteração significativa na capacidade e saída de produção.

Se um fundido de PET esfriar lentamente, o PET assumirá uma forma cristalina. Como polímeros cristalinos não moldam por sopro bem como polímeros amorfos, uma pré-forma
20 de PET cristalino não seria esperado executar também na formação de recipientes de acordo com a presente invenção. Se, entretanto, o PET for resfriado em uma taxa mais rápida do que a taxa de formação de cristal, como descrito aqui, assumirá uma forma amorfa. A forma amorfa é ideal para moldagem
25 a sopro. Desse modo, resfriamento suficiente do PET é crucial para formar pré-formas que executarão como necessário quando processado.

A taxa na qual uma camada de PET resfria em um

molde como descrito aqui, é proporcional à espessura da camada de PET, bem como a temperatura das superfícies de resfriamento com as quais está em contato. Se o fator de temperatura de molde é mantido constante, uma camada espessa de PET esfria mais lentamente do que uma camada delgada. Isso é porque demora um período de tempo mais longo para que calor transfira da porção interna de uma camada PET espessa para a superfície externa do PET que está em contato com as superfícies de resfriamento do molde do que seria para uma camada mais delgada de PET devido à maior distância que o calor deve se deslocar na camada mais espessa. Desse modo, uma pré-forma tendo uma camada mais espessa de PET necessita estar em contato com as superfícies de resfriamento do molde por um período de tempo mais longo do que uma pré-forma tendo uma camada mais delgada de PET. Em outras palavras, com todas as coisas iguais, demora mais tempo para moldar uma pré-forma tendo uma parede espessa de PET do que demora em moldar uma pré-forma tendo uma parede delgada de PET.

As pré-formas não revestidas da presente invenção, incluindo aquelas feitas pela primeira injeção no aparelho acima descrito, são preferivelmente mais delgadas do que uma pré-forma PET convencional para um tamanho dado de recipiente. Isso é porque ao fabricar as pré-formas revestidas de barreira da presente invenção, uma quantidade do PET que estaria em uma pré-forma de PET convencional pode ser deslocada por uma quantidade similar de um dos materiais de barreira preferidos. Isso pode ser feito porque os materiais de barreira preferidos têm propriedades físicas similares a

PET, como descrito acima. Desse modo, quando os materiais de barreira deslocam uma quantidade aproximadamente igual de PET nas paredes de uma pré-forma ou recipiente, não haverá uma diferença significativa no desempenho físico do recipiente. Como as pré-formas não revestidas preferidas que formam a camada interna das pré-formas revestidas de barreira da presente invenção são de parede delgada, as mesmas podem ser removidas do molde mais cedo do que suas cópias convencionais de parede mais grossa. Por exemplo, a pré-forma não revestida da presente invenção pode ser removida do molde preferivelmente aproximadamente após 4-6 segundos sem cristalização, em comparação com aproximadamente 14-24 segundos para uma pré-forma de PET convencional tendo uma espessura de parede total de aproximadamente 3 mm. Em tudo, o tempo para fabricar uma pré-forma revestida de barreira da presente invenção é igual a ou levemente maior (até aproximadamente 30%) do que o tempo necessário para fazer uma pré-forma de PET de monocamada com essa mesma espessura total.

Adicionalmente, como os materiais de barreira preferidos são amorfos, não exigirão o mesmo tipo de tratamento que o PET. Desse modo, o tempo de ciclo para um processo de moldagem-sobremoldagem como descrito acima, é genericamente determinado pelo tempo de resfriamento exigido pelo PET. No método descrito acima, pré-formas revestidas de barreira podem ser feitas aproximadamente no mesmo tempo que leva para produzir uma pré-forma convencional não revestida.

As características físicas dos materiais de barreira preferidos da presente invenção ajudam a tornar traba-

lhável esse tipo de desenho de pré-forma. Devido à similaridade em propriedades físicas, os recipientes tendo porções de parede que são principalmente material de barreira podem ser fabricados sem sacrificar o desempenho do recipiente. Se
5 o material de barreira utilizado não fosse similar a PET, um recipiente tendo uma composição de parede variável como na figura 4 teria provavelmente pontos fracos ou outros defeitos que poderiam afetar o desempenho do recipiente.

Todas as patentes e publicações mencionadas aqui
10 são pela presente incorporadas a título de referência na íntegra. Exceto como adicionalmente descrito aqui, certas modalidades, características, sistemas, dispositivos, materiais, métodos e técnicas descritas aqui podem, em algumas modalidades, ser similares a qualquer uma ou mais das modali-
15 dades, características, sistemas, dispositivos, materiais, métodos e técnicas descritas nas patentes US nos. 6.109.006; 6.808.820; 6.528.546; 6.312.641; 6.391.408; 6.352.426; 6.676.883; pedidos de patente US nos. 09/745.013 (publicação no. 2002-0100566); 10/168.496 (publicação no. 2003-0220036);
20 09/844.820 (2003-0031814); 10/090.471 (publicação no. 2003-0012904); 10/395.899 (publicação no. 2004-0013833); 10/614.731 (publicação no. 2004-0071885), 11/149.984 (publicação número 2006-0051451A1); pedido provisório 60/563.021, depositado em 16 de abril de 2004, pedido provisório
25 60/575.231, depositado em 28 de maio de 2004, pedido provisório 60/586.399, depositado em 7 de julho de 2004, pedido provisório 60/620.160, depositado em 18 de outubro de 2004, pedido provisório 60/621.511, depositado em 22 de outubro de

2004, e pedido provisório 60/643.008, depositado em 11 de janeiro de 2005, pedido de patente US no. de série 11/108.342 intitulado MONO AND MULTI-LAYER ARTICLES AND COMPRESSION METHODS OF MAKING THE SAME, depositado em 18 de 5 abril de 2005, pedido de patente US no. de série 11/108.345 intitulado MONO AND MULTI-LAYER ARTICLES AND INJECTION METHODS OF MAKING THE SAME, depositado em 18 de abril de 2005, pedido de patente US no. de série 11/108.607 intitulado MONO AND MULTI-LAYER ARTICLES AND EXTRUSION METHODS OF 10 MAKING THE SAME, depositado em 18 de abril de 2005, que são pela presente incorporados a título de referência na íntegra. Além disso, as modalidades, características, sistemas, dispositivos, materiais, métodos e técnicas descritos aqui podem, em certas modalidades, ser aplicados a ou utilizados 15 com relação a qualquer uma ou mais das modalidades, características, sistemas, dispositivos, materiais, métodos e técnicas revelados nos pedidos e patentes acima mencionados.

Os diversos métodos e técnicas descritos acima fornecem diversas maneiras para realizar a invenção. Evidentemente, deve ser entendido que não necessariamente todos os 20 objetivos ou vantagens descritos podem ser obtidos de acordo com qualquer modalidade específica aqui descrita.

Além disso, o técnico especializado reconhecerá a intercambialidade de várias características de modalidades 25 diferentes. Similarmente, as várias características e etapas discutidas acima, bem como outros equivalentes conhecidos para cada característica ou etapa, podem ser misturadas e combinadas por uma pessoa com conhecimentos comuns na arte

para executar métodos de acordo com princípios aqui descritos.

Embora a invenção tenha sido revelada no contexto de certas modalidades e exemplos, será entendido por aqueles versados na arte que a invenção estende-se além das modalidades especificamente reveladas para outras modalidades e/ou
5 usos alternativos e modificações óbvias e equivalentes dos mesmos. Por conseguinte, a invenção não pretende ser limitada pelas revelações específicas de modalidades preferidas na presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de aplicar um ou mais revestimentos em um artigo, o método sendo **CARACTERIZADO** por compreender:

tratar uma superfície de um substrato de artigo
5 com um ou mais selecionados do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento por ar de plasma e tratamento por arco de plasma;

aplicar uma primeira solução, dispersão ou emulsão
10 à base de água, de um material de barreira de gás em uma superfície do substrato de artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma primeira camada de revestimento; e

secar a primeira camada de revestimento.

15 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender ainda:

aplicar uma segunda solução, dispersão ou emulsão
à base de água de um material de revestimento resistente à
água em uma superfície externa do artigo por revestimento
20 por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma segunda camada de revestimento,

secar a segunda camada de revestimento.

3. Método, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de tratar uma superfície de um substrato de artigo é anterior à etapa de aplicar o material de barreira de gás.
25

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** por compreender ainda:

tratar a primeira camada de revestimento seca com um ou mais selecionado do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento por ar de plasma e tratamento por arco de plasma;

5 aplicar uma segunda solução, dispersão ou emulsão à base de água, de um material de revestimento resistente à água em uma superfície externa do artigo por revestimento por imersão, pulverização ou fluxo para formar uma segunda camada de revestimento,

10 secar a segunda camada de revestimento.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de barreira de gás compreende um ou mais de um polímero ou copolímero de álcool de vinila e um Termoplástico do tipo
15 fenóxi.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de barreira de gás compreende um polímero ou copolímero de álcool de vinila.

20 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de barreira de gás compreende um ou mais selecionado entre EVOH e PVOH.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de barreira de gás compreende um termoplástico do tipo fenó-
25 xi.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de barreira de gás compreende um PHAE.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de barreira de gás compreende uma mistura de dois ou mais selecionados entre EVOH, PVOH e um PHAE.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 até 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero de poliolefina.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de revestimento resistente à água compreende PE, PP ou copolímeros dos mesmos.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 até 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de revestimento resistente à água compreende uma cera.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 até 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de revestimento resistente à água compreende um polímero ou copolímero acrílico.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 até 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de revestimento resistente à água compreende mistura de polipropileno e EAA.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o substra-

to de artigo compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em PET, PP e PLA.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma camada superior de revestimento compreende PEI.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 até 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a segunda camada de revestimento é uma camada superior de revestimento.

19. Método para fabricar um artigo revestido de barreira **CARACTERIZADO** por compreender:

fornecer um artigo, o artigo tendo uma superfície;

tratar uma superfície do artigo com um ou mais selecionados do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento por ar de plasma e tratamento por arco de plasma;

colocar um primeiro material de barreira na superfície do artigo para formar um artigo com camadas de barreira;

em que o primeiro material de barreira é colocado na superfície por um método de revestimento selecionado do grupo que consiste em revestimento por imersão, revestimento por pulverização, revestimento por fluxo e sobremoldagem.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método de revestimento é sobremoldagem.

21. Método, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método de revestimento é revestimento por fluxo.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 até 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a superfície do artigo compreende um ou mais selecionados entre PET, PP ou PLA.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 até 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro material de barreira compreende um ou mais selecionados entre um polímero ou copolímero de álcool de vinila e um Termoplástico do tipo fenóxi.

24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 até 23, **CARACTERIZADO** por compreender ainda:

15 tratar uma superfície do artigo com camada de barreira com um ou mais selecionado do grupo que consiste em tratamento por chama, tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento por ar de plasma e tratamento por arco de plasma.

20 25. Método, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** por compreender ainda:

colocar um segundo material de barreira na superfície do artigo para formar um artigo com camadas de barreira;

25 em que o segundo material de barreira é colocado na superfície por um método de revestimento selecionado do grupo que consiste em revestimento por imersão, revestimento por pulverização, revestimento por fluxo, e sobremoldagem.

26. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o segundo material de barreira compreende um ou mais selecionados do grupo que consiste em um polímero ou copolímero acrílico, um polímero ou copolímero de poliolefina, um poliuretano, um polímero de epóxi, e uma cera.

27. Método de formar uma pré-forma moldada por injeção, **CARACTERIZADO** por compreender:

10 moldar por injeção um primeiro material em uma primeira cavidade de molde, o primeiro material compreendendo um ou mais selecionados do grupo que consiste em poliéster, poliolefina, ácido poliláctico, e um termoplástico de fenóxi para formar um artigo;

15 tratar pelo menos uma porção de uma superfície do artigo com um tratamento por plasma;

20 moldar por injeção um segundo material no artigo em uma segunda cavidade de molde, o segundo material compreendendo um ou mais selecionado do grupo que consiste em uma poliéster, uma poliolefina, ácido poliláctico e uma poliamida;

em que o segundo material está diretamente em contato com a porção da superfície tratada por plasma.

28. Método, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de o primeiro material compreende PEI.

25 29. Método, de acordo com as reivindicações 27 ou 28, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o tratamento por plasma é fornecido ao artigo por uma ou mais cabeças de plasma.

30. Método, de acordo com as reivindicações 27, 28 ou 29, **CARACTERIZADO** por compreender ainda fornecer o tratamento por plasma ao artigo por um túnel configurado para expor uma superfície do artigo ao tratamento por plasma.

5 31. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 30, **CARACTERIZADO** pelo fato de que um revestimento do artigo compreende PGA.

 32. Método, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o revestimento é um revesti-
10 mento de base no artigo.

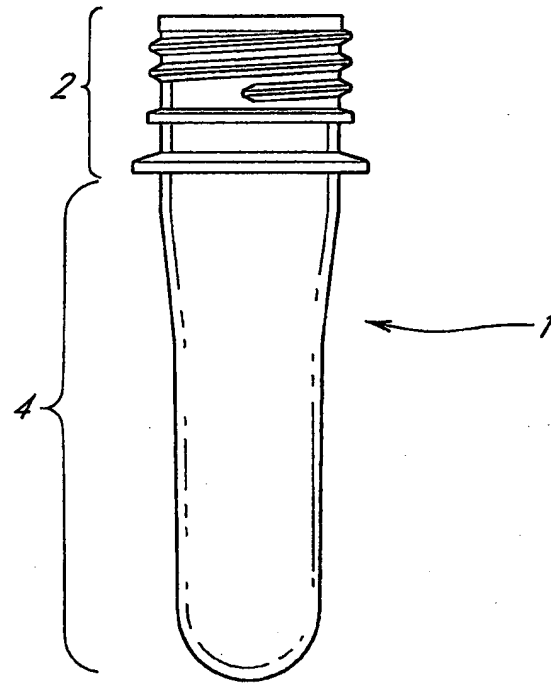


FIG. 1

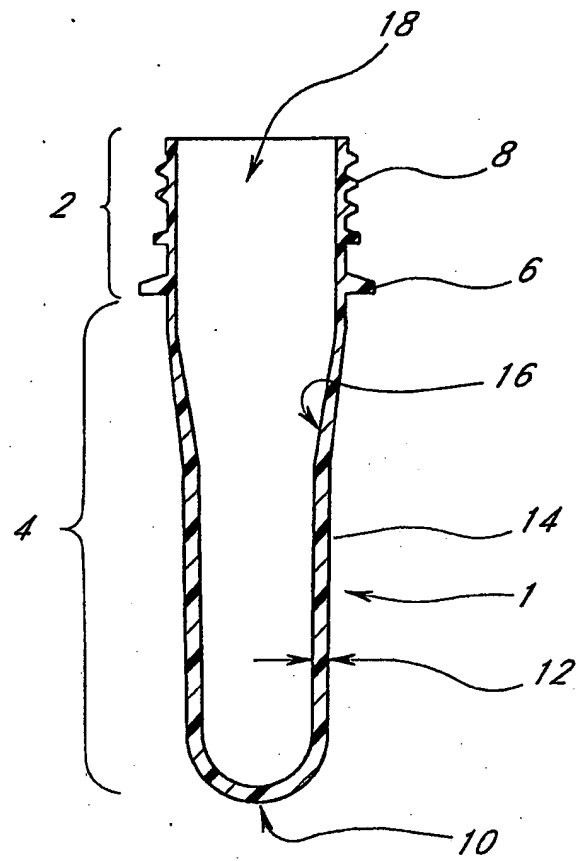


FIG. 2

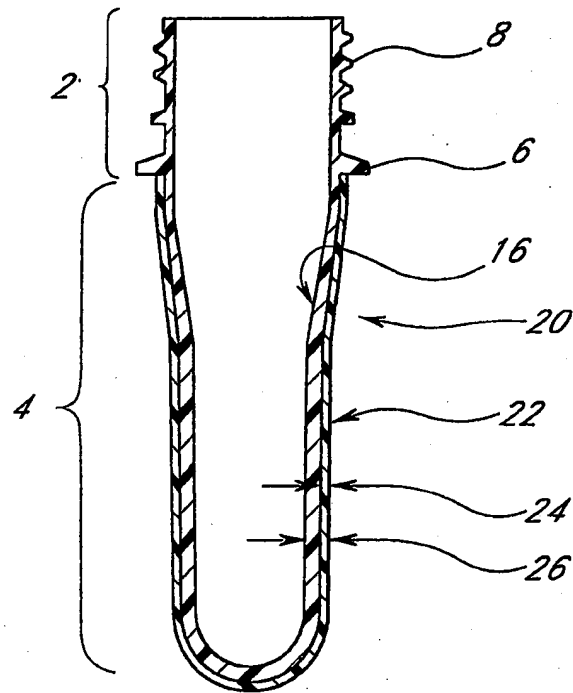


FIG. 3

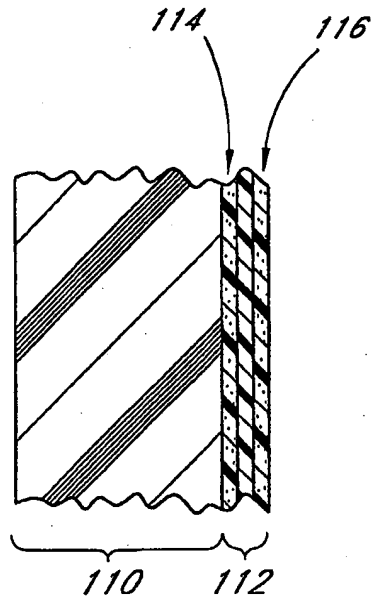


FIG. 4

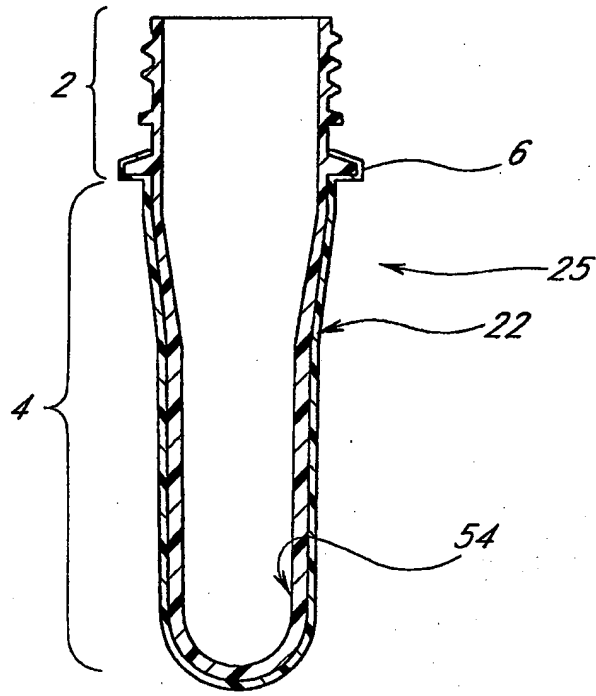


FIG. 5

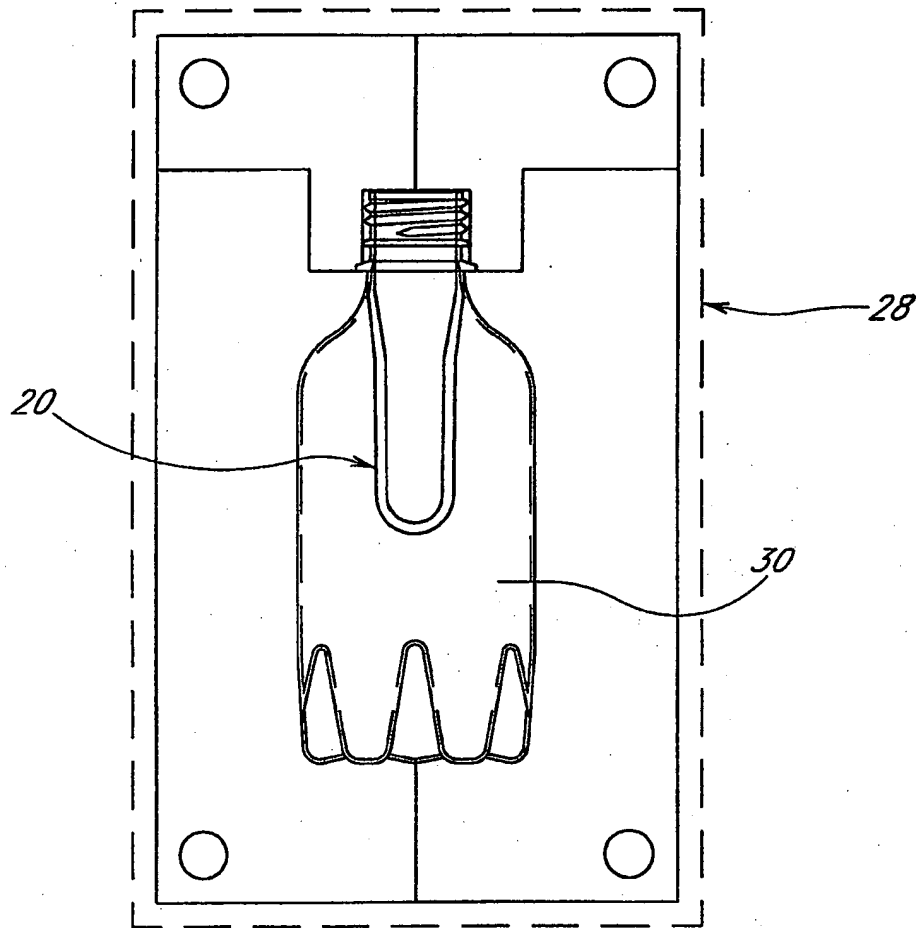


FIG. 6

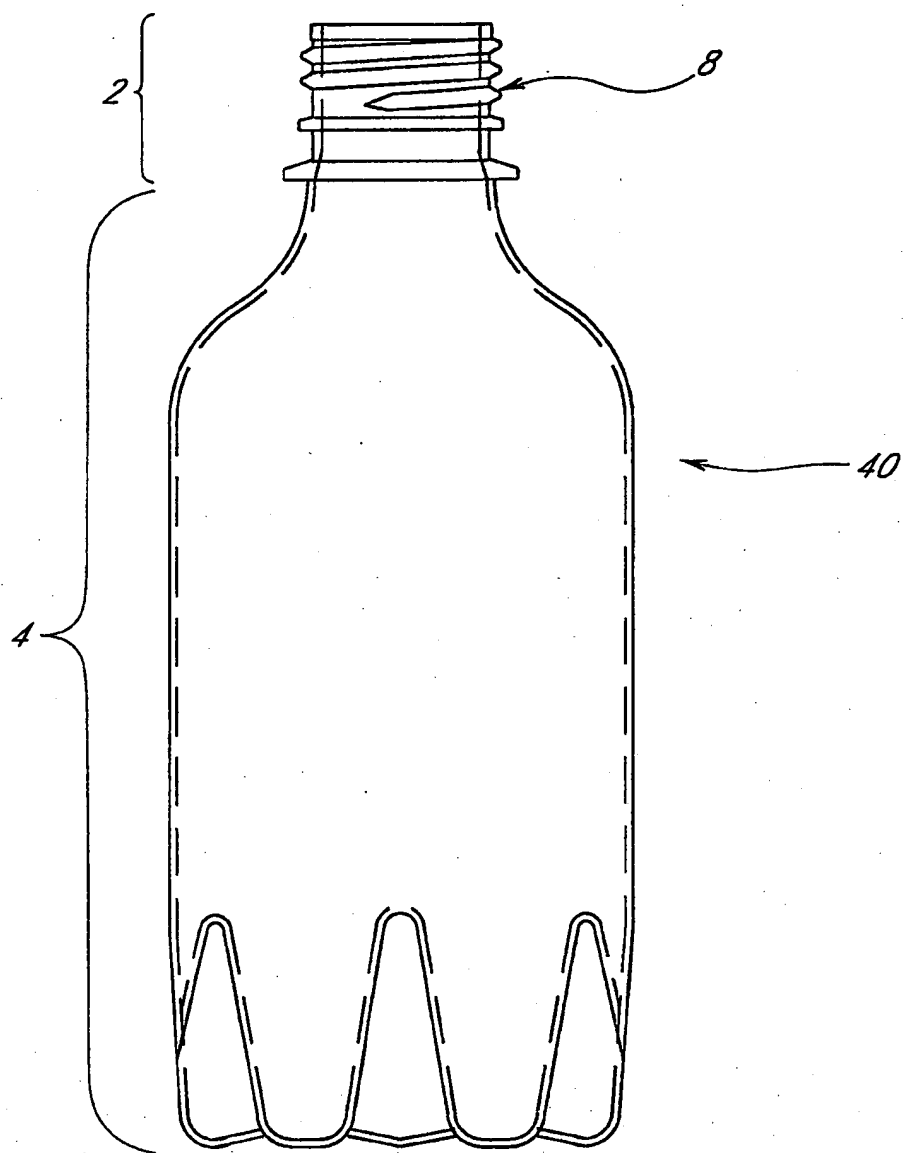


FIG. 7

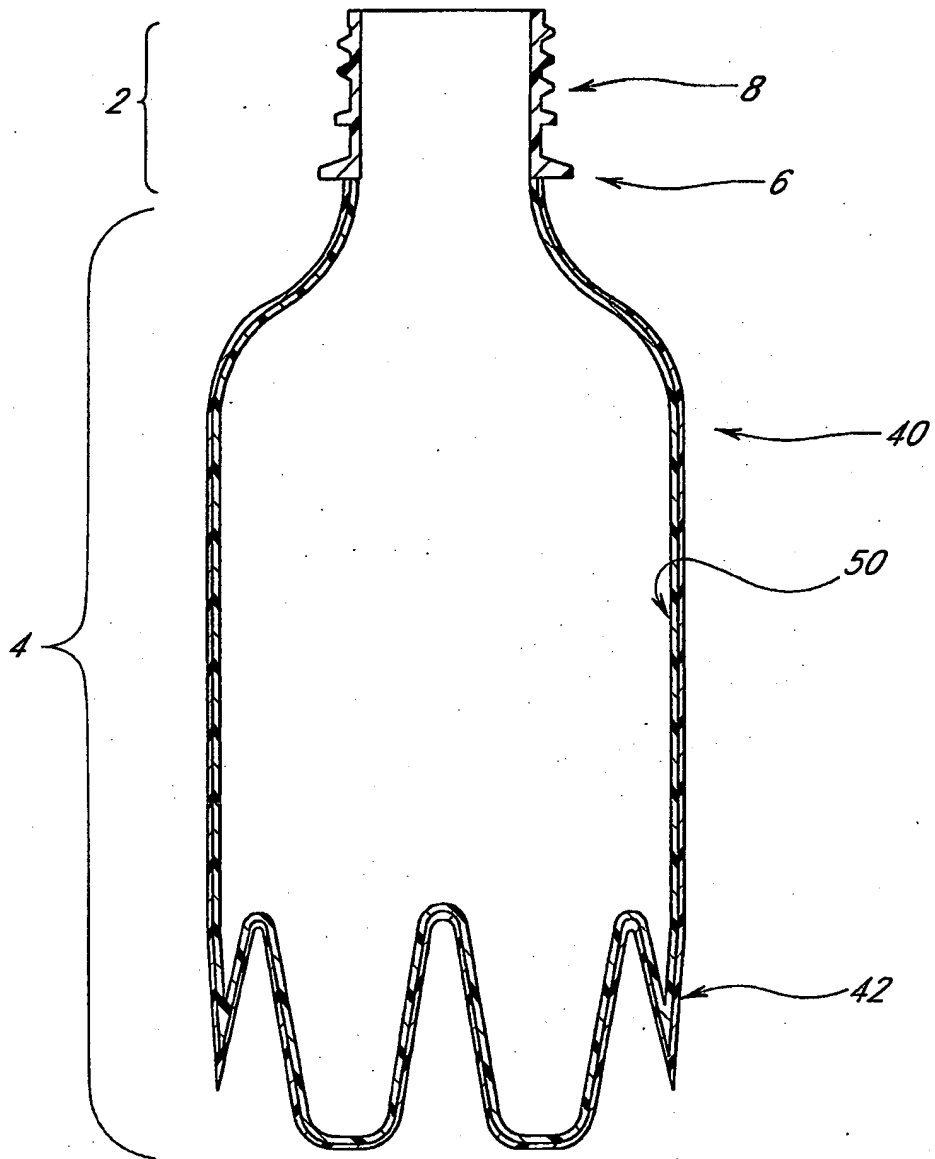


FIG. 8

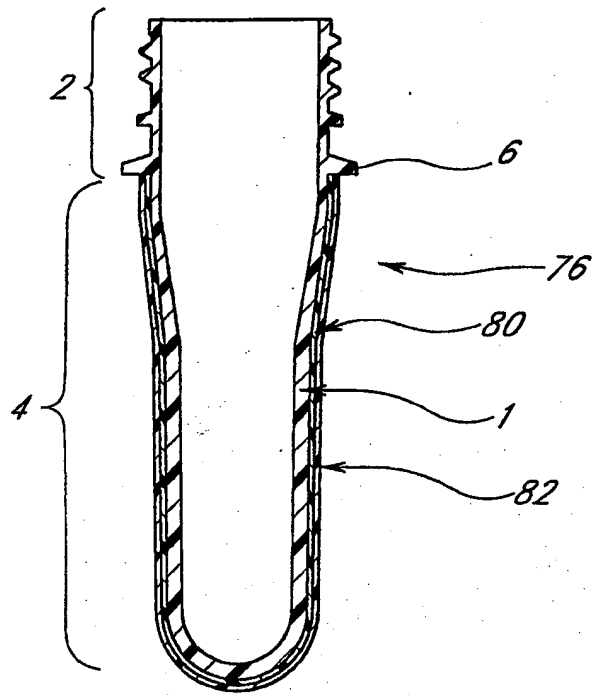
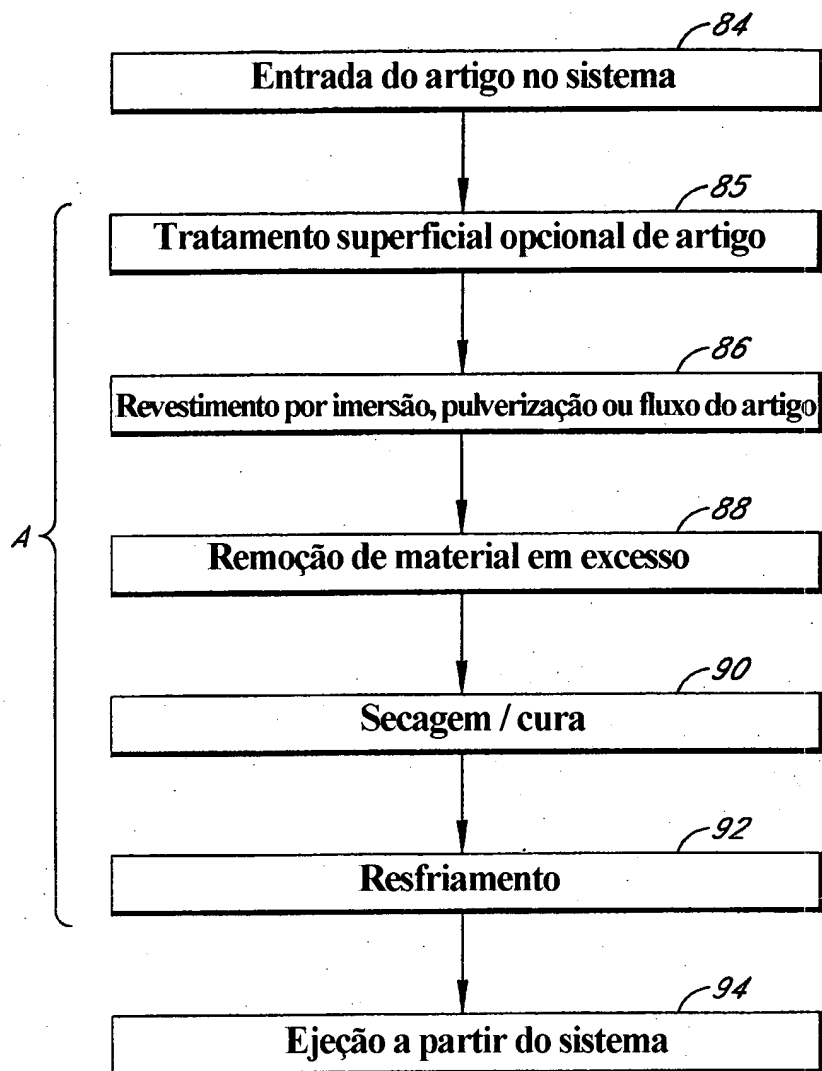


FIG. 9

*FIG. 10*

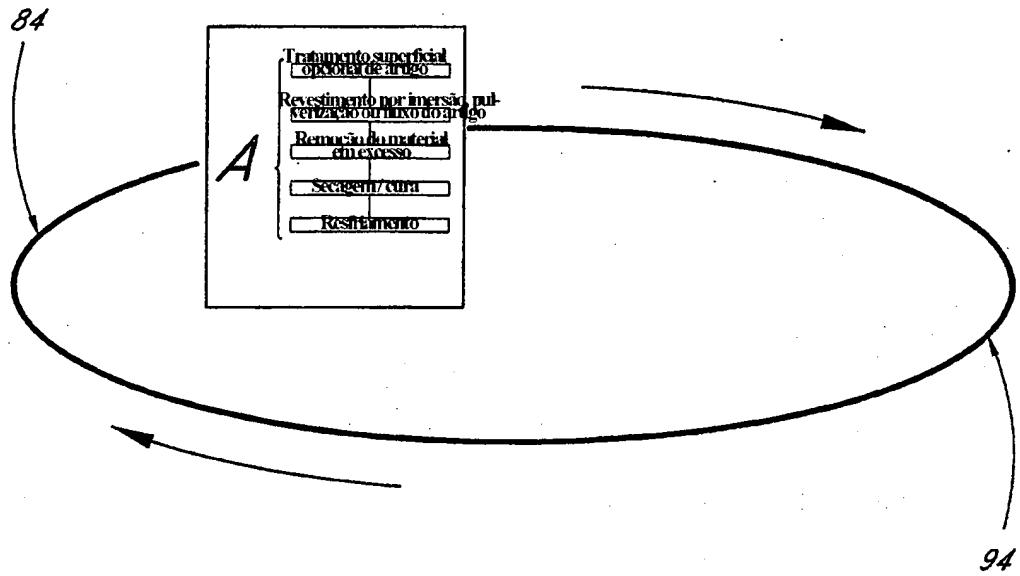


FIG. 11

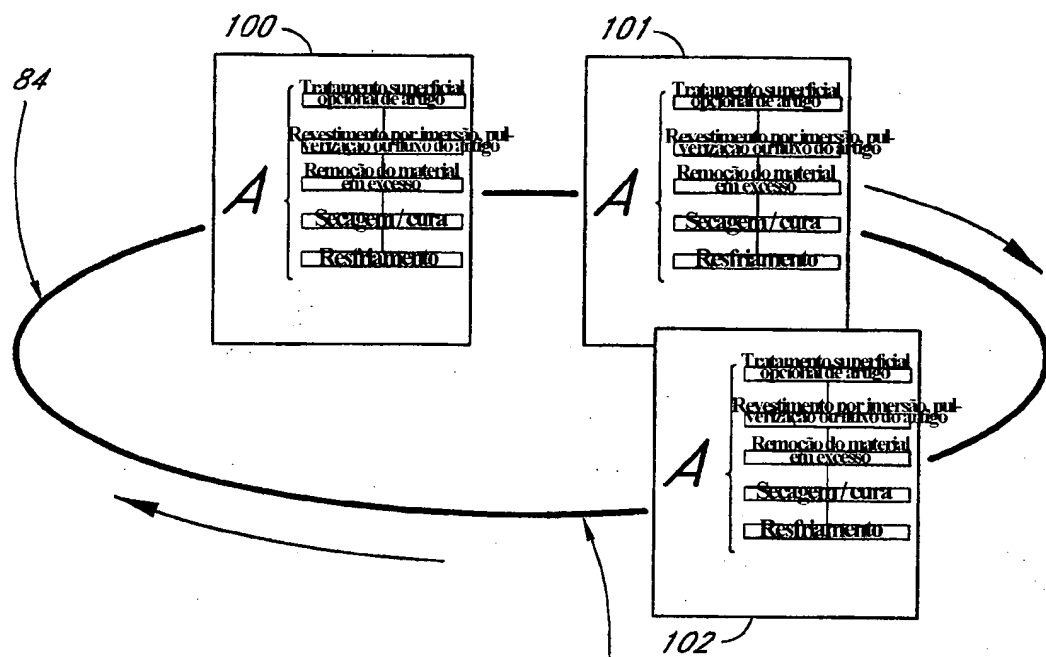
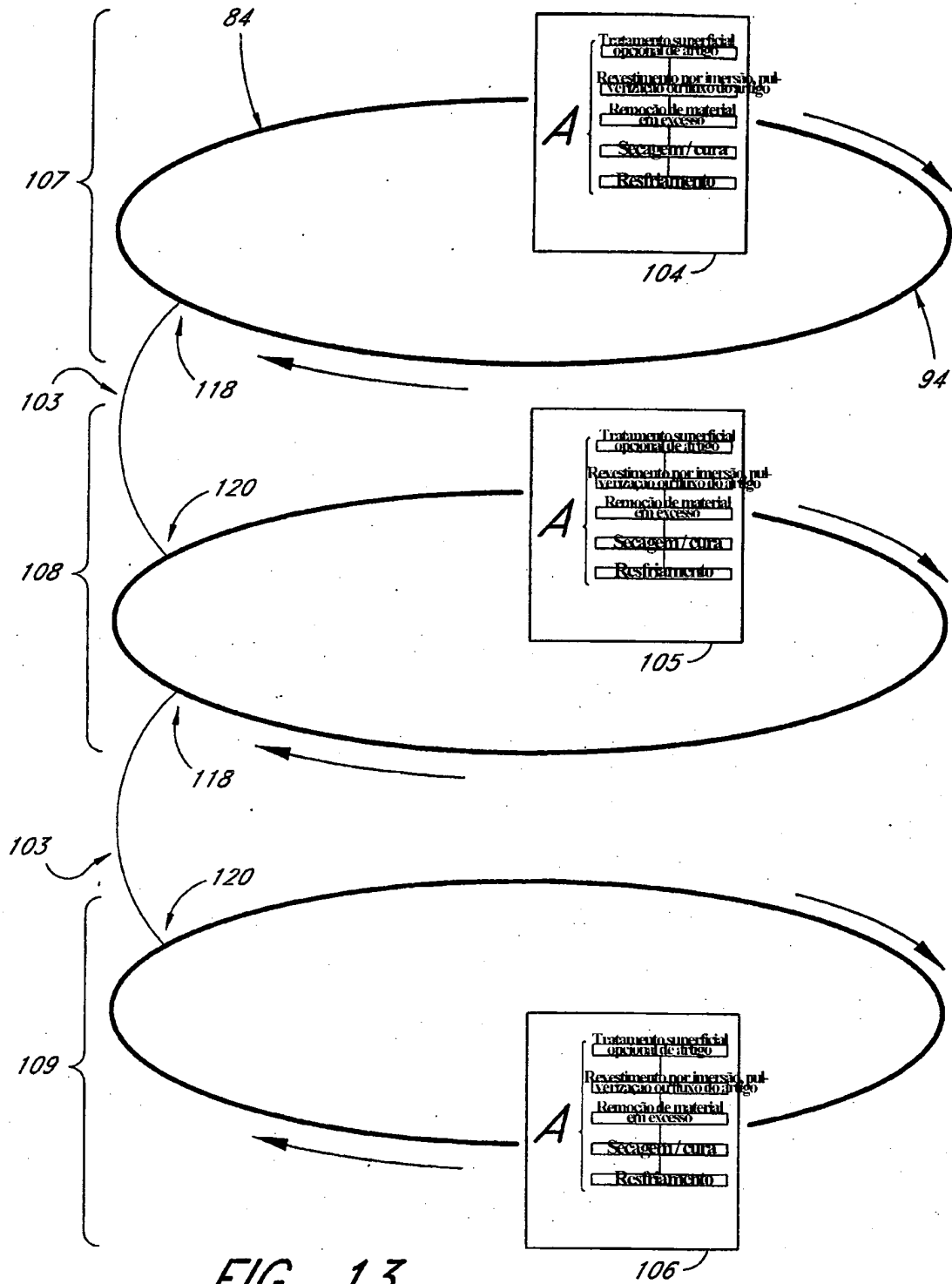


FIG. 12



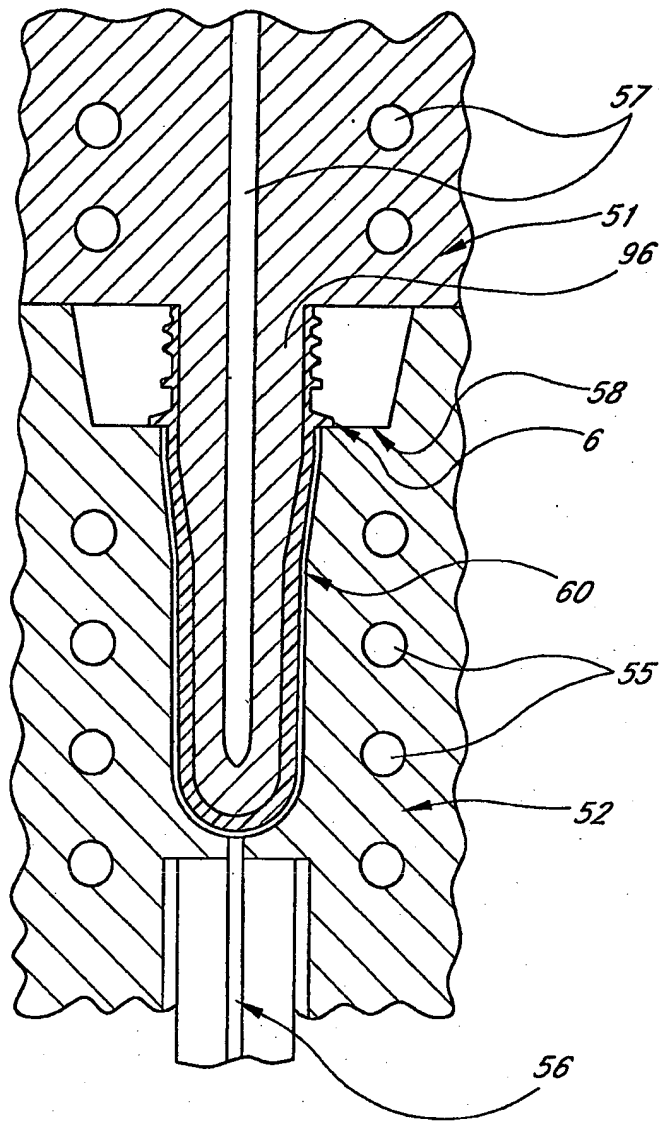
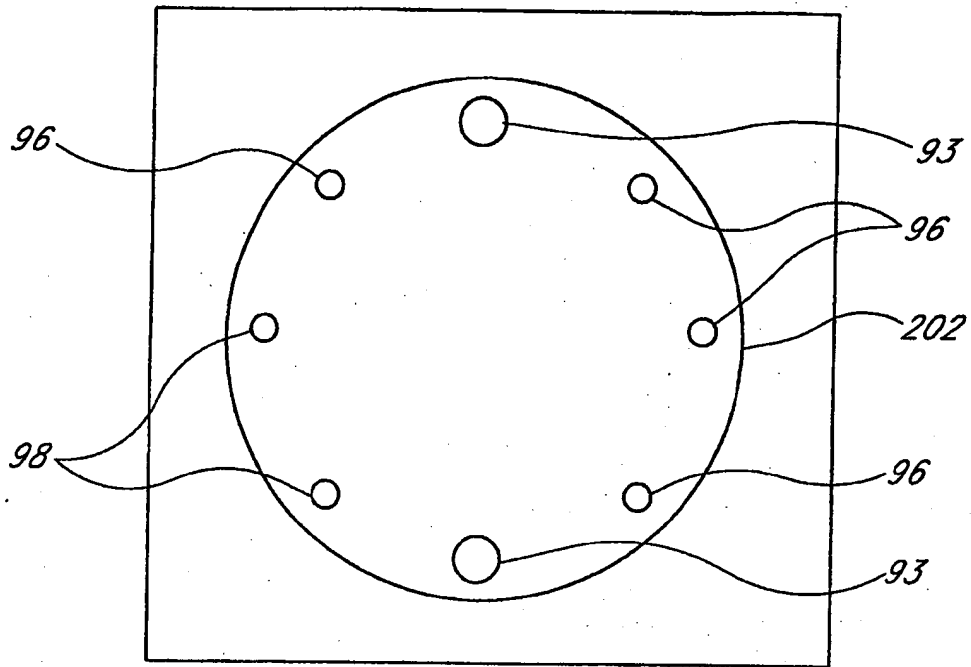
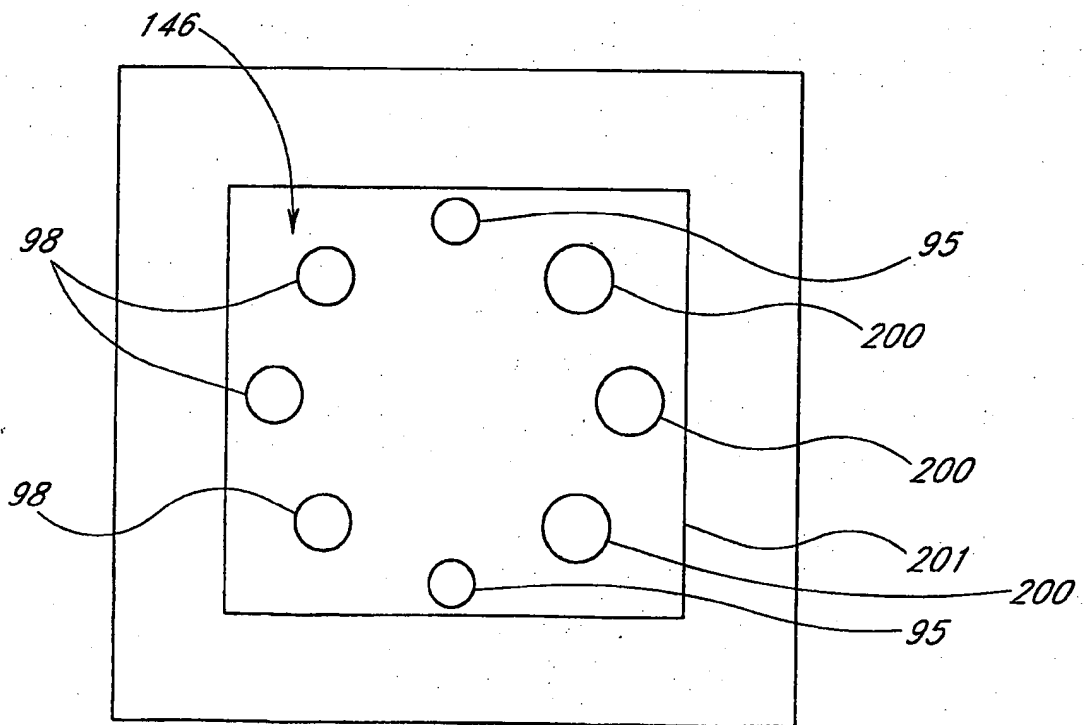
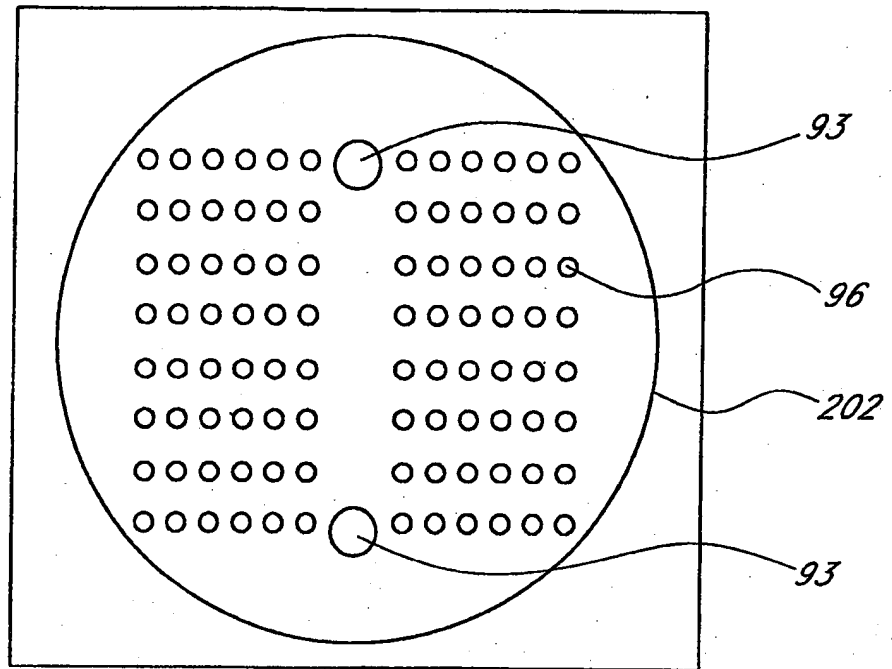
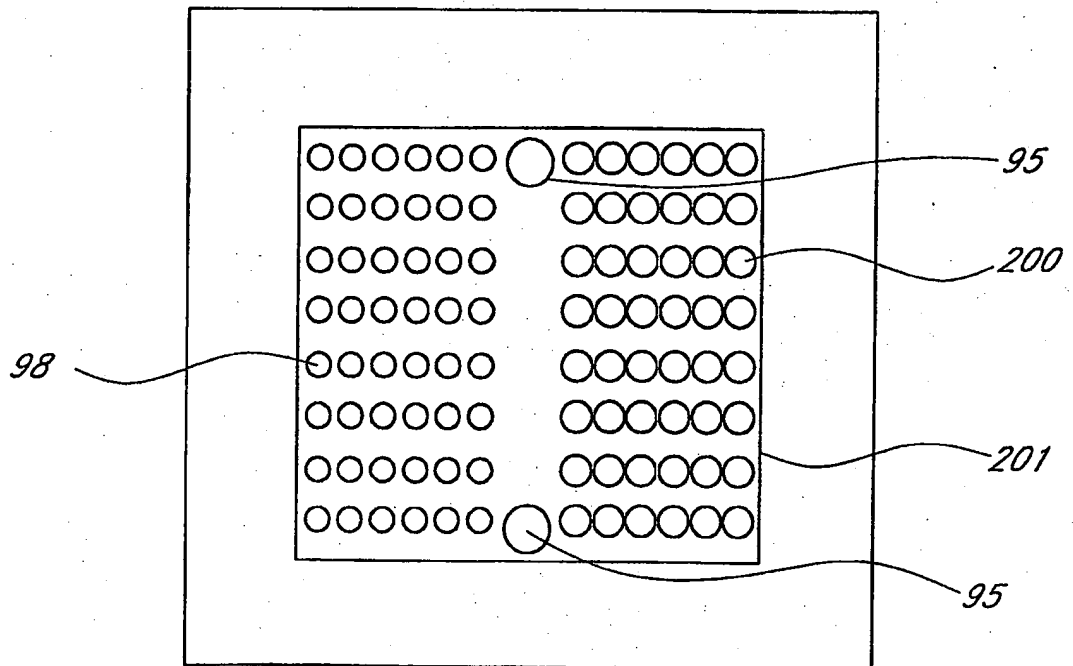
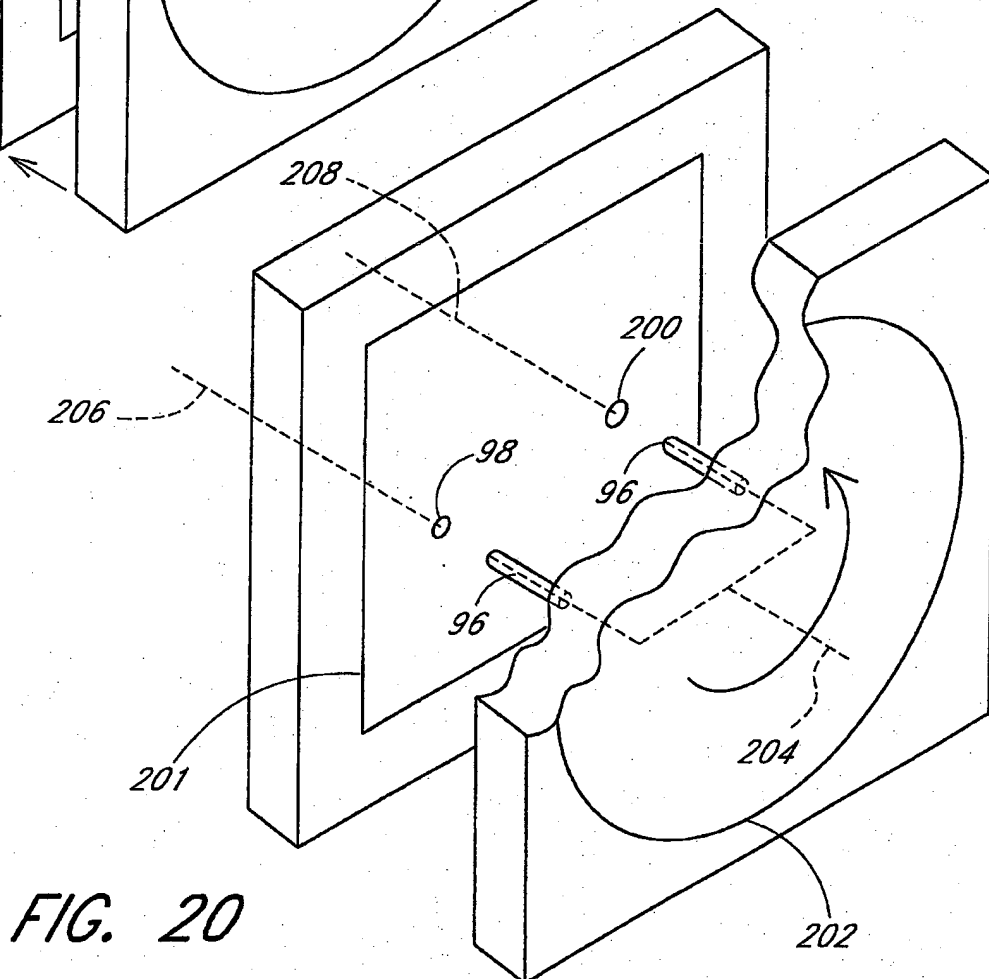
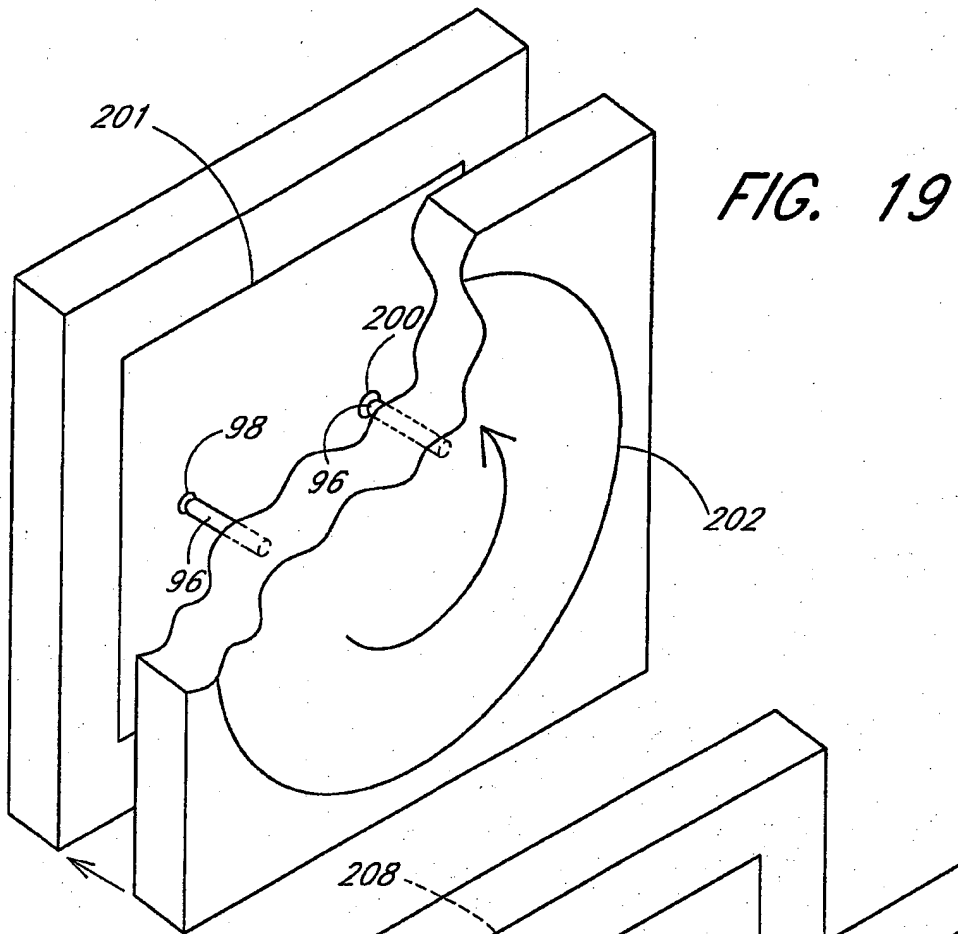


FIG. 14

*FIG. 15**FIG. 16*

*FIG. 17**FIG. 18*



RESUMO

"MÉTODOS DE FORMAR ARTIGOS DE MULTICAMADAS POR APLICAÇÕES DE TRATAMENTO SUPERFICIAL"

Artigos revestidos podem compreender uma ou mais
5 camadas de revestimento, incluindo revestimentos resistentes
à água. Um método compreende aplicar tais camadas de reves-
timento por tratamento do substrato de artigo por um ou mais
métodos selecionados entre tratamento por chama, tratamento
corona, tratamento por ar ionizado, tratamento por ar de
10 plasma e tratamento por arco de plasma e revestimento por
imersão, pulverização ou fluxo. Adicionalmente, um método
compreende moldar por injeção um primeiro material de subs-
trato para formar um artigo, tratar a superfície de artigo
por um ou mais métodos selecionados do tratamento por chama,
15 tratamento corona, tratamento por ar ionizado, tratamento
por ar de plasma e tratamento por arco de plasma, e sobre-
moldagem do substrato de artigo com um ou mais materiais de
barreira.