

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.05.20	(73) Titular(es): GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.
(30) Prioridade(s): 2007.06.01 US 809761	RICARDO MARGAIN NO. 444 TORRE SUR, PISO
(43) Data de publicação do pedido: 2010.02.17	16 COL. VALLE DEL CAMPESTRE SAN PEDRO
(45) Data e BPI da concessão: 2014.05.21 161/2014	GARZA GARCIA, NUEVO LEON 66265 MX
	(72) Inventor(es):
	MARK EDWARD STEWART US
	STEPHEN WEINHOLD US
	FREDERICK LESLIE COLHOUN US
	RICHARD DALTON PETERS US
	ROGER LEE MARTIN US
	(74) Mandatário:
	ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
	RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MISTURAS DE POLIÉSTER EXIBINDO TENACIDADE A BAIXA TEMPERATURA**

(57) Resumo:

SÃO REVELADAS MISTURAS DE POLÍMERO ADEQUADAS PARA EMBALAGEM QUE INCLUEM UM OU MAIS MODIFICADORES DE IMPACTO; E UM OU MAIS HOMOPOLÍMEROS OU COPOLÍMEROS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO EM FASE DE FUNDIDO UTILIZANDO UM SISTEMA DE CATALISADOR COMPREENDENDO ÁTOMOS DE ALUMÍNIO NUMA QUANTIDADE, POR EXEMPLO, DE CERCA DE 3 PPM A CERCA DE 60 PPM E UM OU MAIS ÁTOMOS DE METAL ALCALINO-TERROSO, ÁTOMOS DE METAL ALCALINO OU RESÍDUOS DE COMPOSTO ALCALINO NUMA QUANTIDADE, POR EXEMPLO, DE CERCA DE 1 PPM A CERCA DE 25 PPM, EM CADA CASO COM BASE NO PESO DO UM OU MAIS HOMOPOLÍMEROS OU COPOLÍMEROS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO). AS MISTURAS DE POLÍMERO REVELADAS EXIBEM TENACIDADE A BAIXA TEMPERATURA MELHORADA EM COMPARAÇÃO COM MISTURAS PRODUZIDAS UTILIZANDO POLÍMEROS PREPARADOS COM SISTEMAS DE CATALISADOR CONVENCIONAIS.

RESUMO

"Misturas de poliéster exibindo tenacidade a baixa temperatura"

São reveladas misturas de polímero adequadas para embalagem que incluem um ou mais modificadores de impacto; e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) obtidos por polimerização em fase de fundido utilizando um sistema de catalisador compreendendo átomos de alumínio numa quantidade, por exemplo, de cerca de 3 ppm a cerca de 60 ppm e um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino numa quantidade, por exemplo, de cerca de 1 ppm a cerca de 25 ppm, em cada caso com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno). As misturas de polímero reveladas exibem tenacidade a baixa temperatura melhorada em comparação com misturas produzidas utilizando polímeros preparados com sistemas de catalisador convencionais.

DESCRIÇÃO

"Misturas de poliéster exibindo tenacidade a baixa temperatura"

1. Campo do invento

Este invento refere-se a misturas de polímero que são particularmente úteis para modelação ou formação em recipientes e artigos modelados similares por procedimentos de termoformação. Mais especificamente, as novas misturas de polímero compreendem um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poliéster termoplásticos, um modificador de impacto e um agente de nucleação para melhorar a velocidade de cristalização da mistura de polímero. As misturas de polímero exibem resistência ao impacto melhorada, particularmente a baixas temperaturas, e são adequadas para tabuleiros (recipientes) para alimentos que podem ser submetidos a baixas temperaturas (refrigeração).

2. Antecedentes do invento

Os poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno) (PET) são termoplásticos de engenharia utilizados numa ampla variedade de aplicações finais, tais como fibras, películas, componentes de automóvel, recipientes para alimentos e bebidas e outros. O PET pode ser processado por uma variedade de técnicas incluindo moldagem por injeção, moldagem por compressão, extrusão, termoformação, moldagem por sopro, e suas combinações. Extrudido numa película (também conhecida como, folha) com uma espessura entre 100 e 1000 micron, o PET pode ser utilizado conforme fabricado ou modelado, e.g., por termoformação, em artigos tais como placards, sinais, cartões de crédito ou débito, ou artigos de embalagem. Por exemplo, material de PET em película extrudida pode ser utilizado para fabricar tabuleiros, embalagens ou recipientes nos quais alimentos congelados podem ser não só armazenados mas também aquecidos e/ou cozinhados num forno. Como aqui utilizados, os termos tabuleiro ou tabuleiros pretendem incluir embalagens e recipientes nos quais alimentos, especialmente alimentos congelados, são embalados e vendidos para subsequente aquecimento e/ou confecção enquanto ainda no tabuleiro,

embalagem ou recipiente. Tabuleiros para alimentos fabricados a partir de PET cristalizado mantêm boa estabilidade dimensional numa gama de temperaturas habitualmente encontradas durante a confecção em forno tanto de microondas como de convecção.

Um problema encontrado com tabuleiros para alimentos em PET é que estes ocasionalmente quebram quando se deixam cair tabuleiros contendo alimentos congelados. Um modo de melhorar a tenacidade dos tabuleiros a baixa temperatura, conforme medida por diminuição da temperatura de transição dúctil-para-frágil, é utilizar PET de peso molecular elevado na fabricação do tabuleiro. Por conseguinte, o PET utilizado em tabuleiros para alimentos é muitas vezes especialmente fabricado até uma viscosidade intrínseca (It.V.) de cerca de 0,90 a cerca de 1,05 dL/g. Outra abordagem é adicionar um modificador de impacto ao PET durante o processo de extrusão de película. Em geral, os tabuleiros são mais resistentes quando se utilizam ambas as abordagens.

A Patente dos E.U.A. 4 172 859 revela que materiais poliméricos úteis como modificadores de impacto deverão (i) possuir um módulo 1/10 do módulo do material de matriz de poliéster, (ii) ser bem dispersos no material de matriz em fases discretas com um tamanho de 0,01 micron a 3,0 micron, e (iii) ligar-se bem à matriz.

Polímeros de módulo baixo habitualmente utilizados como modificadores de impacto caem dentro de várias classes gerais. A primeira classe compreende borrachas baseadas em butadieno ou isopreno, e.g., polibutadieno, poli-isopreno, borracha natural, estireno-butadieno (SBR), acrilonitrilo-butadieno (ABN ou borracha de nitrilo), estireno-butadieno-estireno (SBS) ou SBS hidrogenado, copolímeros de bloco (estireno-etileno-buteno-estireno) (SEBS), ou polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) contendo níveis elevados de butadieno. As borrachas à base de butadieno têm geralmente temperaturas de transição vítrea (T_g 's) baixas que ajudam a melhorar a tenacidade a baixa temperatura, mas estas podem não ser estáveis sob as temperaturas elevadas às quais os poliésteres são processados. A segunda classe principal de modificadores de impacto compreende elastómeros baseados em

polietileno, e.g., borrachas de etileno-propileno (EPR) ou EPRs com uma pequena quantidade de porção dieno de cadeia lateral (EPDM), copolímeros de etileno-acrilato tais como etileno/acrilato de metilo, etileno/acrilato de etilo, etileno/acrilato de butilo e etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo, ou copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA). Um terceiro grupo de modificadores de impacto consiste de modificadores de impacto de núcleo-invólucro tais como aqueles que contêm um invólucro duro de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) com um núcleo quer de metacrilato de butadieno-butadieno-estireno (MBS) quer de acrilato de butilo (acrílico), e.g., PARALOID fabricado pela Rohm & Haas Company. Estão também disponíveis comercialmente modificadores de impacto de núcleo-invólucro baseados em acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), e.g., BLENDEX fabricado pela GE Specialty Chemicals. Outros elastômeros que podem servir como modificadores de impacto incluem poliésteres, e.g., HYTREL fabricado pela E.I. duPont de Nemours Company e ECDEL fabricado pela Eastman Chemical Company, e poliuretanos, e.g., PELLETHANE fabricado pela Dow Chemical Company, ou borrachas de silicone.

Ajustando adequadamente as viscosidades de fundido da matriz e do modificador de impacto às temperaturas da mistura de fundido, pode ser criada uma fase de modificador de impacto discreta fina pelas forças de cisalhamento obtidas durante o processamento do fundido. Um parafuso de mistura tem de ser desenhado adequadamente para criar os campos de cisalhamento apropriados durante um processo de formulação/extrusão. No entanto, modificadores de impacto dispersos por acção puramente mecânica podem voltar a coalescer durante uma etapa posterior de processamento onde o cisalhamento pode ser reduzido.

Alternativamente, modificadores de impacto podem ser fabricados até um tamanho inerentemente pequeno utilizando latex ou outros processos de polimerização. Modificadores de impacto fabricados deste modo contêm muitas vezes um invólucro rígido de polímero mais duro e são, por isso, frequentemente referidos como modificadores de impacto de núcleo-invólucro. Estes modificadores de impacto podem ser produzidos em tamanhos de 0,2 - 0,5 micron idealmente adaptados para modificação de

impacto de *nylons*, policarbonatos e poliésteres. Todavia, estes modificadores de impacto de núcleo-invólucro têm também de ser dispersos por acção de cisalhamento durante o processamento de fundido, e são propensos a voltar a coalescer durante etapas posteriores de moldagem ou formulação.

Uma forma de melhorar a dispersão e impedir a coalescência é introduzir de grupos funcionais no modificador de impacto que ou são altamente solúveis no polímero de matriz ou irão reagir com o polímero de matriz. A interacção entre estes grupos funcionais e a matriz durante a formulação cria uma camada intermediária fina de material que torna o modificador de impacto e a matriz mais energeticamente compatíveis. A compatibilidade relacionada com estes grupos funcionais conduz a uma boa mistura e a uma boa dispersão do modificador de impacto. A compatibilidade melhorada reduzirá também a possibilidade de as fases de modificador de impacto voltarem a coalescer mais tarde durante o processamento. Deste modo, modificadores de impacto contendo grupos funcionais que reagem rapidamente com o polímero de matriz produzem fases de modificador de impacto bem dispersas de pequeno tamanho de partícula (Ver "Rubber Toughened Engineering Plastics", A.A. Collyer, Chapman & Hall, London, 1994). A incorporação de grupos funcionais no modificador de impacto assegurará também uma boa ligação entre o modificador de impacto e a matriz, *i.e.* adesão interfacial entre estas fases imiscíveis.

Os modificadores de impacto podem ser funcionalizados com uma variedade de monómeros reactivos ou não reactivos. Estes monómeros funcionais podem ser incorporados no modificador de impacto directamente durante a preparação do modificador de impacto ou subsequentemente por meio de um passo de polimerização de enxerto. Modificadores de impacto não reactivos (por exemplo um SAN enxertado com EPDM) compatibilizam-se eles próprios com a matriz através de uma correspondência mais próxima dos parâmetros de solubilidade, sem realmente se ligarem ao polímero de matriz. Os grupos reactivos de modificadores de impacto reactivos ligam-se quimicamente ao polímero de matriz mas, para serem eficazes, têm de fazê-lo no tempo limitado disponível na extrusora durante a formulação (*i.e.*, durante mistura de fundido).

A Patente dos E.U.A. 4 172 859 lista uma variedade de grupos funcionais que podem ser enxertados ou copolimerizados em elastómeros baseados em etileno para utilização com poliésteres e *nylons*. Na prática, modificadores de impacto funcionalizados com anidrido maleico (MAH) funcionam bem para *nylons*, e existem muitos produtos comerciais disponíveis, e.g., EPR-MAH, EVA-MAH e SEBS-MAH. No entanto, a reacção entre anidrido maleico e poliésteres não é rápida o suficiente para compatibilização significativa nas escalas temporais encontradas durante a formulação normal. Um grupo funcional que reage particularmente bem com poliésteres é o grupo oxirano, ou epóxido, mono-substituído tal como está presente em metacrilato de glicidilo (GMA), acrilato de glicidilo, alilglicidiléter e 3,4-epoxi-1-buteno (EpB). Esta patente descreve composições termoplásticas compreendendo misturas de poliésteres e copolímeros de etileno aleatórios funcionalizados com epóxido.

Os documentos de patente seguintes descrevem composições de poliéster que contêm materiais poliméricos baseados em etileno contendo epóxido (ver também Scheirs, J., *Additives for the Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers in Modern polyesters*, Scheirs, J. e Long, T.E. (Eds), Wiley, New York, 2003, pp. 506-515). A Patente dos E.U.A. 4 172 859 descreve composições termoplásticas compreendendo misturas de poliésteres e copolímeros aleatórios de etileno funcionalizados com epóxido. Esta patente não faz qualquer referência a resíduos de catalisador presentes nos poliésteres. A Patente dos E.U.A. 4 284 540 descreve a utilização de copolímeros de etileno/GMA como um agente de tenacidade para poliésteres quando combinados com 0,1 a 5 por cento em peso de um catalisador de bário adicionado. Esta patente refere que PET contendo resíduos de catalisador de antimónio é preferível para promover uma reacção com materiais olefínicos contendo epóxido. No entanto, a patente não proporciona quaisquer dados que mostrem qualquer melhoria de tenacidade devida a estes resíduos de catalisador. A Patente dos E.U.A. 4 753 980 revela que composições de poliéster contendo 3-40 por cento em peso quer de terpolímero de etileno/acrilato de etilo/GMA quer de terpolímero de etileno/acrilato de butilo/GMA possuem tenacidade a baixa temperatura superior quando comparadas com composições

análogas de poliéster que contêm um terpolímero de etileno/acrilato de metilo/GMA. Não existe nesta patente qualquer referência a resíduos de catalisador. A Patente dos E.U.A. 6 576 309 revela uma composição polimérica compreendendo um poli(tereftalato de alquilenos), 4% em peso a 40% em peso de copolímero de etileno/acrilato de metilo, e 0,1% em peso a 8% em peso de um terpolímero de olefina/acrilato/GMA de compatibilização, no entanto a patente não faz qualquer referência à presença de resíduos de catalisador. As Patentes dos E.U.A. 5 098 953, 5 086 119, 5 086 118, 5 086 116 e 5 068 283 revelam que a tenacidade de composições de poliéster contendo copolímeros de etileno/GMA ou terpolímeros de etileno/acrilato de alquilo/GMA pode ser melhorada adicionando às composições um agente de reticulação funcional. O agente de reticulação funcional contém, numa molécula, pelo menos dois grupos funcionais possuindo reactividade com um grupo epóxido, um grupo carboxilo ou um grupo hidroxilo.

O Pedido de Patente dos E.U.A. 2006/0276587 revela um modificador de impacto de núcleo-invólucro utilizado em polímeros de rendimento (e.g., poliésteres) para melhorar o desempenho ao impacto a baixa temperatura. Numa concretização preferida, o invólucro é poli(metacrilato de metilo) ou um copolímero contendo pelo menos 85 por cento em peso de metacrilato de metilo. Para modificação de poliésteres, poliamida ou similares, são tipicamente incorporadas pequenas quantidades de funcionalidade reactiva na etapa de invólucro. Este monómero reactivo pode ser (met)acrilato de glicidilo, amida (met)acrílica, ácido (met)acrílico, anidrido maleico e outros.

A Patente dos E.U.A. 5 206 291 descreve composições compreendendo um poliéster contendo resíduos de 1,4-ciclohexanodimetanol e um copolímero de etileno/GMA. Stewart *et al.*, Polymer Engineering and Science, 33 (11), 675 (1993), revela que PET contendo resíduos de catalisador de antimónio reage mais rapidamente com um copolímero de etileno/GMA do que PET catalisado por outros metais. A Patente dos E.U.A. 5 436 296 revela que um copolímero de etileno/GMA pode ser utilizado para compatibilizar misturas de polietileno e poliéster. A Publicação de Patente Europeia EP 481 471 131 e Penco *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, 57, 329 (1995) revelam

composições compreendendo um poliéster, um polietileno linear de baixa densidade, um terpolímero de etileno/acrilato de etilo/GMA e 0,5% a 1% de uma amina para a abertura de um anel de epóxido.

As Patentes dos E.U.A. 5 483 001, 5 407 999 e 5 208 292 e Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992, 196 p89, revelam composições de poliéster possuindo tenacidade melhorada que contêm um terpolímero de etileno/acrilato de alquilo/GMA, um terpolímero de etileno/acrilato de alquilo/anidrido maleico, e um catalisador tal como dimetilestearilamina que acelera a reacção entre os grupos funcionais dos dois terpolímeros. A Patente dos E.U.A. 5 652 306 e a Publicação de Patente Europeia EP 737 715 A2 revelam composições de poliéster contendo modificadores de impacto de núcleo-invólucro de MBS ou do tipo acrílico combinados com pequenas quantidades de terpolímero de etileno/acrilato de alquilo/GMA. As Patentes dos E.U.A. 7 015 261 e 7 119 152 revelam um modificador de impacto melhorado para poliésteres termoplásticos. O modificador de impacto é uma mistura de (A) um modificador de impacto do tipo núcleo/invólucro e (B) um copolímero linear derivado de etileno, ésteres (met)acrílicos e monómero contendo um grupo epóxido.

Embora várias das patentes precedentes discutam a utilização de catalisadores adicionados para promover uma reacção entre polímeros de etileno contendo epóxido e um poliéster, em nenhuma destas patentes existe qualquer revelação de que a tenacidade da mistura seja afectada pela presença de resíduos de catalisador utilizados na preparação do poliéster. Os poliésteres são tipicamente preparados utilizando catalisadores de metal que permanecem no produto de poliéster. Exemplos destes catalisadores incluem compostos orgânicos e inorgânicos de arsénio, cobalto, estanho, antimónio, zinco, titânio, magnésio, gálio, germânio, sódio, lítio e outros. Compostos de titânio e antimónio são frequentemente utilizados na preparação de PET.

Existe referência na Patente dos E.U.A. 4 284 540 e em Stewart et al. Poly. Eng. & Sci., 33 (11), 675 (1993), de que certos catalisadores residuais presentes no PET podem afectar significativamente a velocidade de reacção de polímeros

funcionais de epóxido com PET. A Patente dos E.U.A. 4 284 540 refere que, entre os catalisadores de polimerização de poliéster residuais acima mencionados, os resíduos de catalisador de antimónio são preferidos para promover a reacção entre poliéster e um grupo epóxido. No entanto, a patente não proporciona quaisquer dados de tenacidade relacionados com a presença destes resíduos de catalisador. Stewart *et al.* quantificaram a velocidade de reacção entre PET e um copolímero de etileno e metacrilato de glicidilo (E/GMA) por monitorização do aumento em torque de uma mistura destes dois componentes numa taça de mistura com instrumentação (também conhecida como reómetro de torque). De acordo com Stewart *et al.*, a reometria de torque proporciona um método simples e directo para monitorizar a viscosidade de misturas de polímero em função do tempo de mistura. O reómetro mede continuamente o torque requerido para girar as pás do rotor que cisalham e misturam a amostra dentro da taça de mistura. Para um dado material e conjunto de condições de processamento, o torque medido é aproximadamente uma função linear da viscosidade da amostra. Qualquer alteração na viscosidade com o tempo está por sua vez relacionada com efeitos tais como alterações de peso molecular da amostra (por exemplo, um aumento devido a uma reacção ou uma diminuição devida a degradação) ou a formação de enxertos, ramificações ou reticulações na amostra. O trabalho por Stewart *et al.* mostra que misturas de E/GMA com PET contendo resíduos de catalisador de antimónio dá origem a aumentos significativos em torque com o tempo de mistura. Isto conduziu à conclusão de que PET contendo resíduos de catalisador de antimónio acelerou a reacção entre o PET e o E/GMA. Constatou-se que PET contendo catalisador de antimónio residual produz um aumento mais rápido de torque do que PET contendo outros catalisadores residuais. É muitas vezes referido pelos peritos na especialidade que uma reacção rápida entre o E/GMA e o PET contendo catalisador de antimónio residual deverá conduzir a uma melhor dispersão do E/GMA (*i.e.*, um tamanho de partícula mais pequeno) e uma melhor ligação ao PET. Por sua vez, esta dispersão superior deverá conduzir a tenacidade melhorada na mistura resultante. Para além disso, uma vez que o PET contendo catalisador de antimónio residual reage mais rápido do que o PET contendo outros catalisadores, é referido que a utilização de PET contendo resíduos de catalisador de antimónio deverá conduzir a misturas mais resistentes com copolímeros de etileno contendo epóxido.

Contrariamente aos ensinamentos da especialidade anterior discutidos acima, a tenacidade de misturas de poliésteres com polímeros de etileno contendo epóxido é fortemente afectada pela presença de resíduos de catalisadores utilizados no fabrico dos poliésteres. De facto, quando polímeros de etileno contendo epóxido são misturados com poliésteres contendo resíduos de catalisador de antimónio, a mistura de polímero resultante exhibe valores de tenacidade surpreendentemente baixos. Apesar disso, constatou-se que são obtidos valores superiores de tenacidade (1) quando é adicionado um composto de fósforo quando se produzem misturas utilizando poliésteres que contêm resíduos de catalisador de antimónio ou (2) quando se produzem misturas utilizando poliésteres que não contêm resíduos de catalisador de antimónio. Como revelado na JP 62-146950 e na WO 00/15717, composições de poliéster compreendendo um poliéster contendo antimónio metálico, modificadores de impacto contendo epóxido e um composto de fósforo exibem tenacidade melhorada. Adicionalmente, a JP 62-146949 e a WO 00/15716 revelaram composições de poliéster de tenacidade aumentada compreendendo modificadores de impacto contendo epóxido e poliéster contendo catalisador residual de estanho ou titânio e titânio ou germânio, respectivamente. São também revelados na WO 00/23520 artigos fabricados a partir de misturas de polímero compreendendo polímeros de etileno contendo epóxido e poliésteres com catalisadores de antimónio e fósforo residuais e poliésteres com catalisadores de titânio e/ou germânio residuais.

Sem pretender estar vinculado por quaisquer teorias técnicas, acredita-se que os resíduos de catalisador de antimónio presentes num poliéster aceleram uma reacção epóxido-epóxido dentro do copolímero de etileno contendo epóxido que pode prosseguir concorrentemente com a reacção entre o poliéster e o copolímero de etileno contendo epóxido. Por exemplo, trabalho subsequente utilizando a mesma experiência da taça de mistura como realizado por Stewart *et al.* mostrou que se pode obter um aumento similar em torque com o tempo quando se adiciona acetato de antimónio directamente a um copolímero de etileno contendo epóxido sem qualquer PET presente. O copolímero de etileno contendo epóxido resultante é altamente reticulado, sugerindo que o catalisador é altamente

activo na promoção de reacções dentro do próprio modificador de impacto. Imagens ao microscópio electrónico de transmissão de misturas de PET catalisado por antimónio com copolímeros etileno contendo epóxido mostram que o modificador de impacto se formou em fases grandes, muito superiores a um tamanho de 1 micron. Estas fases são demasiado grandes para produzir tenacidade máxima no PET. Acredita-se que o composto de fósforo desactiva ou desactiva parcialmente o catalisador de antimónio residual, incapacitando a reacção epóxido-epóxido e permitindo a reacção epóxido-PET.

Constatou-se agora que misturas de polímero compreendendo certos polímeros de poliéster e certos modificadores de impacto contendo epóxido exibem tenacidade melhorada quando o poliéster utilizado contém átomos de alumínio e átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou um composto alcalino, *i.e.*, resíduos da utilização de átomos de alumínio e de átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino no fabrico do poliéster, especialmente quando combinados com átomos de fósforo. Além disso, constatou-se que se podem preparar misturas de polímero do invento preparadas com polímeros de PET catalisados com átomos de alumínio, átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, utilizando polímeros de PET de peso molecular inferior, ao mesmo tempo mantendo a tenacidade de misturas de polímero preparadas com polímeros de PET convencionais de peso molecular muito mais elevado. Assim os polímeros de PET das misturas do invento exibem uma viscosidade de fundido que melhor ajustada ao modificador de impacto à base de poliolefina, facilitando uma melhor dispersão do modificador de impacto e são menos dispendiosos de fabricar. Alternativamente, é possível obter uma mistura de polímero contendo um polímero de poliéster e possuindo tenacidade melhorada em relação a uma mistura de polímero contendo um poliéster possuindo substancialmente a mesma It.V.

O Pedido de Patente dos E.U.A. 11/495 431 depositado em 28 de Julho de 2006, e possuindo o mesmo cessionário que o presente, revela composições de poliéster que incluem átomos de alumínio numa quantidade de pelo menos 3 ppm, com base no peso do polímero, e que incluem ainda átomos de metal alcalino-

terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, os polímeros possuindo uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtidos por polimerização em fase de fundido.

O Pedido de Patente dos E.U.A. 11/229 238 depositado em 16 de Setembro de 2005, e possuindo o mesmo cessionário que o presente, revela composições de poliéster compreendendo polímeros de poliéster, átomos de alumínio, átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, e partículas que melhoram a velocidade de reaquecimento das composições.

Um aspecto do presente invento é baseado no sistema de catalisador utilizado na síntese do um ou mais polímeros de poliéster e no efeito que o sistema de catalisador tem sobre a tenacidade das misturas de polímero do invento compreendendo o um ou mais polímeros de poliéster e um modificador de impacto contendo epóxido.

Os tabuleiros de poliéster para alimentos são convenientemente fabricados primeiro por extrusão de uma película de poliéster, e depois termoformação do tabuleiro numa matriz aquecida. Este processo de termoformação não só forma o tabuleiro mas também cristaliza a resina de poliéster. O material de película pode ser preparado num processo separado do processo de termoformação (por vezes referido como o processo de vidro para molde, *glass to mold process*) ou o material de película pode ser preparado em linha com o processo de termoformação (por vezes referido como o processo de fundido para molde). São bem conhecidos na especialidade processos para extrusão de película de poliéster e termoformação do material de película para produzir tabuleiros para alimentos de PET cristalino (também habitualmente conhecido como CPET).

3. Sumário do invento

Num aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero possuindo tenacidade a baixa temperatura melhorada, que incluem um ou mais polímeros de modificação de impacto, e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) contendo átomos de alumínio numa quantidade, por exemplo, de cerca de 3 ppm a cerca de 60 ppm, e um ou mais

átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino numa quantidade, por exemplo, de cerca de 1 ppm a cerca de 25 ppm, em cada caso com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

Noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais modificadores de impacto presentes numa quantidade, por exemplo, de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 33 por cento em peso, ou de 3 a 20 por cento em peso, ou de 5 a 15 por cento em peso, ou de 20 a 30 por cento em peso, em cada caso com base no peso total da mistura de polímero.

Noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais modificadores de impacto compreendendo adicionalmente modificadores de impacto que contêm cerca de 20 a 35 por cento em peso de resíduo de acrilato de alquilo, cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso de resíduos de metacrilato de glicidilo ou suas misturas, e possuindo um índice de fluidez de cerca de 1 g por 10 minutos a cerca de 30 g por 10 minutos conforme determinado pelo ASTM D-1238.

Num aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente átomos de alumínio numa quantidade de cerca de 5 ppm a cerca de 35 ppm, ou de cerca de 5 ppm a 25 ppm de alumínio, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

Noutro aspecto, os átomos de alumínio são fornecidos ao um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) como um ou mais de um carboxilato de alumínio, um glicolato de alumínio, um carboxilato de alumínio básico, ou um alcóxido de alumínio.

Noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino

numa quantidade na gama de 1 ppm a 25 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

Ainda noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente metal alcalino-terroso ou metais alcalinos, onde a proporção molar dos átomos de metal alcalino-terroso ou de metal alcalino para os átomos de alumínio é de 0,1 a 75.

Num aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente um ou mais de átomos de lítio, átomos de sódio ou átomos de potássio, presentes numa quantidade de 5 ppm a 18 ppm, ou átomos de lítio numa quantidade de cerca de 7 ppm ou cerca de 15 ppm, em cada caso com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

A mistura de polímero do invento pode conter adicionalmente um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo átomos de fósforo.

Num aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente átomos de fósforo numa quantidade de 10 ppm a 200 ppm, ou de 10 ppm a 115 ppm, ou de 10 ppm a 70 ppm, em cada caso com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

Noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente átomos de fósforo tal que a proporção de moles de fósforo para as moles totais de alumínio, metais alcalino-terrosos e metais alcalinos é de 0,1 a 3.

Noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) com uma viscosidade intrínseca de

pelo menos cerca de 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,75 dL/g, ou pelo menos 0,80 dL/g, ou pelo menos 0,84 dL/g obtida através de uma polimerização em fase de fundido.

Noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente:

- (a) pelo menos 80 por cento molar de resíduos de ácido tereftálico, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico compreendendo 100 por cento molar; e
- (b) pelo menos 80 por cento molar de resíduos de etilenoglicol, com base na quantidade total de resíduos de diol compreendendo 100 por cento molar; e

onde a quantidade de átomos de alumínio no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) é de 3 ppm a 35 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno), e

onde os átomos de fósforo estão presentes no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) numa quantidade de 10 ppm a 115 ppm.

Ainda noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo adicionalmente:

- (a) pelo menos 92 por cento molar de resíduos de ácido tereftálico, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico compreendendo 100 por cento molar; e
- (b) pelo menos 92 por cento molar de resíduos de etilenoglicol, com base na quantidade total resíduos de diol compreendendo 100 por cento molar; e

onde a quantidade de átomos de alumínio no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) é de 5 ppm a 25 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno), e

onde os átomos de fósforo estão presentes no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) numa quantidade de 10 ppm a 70 ppm.

Ainda noutro aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero compreendendo um agente de nucleação presente numa quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso, ou de 1% em peso a 5% em peso, ou de 1% em peso a 3% em peso, em cada caso com base no peso total da mistura de polímero.

Noutro aspecto, o agente de nucleação nas misturas de polímero do invento compreende talco, negro de fumo, polietileno, uma poliamida alifática, ou homo- e copolímeros de poli(tereftalato de tetrametileno).

Noutro aspecto, a mistura de polímero está na forma de uma película extrudida possuindo uma espessura de cerca de 300 a cerca de 1000 micron e uma viscosidade intrínseca (It.V.) na gama de cerca de 0,6 a cerca de 1,0 dL/g.

Noutro aspecto, a mistura de polímero está na forma de um tabuleiro termoformado possuindo uma espessura de cerca de 300 a 1000 micron onde o poliéster compreendendo a mistura de polímero tem uma viscosidade intrínseca (It.V.) na gama de cerca de 0,6 a cerca de 1,0 dL/g e uma cristalinidade entre cerca de 20 por cento e 35 por cento.

Noutro aspecto, um método para o fabrico de um artigo compreende os passos de:

- (1) aquecer uma película da mistura de polímero até uma temperatura de cerca de 125 a 165°C ou extrudir uma película fundida de mistura de polímero;
- (2) posicionar a película aquecida ou fundida sobre a abertura de um molde possuindo uma temperatura superficial de cerca de 120 a 180°C;
- (3) fazer com que a película aquecida ou fundida se conforme à forma do molde para formar um artigo modelado;
- (4) manter o artigo modelado dentro do molde para induzir pelo menos 24 por cento ou pelo menos 28 por cento de cristalização da composição de poliéster; e
- (5) remover o artigo modelado do molde.

Ainda noutro aspecto, o artigo termoformado é um tabuleiro.

4. Descrição detalhada do invento

O presente invento pode ser compreendido mais facilmente por referência à descrição detalhada seguinte do invento.

Como utilizadas no fascículo e nas reivindicações apensas, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" incluem as referências plurais a não ser que o contexto indique claramente o contrário. Por exemplo, a referência ao processamento ou produção de um "polímero", uma "mistura", "artigo", "película" ou "tabuleiro" pretende incluir o processamento ou produção de uma pluralidade de polímeros, misturas, artigos, películas ou tabuleiros.

Especificamente, quando é referido um "polímero" no fascículo e nas reivindicações, o termo deverá ser entendido para incluir não apenas o produto de reacção de uma única polimerização, mas também composições ou misturas físicas de mais do que um polímero, uma vez que os polímeros termoplásticos aqui descritos podem ser satisfatoriamente misturados uns com os outros tal que pode depois ser difícil identificar a fonte. Assim, a expressão "um homopolímero ou copolímero de PET" deverá ser interpretada, por exemplo, para incluir não só o produto de uma única polimerização mas também misturas mais do que um homopolímero ou copolímero de PET, e a expressão um "copolímero ou terpolímero de polietileno" deverá ser interpretada, por exemplo, para incluir não só o produto de reacção de uma única polimerização mas também misturas de mais do que um produto de reacção de copolímero ou terpolímero de polietileno.

Referências a uma composição contendo "um" ingrediente ou "um" polímero pretendem incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, para além do mencionado. Por exemplo, quando nos referimos a "um" metal de transição, a expressão pretende incluir a utilização ou presença de mais do que um metal de transição. Similarmente, quando nos referimos a um homopolímero ou copolímero de PET, ou a um copolímero ou

terpolímero baseado em poliolefina, as expressões pretendem incluir a utilização ou presença de mais do que um dos polímeros.

Por "compreendendo" ou "contendo" ou "possuindo" pretendemos significar que pelo menos o composto, elemento, partícula ou passo do método, etc., mencionado, está presente na composição ou artigo ou método, mas não exclui a presença de outros compostos, catalisadores, materiais, partículas, passos do método, etc., mesmo se os outros tais compostos, materiais, partículas, passos do método, etc., têm a mesma função que a mencionada, a não ser que expressamente excluído nas reivindicações.

Quando dizemos que o um ou mais modificadores de impacto são adicionados a ou misturados com o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET (por vezes aqui depois descritos simplesmente como o "polímero de PET"), os modificadores de impacto podem ser adicionados quer puros quer como um concentrado, a não ser que o contexto indique claramente o contrário.

Por "copolímero" pretendemos significar que pelo menos um ou mais monómeros dissimilares foram polimerizados com ou enxertados sobre aqueles monómeros combinados para formar a estrutura primária de polímero. O termo "copolímero" como aqui utilizado descreve copolímeros bem como polímeros contendo múltiplos comonómeros tais como terpolímeros.

Quando dizemos a película (também conhecida como folha), estamos-nos a referir a uma película amorfa, ou vitrificada, compreendendo as misturas de polímero do invento que foram extrudidas através de uma matriz de película e depois arrefecidas até uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea tal que o componente de polímero de poliéster da mistura de polímero, a partir da qual a película (também conhecida como folha) é constituída, tem menos do que 10 por cento de cristalinidade, ou menos do que 5 por cento de cristalinidade, ou menos do que 2 por cento de cristalinidade. Os termos película (também conhecida como folha), película amorfa (também conhecida como folha amorfa) ou película vitrificada (também conhecida como folha vítrea) são sinónimos

e não são indicativos de qualquer temperatura, e incluem temperaturas até às quais a película é aquecida para permitir a termoformação e cristalização. Em comparação, quando dizemos película fundida (também conhecida como folha fundida), estamos-nos a referir à mistura de polímero fundido, tal como é extrudida a partir de uma matriz de película, e antes do arrefecimento até à temperatura de transição vítrea do componente de polímero de poliéster, da mistura de polímero a partir da qual a película fundida é constituída.

Deve também ser entendido que a menção de um ou mais passos do método não exclui a presença de passos adicionais do método, antes ou após os passos enunciados combinados, ou passos intervenientes do método entre aqueles passos expressamente identificados, a não ser que indicado de outro modo.

A expressão de um intervalo inclui todos os inteiros e suas fracções dentro do intervalo. A expressão de uma temperatura ou de um intervalo de temperatura num processo, ou de uma mistura reaccional, ou de um fundido ou aplicada a um fundido, ou de um polímero ou aplicada a um polímero, significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se a temperatura aplicada, a temperatura real do fundido ou polímero, ou ambas estiverem à temperatura especificada ou dentro do intervalo especificado.

Como utilizado ao longo do fascículo, "ppm" é partes por milhão em peso.

Por "átomos" de um metal pretendemos significar qualquer átomo de metal em qualquer estado de oxidação, qualquer estado morfológico, qualquer estado estrutural e qualquer estado químico, seja conforme adicionado ou conforme presente no polímero ou composição de matéria.

Pelo termo "resíduo(s)" pretendemos significar a porção de um monómero(s) que permanece após o(s) monómero(s) ser(em) polimerizado(s) para formar uma cadeia de polímero ou oligómero, independentemente do comprimento.

Os valores de viscosidade intrínseca (It.V.) descritos ao longo da descrição são apresentados em unidades de dL/g conforme calculados a partir da viscosidade inerente medida a 25°C com 0,5 gramas de amostra em 100 ml de fenol/tetracloroetano 60/40 p/p.

Quando dizemos que as misturas de polímero do invento têm "tenacidade ao impacto a baixa temperatura melhorada", pretendemos significar que as amostras preparadas a partir das misturas de polímero do invento, quando testadas como descrito na secção experimental, exibem uma transição de um modo de falha dúctil para um modo de falha frágil à medida que a temperatura de teste é diminuída, a uma temperatura mais baixa do que misturas de polímero preparadas com polímeros de PET convencionais.

Constatámos que misturas de polímero compreendendo: um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET preparados na fase de fundido utilizando um sistema de catalisador compreendendo alumínio e um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino (e.g., lítio); e um ou mais copolímeros de poliolefina contendo grupos funcionais reactivos, aqui descritos noutra local, exibem excelentes valores de temperatura de transição dúctil-para-frágil. Por exemplo, os tabuleiros termoformados possuindo uma espessura na gama de 18 mil a 22 mil possuindo um grau de cristalinidade na gama de 25% a 30%, obtidos a partir de misturas de polímero do invento contendo uma carga de modificador de impacto na gama de 4 a 14% em peso, ou 5 a 12% em peso, com base no peso da mistura de polímero, a referida mistura contendo um polímero de poliéster possuindo uma It.V. de 0,88 dL/g ou menos, ou 0,86 dL/g ou menos, ou 0,84 dL/g ou menos, ou 0,82 dL/g ou menos, são capazes de atingir valores de temperatura de transição dúctil-para-frágil de -25°C ou menos, ou -28°C ou menos, ou -30°C ou menos, ou -35°C ou menos, ou -37°C ou menos, ou -40°C ou menos, ou -45°C ou menos. O método de teste da temperatura de transição dúctil-para-frágil é descrito mais adiante, utilizando o protocolo de ensaio modificado baseado no ASTM D1790-02 (i.e., "Standard Test Method for Brittleness Temperature of Plastic Sheet by Impact").

Constatámos que misturas de polímero compreendendo: um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET contendo átomos de alumínio e um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino (e.g., lítio); e um ou mais copolímeros de poliolefina contendo grupos funcionais reactivos, aqui descritos noutra local, exibem tenacidade ao impacto a baixa temperatura melhorada em comparação com misturas de polímero preparadas utilizando polímeros de PET contendo sistemas de catalisador convencionais. Por exemplo, as misturas de polímero comparativas dos exemplos, que incluem polímeros de PET preparados através de policondensação em fase de fundido convencional utilizando catalisadores de antimónio, seguida por polimerização em estado sólido para conseguir a It.V. final, exibem tenacidade ao impacto a baixa temperatura relativamente fraca, conforme medida pela temperatura de transição dúctil-para-frágil, em comparação com as misturas do invento aqui descritas.

Constatámos também que misturas de polímero do invento podem ser preparadas com polímeros de poliéster possuindo uma It.V. muito mais baixa do que misturas de polímero utilizando polímeros de poliéster preparados com sistemas de catalisador convencionais, tais como antimónio, mantendo ao mesmo tempo tenacidade ao impacto a baixa temperatura similar, eliminando por esse motivo a necessidade de fabricar polímeros de poliéster possuindo It.V. elevada utilizados para compensar a perda de peso molecular durante a extrusão, e sendo agora possível fazer corresponder melhor a It.V. dos polímeros de poliéster à do modificador de impacto.

A queda de It.V., verificada com o processamento em fundido de polímeros de poliéster na forma de um artigo, é reduzida quando se utilizam os polímeros de poliéster do invento em relação a polímeros de PET produzidos com catalisadores convencionais. Por exemplo, é proporcionado um processo para produção de um artigo (e.g. folha ou tabuleiro termoformado ou película, fundido ou vitrificado) compreendendo alimentar polímeros de poliéster a uma zona de processamento em fundido onde pelo menos 95% em peso, ou pelo menos 97% em peso, ou pelo menos 99% em peso, ou 100% em peso, dos polímeros de poliéster alimentados à zona de processamento

em fundido, possuem uma It.V. de partida de 0,90 dL/g ou menos, ou 0,88 ou menos, ou 0,86 ou menos, combinar os polímeros de poliéster com um modificador de impacto na zona de processamento em fundido, e extrudir o artigo possuindo uma It.V final, onde a It.V. final do artigo está dentro pelo menos de 70%, ou pelo menos 72%, ou pelo menos 74%, ou pelo menos 76%, ou pelo menos 80%, ou pelo menos 82%, ou pelo menos 85% da It.V. inicial dos polímeros de poliéster, e o artigo tem uma temperatura de transição dúctil-para-frágil superior ao valor frágil de -25°C, ou pelo menos -27°C, ou pelo menos -30°C.

Num aspecto, o invento refere-se a misturas de polímero que compreendem um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) (PET) preparados na polimerização em fase de fundido na presença de um sistema de catalisador compreendendo alumínio e um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, como um sistema de catalisador. As misturas de polímero do invento compreendem ainda um ou mais modificadores de impacto e possuem tenacidade ao impacto a baixa temperatura melhorada.

Os polímeros de poliéster do invento incluem qualquer polímero possuindo ligações de poliéster, preferivelmente contendo também porções aromáticas. Entre os polímeros de poliéster preferidos estão polímeros contendo elementos de ligação de tereftalato de etileno. Entre estes são típicos homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno). Os polímeros de poliéster podem compreender misturas de polímero incluindo homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) descritos mais adiante.

Os polímeros de poliéster são termoplásticos e incluem átomos de alumínio, por exemplo numa quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, bem como um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, por exemplo lítio. Estes polímeros possuem tipicamente uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g, obtida durante a polimerização em fase de fundido.

Os homopolímeros ou copolímeros de PET, dos quais as misturas do invento são constituídas, incluem os revelados e reivindicados no Pedido de Patente dos E.U.A. N.º 11/495 431, depositada em 28 de Julho de 2006, e tendo o cessionário comum com o presente.

Noutro aspecto, os polímeros de poliéster compreendem átomos de alumínio, bem como um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, fornecidos como um sistema de catalisador, e compreendem adicionalmente um desactivador de catalisador, eficaz para, pelo menos parcialmente, desactivar a actividade catalítica da combinação dos átomos de alumínio e dos átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino.

Num aspecto, os polímeros de poliéster são produzidos por um processo compreendendo policondensação de um fundido de polímero de poliéster na presença de átomos de alumínio e de um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou compostos alcalinos.

Ainda noutro aspecto do invento, os polímeros de poliéster adequados para utilização de acordo com o invento podem ser produzidos por um processo que inclui um passo de adição de átomos de fósforo a um fundido de poliéster contendo átomos de alumínio e átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, por exemplo átomos de lítio.

As misturas de polímero do invento, contendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET preparados utilizando os sistemas de catalisador brevemente descritos e posteriormente descritos de modo mais detalhado, misturados com o um ou mais modificadores de impacto aqui descritos noutro local, possuem tenacidade ao impacto a baixa temperatura melhorada em comparação com polímeros de PET preparados utilizando sistemas de catalisador convencionais.

Assim, os homopolímeros ou copolímeros PET úteis de acordo com o invento compreendem, como um sistema de catalisador, átomos de alumínio e um ou mais átomos de metal alcalino-

terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, opcionalmente desactivados com um ou mais desactivadores de catalisador.

Os átomos de alumínio podem estar presentes, por exemplo, numa quantidade de cerca de 1 ppm a cerca de 35 ppm, ou de 5 ppm a 25 ppm, ou de 10 ppm a 20 ppm, em cada caso com base no peso total dos polímeros de poliéster.

O um ou mais átomos de metal alcalino (e.g., lítio, sódio ou potássio), átomos de metal alcalino-terroso (e.g., magnésio ou cálcio) ou resíduos de composto alcalino podem estar presentes, por exemplo, numa quantidade total de cerca de 1 ppm a cerca de 25 ppm, ou de 1 ppm a 20 ppm, ou de 5 ppm a 18 ppm, ou de 8 ppm a 15 ppm, em cada caso com base no peso total do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET.

Num aspecto, o um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino compreendem lítio. Neste aspecto, a quantidade de lítio pode ser, por exemplo, de cerca de 1 ppm a cerca de 25 ppm, ou de 5 ppm a 20 ppm, ou de 8 ppm a 15 ppm, em cada caso com base no peso total dos polímeros de poliéster.

Nos processos pelos quais os polímeros de poliéster são preparados, os sistemas de catalisador utilizados podem ser desactivados por um ou mais desactivadores de catalisador, por exemplo átomos de fósforo. Se presente, a quantidade de átomos de fósforo pode variar, por exemplo, até cerca de 200 ppm, ou até 150 ppm, ou até 115 ppm, ou até 70 ppm.

Num aspecto, os polímeros de poliéster podem ter viscosidades intrínsecas (It.V.) na gama, por exemplo, de cerca de 0,50 a cerca de 1,1, ou viscosidades inerentes (Ih.V) na gama de cerca de 0,52 a cerca de 1,2.

Nos processos pelos quais os polímeros de poliéster são produzidos, a It.V. final do polímero de poliéster é tipicamente atingida plenamente no processo de polimerização em fase de fundido. Isto está em contraste com os processos convencionais, nos quais o peso molecular do polímero de poliéster é aumentado até uma It.V. moderada, solidificado e

depois seguindo-se uma polimerização em fase sólida para continuar o aumento de peso molecular até à It.V. mais elevada desejada final. O processo convencional não permite uma apreciável desactivação de catalisador na fase de fundido, porque a polimerização em fase sólida subsequente requer catálise. Uma vez que o processo é capaz de aumentar o peso molecular até à It.V. desejada final inteiramente na fase de fundido, o catalisador pode ser pelo menos parcialmente desactivado para desse modo evitar pelo menos alguma da actividade catalítica, na fusão subsequente do polímero de poliéster.

Assim, num aspecto, os polímeros de poliéster compreendem átomos de alumínio, presentes numa quantidade de pelo menos 3 ppm com base no peso do polímero, o referido polímero possuindo uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g obtida através de uma polimerização em fase de fundido.

Noutro aspecto, os polímeros de poliéster compreendem: (i) átomos de alumínio, (ii) átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino, e (iii) um desactivador de catalisador numa quantidade eficaz para desactivar pelo menos parcialmente a actividade catalítica da combinação (i) dos átomos de alumínio e (ii) dos átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino.

Os polímeros de poliéster úteis de acordo com o invento podem cristalizar durante a termoformação do tabuleiro para alimentos e preferivelmente compreendem:

- (i) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80% molar dos resíduos de ácido tereftálico, e
- (ii) um componente de hidroxilo compreendendo pelo menos 80% molar dos resíduos de etilenoglicol ou 1,3-propanodiol,

com base em 100 por cento molar de resíduos de componente de ácido carboxílico e 100 por cento molar de resíduos de componente de hidroxilo no(s) polímero(s) de poliéster.

Tipicamente, os polímeros de PET são produzidos fazendo reagir dióis compreendendo etilenoglicol com ácidos dicarboxílicos compreendendo ácido tereftálico (como o ácido

livre ou como o seu éster de dialquilo C₁-C₄) para produzir um monómero e/ou oligómeros de éster, que são depois policondensados para produzir o poliéster. Durante o processo podem-se fazer reagir mais do que um composto contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s). Todos os compostos que entram no processo contendo grupos(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) que se tornam parte do produto de poliéster constituem o "componente de ácido carboxílico". A % molar de todos os compostos contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) que estão no produto perfaz 100. Os "resíduos" de composto(s) contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) que estão nos polímeros de PET referem-se à porção do(s) composto(s) que permanece nos polímeros de PET após o(s) composto(s) ser(em) condensado(s) com um composto(s) contendo grupo(s) hidroxilo e depois policondensados para formar cadeias de polímero de PET de comprimento variável.

Mais do que um composto contendo grupo(s) hidroxilo ou seus derivados pode tornar-se parte dos polímeros de PET. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo(s) hidroxilo ou seus derivados que se tornam parte dos polímeros de PET constituem o componente de hidroxilo. A % molar de todos os compostos contendo grupo(s) hidroxilo ou seus derivados que se tornam parte dos polímeros de PET perfaz 100. Os "resíduos" de composto(s) funcional(ais) de hidroxilo ou seus derivados que se tornam parte dos polímeros de PET refere-se à porção do(s) composto(s) que permanece nos polímeros de PET após o(s) composto(s) ser(em) condensado(s) com um composto(s) contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) e adicionalmente policondensados para formar cadeias de polímero de PET de comprimento variado.

A % molar dos resíduos de hidroxilo e dos resíduos de ácido carboxílico nos polímeros de poliéster pode ser determinada, por exemplo, por RMN de protão.

Noutros aspectos, o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET compreendem:

- (a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90% molar, ou pelo menos 92% molar, ou pelo menos

96% molar dos resíduos de ácido tereftálico, ou derivados de ácido tereftálico, e
(b) um componente de hidroxilo compreendendo pelo menos 90% molar, ou pelo menos 92% molar, ou pelo menos 96% molar dos resíduos de etilenoglicol ou 1,3-propanodiol, mais preferivelmente etilenoglicol, com base em 100 por cento molar dos resíduos de componente de ácido carboxílico e 100 por cento molar dos resíduos de componente de hidroxilo nos polímeros de PET.

Podem estar presentes modificadores numa quantidade até 40% molar, ou até 20% molar, ou até 10% molar, ou até 8% molar, ou até 5% molar, com base nos 100 por cento molar do seu componente respectivo, ácido carboxílico ou hidroxilo, no polímero. Modificadores mono e trifuncionais, e mais, estão tipicamente presentes e/ou são adicionados em quantidades de apenas até cerca de 8% molar, ou até 4% molar, ou até cerca de 2% molar, com base nos 100 por cento molar do seu componente respectivo, ácido carboxílico ou hidroxilo, no polímero.

Para além de um componente de diácido de ácido tereftálico ou derivados de ácido tereftálico, o(s) componente(s) de ácido carboxílico dos presentes polímeros de PET pode(m) incluir um ou mais compostos de ácido carboxílico modificadores adicionais, tais como ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou suas misturas, compostos de ácido monocarboxílico, outros compostos de ácido dicarboxílico, e compostos com um número mais elevado de grupos ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente possuindo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferivelmente possuindo 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos preferivelmente possuindo 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores, úteis como parte de um componente(s) de ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido sucínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e outros, com ácido isoftálico e ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico sendo especialmente adequados. Deverá ser entendido que a utilização

dos anidridos de ácido, ésteres e cloretos de ácido correspondentes destes ácidos está incluída no termo "ácido carboxílico". É também possível modificar os polímeros de PET com agentes de ramificação de compostos de tricarboxilo e compostos com um número mais elevado de grupos ácido carboxílico, em conjunto com terminadores de cadeia de ácido monocarboxílico.

Derivados de ácido tereftálico adequados para inclusão incluem tereftalatos de dialquilo C_1-C_4 , tais como tereftalato de dimetilo e naftalato de dimetilo.

Para além de um componente de hidroxilo compreendendo etilenoglicol, o componente de hidroxilo dos presentes polímeros de PET pode incluir monoóis, dióis ou compostos modificadores adicionais com um número mais elevado de grupos hidroxilo. Exemplos de compostos de hidroxilo modificadores incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente possuindo 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos preferivelmente possuindo 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos mais específicos destes dióis incluem dietilenoglicol; trietilenoglicol; 1,4-ciclo-hexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etil-hexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropanodiol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano; 2,4-di-hidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Como modificadores de componente de hidroxilo, os polímeros de PET podem conter preferivelmente comonomeros tais como 1,4-ciclo-hexanodimetanol e dietilenoglicol.

Os polímeros de PET podem ser misturados com poli(naftalatos de alquilenos) ou outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato (PC) e poliamidas. No entanto, é preferido que os polímeros de PET sejam constituídos predominantemente de polímeros repetitivos de poli(tereftalato de etileno), por exemplo numa quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 90% em peso, ou pelo menos 95% em peso, com base no peso total dos homopolímeros ou copolímeros de PET.

Os polímeros de poliéster úteis de acordo com o invento incluem assim átomos de alumínio que compreendem um resíduo de alumínio, que é a porção que permanece num fundido de polímero após adição de átomos de alumínio ao processo em fase de fundido, para produzir os polímeros de poliéster, sem olhar ao estado de oxidação, estado morfológico, estado estrutural ou estado químico do composto de alumínio conforme adicionado ou do resíduo presente na composição. O resíduo de alumínio pode estar numa forma idêntica à do composto de alumínio conforme adicionado à reacção em fase de fundido, mas tipicamente será alterada dado que se acredita que o alumínio participa na aceleração da velocidade de policondensação. Pelo termo "átomos de alumínio" ou "alumínio" pretendemos significar a presença de alumínio no polímero de poliéster, detectada através de qualquer técnica analítica adequada independentemente do estado de oxidação do alumínio. Métodos de detecção adequados para a presença de alumínio incluem espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP). A concentração de alumínio é reportada como as partes por milhão de átomos de metal com base no peso dos polímeros de poliéster. O termo "metal" não implica um estado de oxidação particular.

Exemplos adequados de compostos de alumínio incluem os sais de ácido carboxílico de alumínio tais como acetato de alumínio, benzoato de alumínio, lactato de alumínio, laurato de alumínio, estearato de alumínio, alcoolatos de alumínio tais como etilato de alumínio, isopropilato de alumínio, tri-n-butirato de alumínio, tri-terc-butirato de alumínio, di-isopropilato de mono-sec-butoxialumínio, glicolatos de alumínio tais como etilenoglicolato de alumínio, e quelatos de alumínio nos quais o grupo alcoxi de um alcoolato de alumínio está parcialmente ou totalmente substituído por agentes quelantes tais como um acetoacetato de alquilo ou acetilacetona tais como di-isopropilato de etilacetoacetato de alumínio, tris(etilacetoacetato) de alumínio, di-isopropilato de alquilacetoacetato de alumínio, monoacetilacetato de bis(etilacetoacetato)alumínio, tris(acetilacetato) de alumínio, acetilacetato de alumínio.

Entre os compostos de alumínio preferidos estão os sais de ácido carboxílico de alumínio básicos e os alcoolatos de alumínio. Sais de ácido carboxílico de alumínio básicos incluem compostos monobásicos e dibásicos. O acetato de alumínio básico utilizado pode ser quer o composto de mono-hidroxi diacetato quer o composto de di-hidroxi monoacetato ou uma sua mistura. Em particular, acetato de alumínio básico e isopropóxido de alumínio são compostos de alumínio preferidos. A estabilização de acetato de alumínio básico com ácido bórico pode, em alguns casos, aumentar a sua solubilidade. O isopropóxido de alumínio é muito desejável.

A quantidade de alumínio presente nos polímeros de poliéster está geralmente na gama de pelo menos 3 ppm, ou pelo menos 5 ppm, ou pelo menos 8 ppm, ou pelo menos 10 ppm, ou pelo menos 15 ppm, ou pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm, e até cerca de 150 ppm, ou até cerca de 100 ppm, ou até cerca de 75 ppm, ou até cerca de 60 ppm de alumínio com base no peso do polímero. A gama preferida de alumínio é de 5 ppm a 60 ppm. Outras quantidades adequadas incluem de 7, ou de 10 ppm e até 60 ppm, ou até 40 ppm, ou até 30 ppm de átomos de alumínio.

Um resíduo de metal alcalino ou um resíduo de metal alcalino-terroso são os átomos de metal alcalino ou átomos de metal alcalino-terroso presentes nos polímeros de poliéster em qualquer forma ou estado de oxidação, ou, se for utilizado um composto alcalino, então o restante residual do composto alcalino, presente no fundido de polímero ou no polímero ou artigo acabado, sem olhar aos estados de oxidação ou aos estados físico, morfológico, estrutural ou químico finais. As expressões "metal alcalino" ou "metal alcalino-terroso" ou "metal" incluem o átomo no seu estado elementar ou num estado de oxidação correspondente às suas valências permitidas no seu grupo Periódico. O estado químico do metal alcalino também não está limitado. O metal alcalino pode ser adicionado como um composto de metal, composto organometálico, ou como um composto sem um metal. Do mesmo modo, o estado químico do composto de metal alcalino-terroso ou composto de metal alcalino após a adição não está limitado.

Os metais alcalinos e metais alcalino-terrosos incluem os metais no Grupo IA e no Grupo IIA da Tabela Periódica,

incluindo Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr e especialmente Li, Na ou K. Se velocidades rápidas e limpidez forem a principal preocupação, o Li pode ser preferido. Se a cor for a principal preocupação, o Na pode ser preferido. Os metais podem ser adicionados à fase de fundido como compostos de metal (o que inclui um complexo ou um sal) possuindo contra-íões, entre os quais os preferidos são hidróxidos, carbonatos e ácidos carboxílicos.

Outros compostos alcalinos adequados são aqueles mencionados na Patente dos E.U.A. 6 156 867. Estes incluem compostos de amina terciária e os compostos de amónio quaternário. Os compostos de amina particulares seleccionados são desejavelmente aqueles que não conferem mais cor amarela ao polímero.

A relação das moles de metal alcalino ou moles de metal alcalino-terroso ou moles de composto alcalino para as moles de alumínio (relação molar M:Al, MR M:Al) está geralmente na gama de pelo menos 0,1, ou pelo menos 0,25, ou pelo menos 0,5, ou pelo menos 0,75, ou pelo menos 1, ou pelo menos 2, e até cerca de 75, até cerca de 50, até cerca de 25, até cerca de 20, até cerca de 15, até cerca de 10, ou até cerca de 8, ou até cerca de 6, ou até cerca de 5.

O peso de alumínio e de metal alcalino-terroso ou metal alcalino pode ser medido por técnicas analíticas para detectar a quantidade nos polímeros de poliéster ou artigos acabados. Métodos de detecção adequados quanto à presença de alumínio e de metais alcalinos ou metais alcalino-terrosos incluem espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP). Embora a espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) seja um método de detecção adequado para alguns metais alcalino-terrosos e alguns metais alcalinos, pode não ser adequada para detectar alumínio a níveis mais baixos, tais como os encontrados em polímeros de poliéster. Como aqui utilizada, a concentração de um metal alcalino-terroso ou de um metal alcalino é reportada como partes por milhão de átomos de metal com base no peso dos polímeros de poliéster.

O alumínio e os metais alcalinos ou alcalino-terrosos podem ser adicionados como uma solução, dispersão fina, uma pasta, uma lama, ou puros. São preferivelmente adicionados como um líquido, um fundido ou um sólido de escoamento livre, que pode ser medido. Muito preferivelmente são adicionados como um líquido e, em particular, como uma solução ou dispersão líquida.

Para evitar reacções secundárias indesejáveis potenciais entre o catalisador de alumínio e a água gerada na zona de esterificação, que podem inibir ou desactivar o catalisador de alumínio e desse modo retardar a velocidade de policondensação, é desejável adicionar os compostos de alumínio após completude substancial da reacção de esterificação ou no início ou durante a policondensação. Numa concretização adicional, pelo menos 75%, ou pelo menos 85%, ou pelo menos 95% da reacção de esterificação (em termos de conversão) são conduzidos na ausência de compostos de alumínio adicionados. É desejável adicionar o composto de alumínio e o composto de metal alcalino ou metal alcalino-terroso no mesmo ponto ou próximo do mesmo ponto de adição. É muito desejável pré-misturar e aquecer o composto de alumínio e o composto de metal alcalino ou metal alcalino-terroso, tal como num vaso de mistura de catalisador, antes da adição à linha de fabricação em fase de fundido para polímeros de poliéster.

Se desejado, podem estar presentes outros metais de catalisador. Por exemplo, podem-se utilizar catalisadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti e/ou Ge em conjunto com catalisadores de alumínio e de metais alcalino-terrosos ou alcalinos. Podem-se utilizar catalisadores de titânio, particularmente se o fabrico em fase de fundido envolver reacções de permuta de éster, ou as reacções podem ser realizadas na ausência substancial de titânio. Catalisadores de titânio adequados incluem aqueles compostos adicionados em quantidades que aumentam a It.V. do fundido de polímeros de poliéster em pelo menos 0,3 dL/g, se não forem desactivados, sob as condições de operação utilizadas para produzir o polímero de poliéster.

Num aspecto, a quantidade de antimónio pode ser limitada, ou o antimónio pode estar ausente da mistura reaccional. Assim, a quantidade de antimónio presente pode ser, por exemplo, 0

ppm, isto é, as reacções podem ser realizadas na ausência de antimónio. Alternativamente, a quantidade de antimónio presente pode ser não mais de 10 ppm, ou não mais de 20 ppm, ou não mais de 40 ppm, ou não mais de 60 ppm, em cada caso com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno). Sem querer estar vinculado a uma qualquer teoria, acreditamos que a presença de antimónio pode catalisar a reticulação interna dos grupos reactivos dos modificadores de impacto e pode interferir com o desempenho ao impacto a baixa temperatura das misturas de polímero do invento, e que poliésteres produzidos utilizando os sistemas de catalisador aqui descritos podem ter um desempenho ao impacto a baixa temperatura substancialmente melhorado em comparação com poliésteres ou misturas contendo quantidades substanciais de antimónio.

Tipicamente, o catalisador de titânio adicionado durante a permuta de éster será desactivado antes da policondensação da mistura de oligómero resultante uma vez que, se deixado não tratado antes da policondensação, o catalisador de titânio pode descolorir o polímero devido à sua actividade elevada, que inclui reacções secundárias. No entanto, se desejado, pequenas quantidades de catalisadores de titânio activos podem estar presentes com os sistemas de catalisador do invento. A quantidade de catalisador de titânio, se utilizado, está geralmente na gama de 2 ppm a 15 ppm, com base no peso dos polímeros de poliéster.

Preferivelmente, os polímeros de poliéster das misturas de polímero do invento são produzidos sem a adição de titânio, cobalto ou antimónio à reacção em fase de fundido, ou mesmo sem a adição à reacção em fase de fundido de qualquer outro metal ou compostos de metal cataliticamente activos que não o sistema de alumínio/metal alcalino ou alcalino-terroso, ou composto alcalino (e.g., para efeitos de medição, os compostos são cataliticamente activos se aumentarem a velocidade de reacção ou aumentarem a It.V. por pelo menos 0,1 dL/g desde um ponto de partida de 0,2 a 0,4 dL/g após 1 hora a 280°C e 0,8 mm Hg com agitação). Porém, deve ser reconhecido que um ou mais dos metais, tais como cobalto ou manganês, estarão muito mais provavelmente presentes em níveis baixos no fundido porque estes vêm como impurezas com a composição de ácido tereftálico,

produzida a partir de um processo de oxidação em fase líquida catalisada por metal.

Os polímeros de poliéster adequados para utilização nas misturas do invento podem também conter um desactivador de catalisador. Por um desactivador de catalisador pretendemos significar um composto eficaz para desactivar pelo menos parcialmente ou inibir a actividade do sistema de catalisador. Um composto é eficaz para desactivar pelo menos parcialmente o sistema de catalisador, pela sua adição com um dado nível, e somente para testar a eficácia de um composto a um dado nível, quando qualquer um ou ambos a) a velocidade de reacção em estado sólido sob condições de operação reais é reduzida em relação ao mesmo polímero sem o desactivador ("caso sem aditivo") e/ou b) quando adicionado mais cedo, a velocidade de policondensação em fase de fundido, sob condições de operação reais até uma It.V. alvo constante, é reduzida, isto é, demora mais tempo atingir a It.V. alvo, ou a It.V. do polímero é reduzida para um tempo constante em relação ao caso sem aditivo.

O desactivador de catalisador é tipicamente adicionado tardiamente durante o processo de fabrico em fundido de polímeros de poliéster de modo a limitar a actividade do sistema de catalisador durante os passos de processamento de fundido subsequentes, nos quais o sistema de catalisador pode de outro modo catalisar a reticulação interna dos grupos reactivos dos modificadores de impacto. O desactivador de catalisador pode também ajudar a estabilizar termicamente o fundido de polímeros de poliéster próximo do final da policondensação em fase de fundido e durante a refusão que ocorre, por exemplo, durante a mistura de fundido e processamento das misturas de polímero do invento em artigos, sem o qual mais reacções ocorreriam para clivar as cadeias de polímero no fundido altamente viscoso. O desactivador de catalisador não é adicionado em conjunto com a adição de compostos de alumínio ou compostos de metal alcalino ou compostos de metal alcalino-terroso ou compostos alcalinos, nem é adicionado no início da policondensação porque iria inibir a actividade catalítica dos catalisadores de metal e por isso a velocidade de policondensação. Será de notar porém que nem todos os tipos ou formas de compostos de fósforo são

desactivadores e se estes não forem, se desejado, podem ser adicionados em conjunto com o catalisador ou no início da policondensação.

Compostos de desactivação adequados são preferivelmente compostos contendo fósforo, por exemplo triésteres de fosfato, compostos de fósforo ácidos ou seus derivados de éster, e sais de amina de compostos ácidos contendo fósforo. Compostos de fósforo ácidos possuem pelo menos um grupo oxiácido, isto é, pelo menos um átomo de fósforo com uma ligação dupla a um átomo de oxigénio e uma ligação simples a pelo menos um grupo hidroxilo ou OH. O número de grupos ácidos aumenta à medida que aumenta o número de grupos hidroxilo, ligados ao átomo de fósforo que está ligado a oxigénio através de uma ligação dupla. Exemplos específicos de compostos de fósforo incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, ácidos alquilfosfónicos, derivados de ácido fosfónico, e cada um dos seus sais ácidos e ésteres ácidos e derivados, incluindo ésteres de fosfato ácidos tais como mono- e diésteres de fosfato e ésteres de fosfato não ácidos (e.g., triésteres de fosfato) tais como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxi etilo, fosfato de tris(2-etil-hexilo), triésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenoglicol, fosfonoacetato de trietilo, metilfosfonato de dimetilo, metilenodifosfonato de tetraisopropilo, mono-, di- e triésteres de ácido fosfórico com etilenoglicol, dietilenoglicol ou 2-etil-hexanol, ou misturas de cada um destes. Outros exemplos incluem difosfito de diestearilpentaeritritol, compostos de mono- e di-hidrogenofosfato, compostos de fosfito, certos compostos de fósforo inorgânicos que são preferivelmente solúveis no fundido de polímero, poli(etileno)hidrogenofosfato e fosfatos de sililo. A nebulosidade em soluções de partículas ou em peças moldadas é uma indicação da falta de solubilidade ou de solubilidade limitada de um aditivo no fundido de polímero. Os aditivos solúveis desactivarão/estabilizarão mais provavelmente o sistema de catalisador.

Outros compostos de fósforo que podem ser adicionados incluem os sais de amina de compostos ácidos de fósforo. As

aminas podem ser cíclicas ou acíclicas, podem ser monoméricas, oligoméricas ou poliméricas, e deverão ser seleccionadas de modo a minimizar a nebulosidade e/ou maximizar a solubilidade quando estas são problemas. Os constituintes orgânicos da amina podem em princípio ser qualquer grupo orgânico. Amoníaco e compostos relacionados tais como hidróxido de amónio são adequados.

Grupos orgânicos adequados na amina incluem alquilo linear e ramificado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo, heteroarilo, etc. Cada um destes tipos de grupos orgânicos pode estar substituído ou não substituído (e.g., com grupos hidroxil, carboxil, alcoxi, halo e outros). Os grupos orgânicos podem também conter elementos de ligação carbonato, ceto, éter e tioéter, bem como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epóxido e outros. Esta lista é ilustrativa e não limitante.

Aminas preferidas são aminas cíclicas possuindo um anel de 5 a 7 membros, preferivelmente um anel de seis membros. Estes anéis podem constituir uma espécie "monomérica" individual, ou podem ser parte de um oligómero ou polímero maior.

Aminas cíclicas preferidas são aminas impedidas que possuem grupos orgânicos substituídos nas posições de anel adjacentes ao azoto de anel. O próprio azoto do anel pode também estar substituído (e.g., por grupos alquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo e outros). As aminas impedidas podem também compreender uma parte de uma porção oligomérica ou de uma porção polimérica.

Outro tipo de aminas adequadas são os aminoácidos. Aminoácidos com pontos de decomposição às temperaturas ou acima das temperaturas de polimerização são especialmente preferidos. Podem-se utilizar o enantiómero L, o enantiómero D ou uma qualquer sua mistura, incluindo misturas racémicas. O grupo amina e o grupo ácido carboxílico não têm de estar ligados ao mesmo carbono. Os aminoácidos podem ser alfa, beta ou gama. Podem-se utilizar aminoácidos substituídos. Aminoácidos com alguma solubilidade em água são especialmente

preferidos uma vez que isto permite realizar a síntese do sal em água, isto é, sem VOC (compostos orgânicos voláteis).

A quantidade de composto de fósforo ou outro desactivador de catalisador utilizada neste processo é eficaz para reduzir, por exemplo, a quantidade de reticulação interna dos grupos reactivos do modificador de impacto, durante a refusão do polímero produzido na fase de fundido, desactivando parcialmente ou completamente a actividade catalítica da combinação (i) dos átomos de alumínio e (ii) dos átomos de metal alcalino-terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino. Quantidades típicas de átomos de fósforo serão pelo menos 15 ppm, ou pelo menos 50 ppm, ou pelo menos 100 ppm, ou pelo menos 150 ppm, ou pelo menos 200 ppm.

Deverá ser considerada a quantidade cumulativa de alumínio, metais alcalinos e alcalino-terrosos, e quaisquer outros metais de catalisador presentes no fundido. A relação das moles de fósforo para as moles totais de alumínio e metal alcalino-terroso e/ou metal alcalino (P:M MR onde M é considerada como a soma das moles de alumínio, das moles de metais alcalino-terrosos, se presentes, e das moles de metais alcalinos, se presentes, e onde MR representa a relação molar) é geralmente pelo menos 0,1:1, ou pelo menos 0,3:1, ou pelo menos 0,5:1, ou pelo menos 0,7:1, ou pelo menos 1:1, e até cerca de 5:1, ou mais preferivelmente até cerca de 3:1, ou até 2:1, ou até 1,8:1, ou até 1,5:1. Grandes quantidades de compostos de fósforo deverão ser evitadas para minimizar a perda em It.V. do polímero pela adição do composto de fósforo ao fundido de poliéster. Uma gama adequada para P:M MR é 0,5 a 1,5.

Compostos de outros metais que não alumínio, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos reagem também com compostos de fósforo. Se, para além de compostos de alumínio, metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos, estiverem presentes outros compostos de metal que reagem com compostos de fósforo, então a quantidade de composto de fósforo adicionada tardiamente é desejavelmente em excesso à necessária para conseguir a P:M MR pretendida para assegurar que os compostos de fósforo reagem ou se combinam com todos os metais reactivos presentes.

Os polímeros de poliéster úteis para as misturas de polímero do invento contêm átomos de alumínio dentro de uma gama de cerca de 5 ppm a cerca de 100 ppm, ou 7 a 60 ppm, ou 10 ppm a 30 ppm, com base no peso do polímero de poliéster, e a relação molar de todos os átomos de metal alcalino-terroso e metal alcalino para as moles de átomos de alumínio pode estar dentro de uma gama de cerca de 0,5:1 a cerca de 6:1, ou 1:1 a 5:1, ou 2:1 a 4:1, e a relação P:M está na gama de cerca de 0,1:1 a cerca de 3:1, ou 0,3:1 a 2:1, ou 0,5:1 a 1,5:1.

Se desejado, uma quantidade parcial de composto de fósforo pode ser adicionada cedo no processo de fabrico em fase de fundido, tal como no início da policondensação, e uma quantidade final adicionada tardiamente no decurso ou depois da policondensação, mas antes da solidificação como se explica mais adiante. Para maximizar as velocidades de policondensação e/ou produção, a maioria, ou a maior parte, ou a totalidade, do composto de fósforo é adicionada tardiamente ao processo de fabrico em fase de fundido.

Os polímeros de poliéster podem ser produzidos numa reacção em fase de fundido compreendendo formar um fundido de polímero de poliéster na presença de um composto de alumínio e de um composto de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso ou de um composto alcalino. Pelo menos uma porção da reacção de policondensação decorre na presença da combinação de um composto de alumínio e de um composto de metal alcalino, composto de metal alcalino-terroso ou composto alcalino. As várias formas em que o composto de alumínio, o composto de metal alcalino, o composto de metal alcalino-terroso ou o composto alcalino podem ser adicionados, a sua ordem de adição, e os seus pontos de adição são descritos no Pedido de Patente dos E.U.A. N.º 11/495 431.

Reagentes de precursor de poliéster podem ser alimentados a um vaso reaccional de esterificação onde a primeira etapa do processo em fase de fundido é conduzida. O processo de esterificação prossegue por esterificação directa ou por reacções de permuta de éster, também conhecidas por transesterificação. Na segunda etapa do processo em fase de fundido, a mistura de oligómero formada durante a esterificação

é policondensada para formar um fundido de poliéster. O peso molecular do fundido continua a aumentar no processo em fase de fundido até à It.V. desejada.

Para ilustrar melhor, uma mistura de um ou mais ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos dicarboxílicos aromáticos, ou seus derivados formadores de éster, e um ou mais dióis, tais como etilenoglicol, são continuamente alimentados a um reactor de esterificação operado a uma temperatura entre cerca de 200°C e 300°C, e a uma pressão sobreatmosférica entre cerca de 1 psig até cerca de 70 psig. O tempo de residência dos reagentes varia tipicamente de cerca de uma a cerca de cinco horas. Normalmente, o(s) ácido(s) dicarboxílico(s) é(são) directamente esterificado(s) com diol(óis) a pressão elevada e a uma temperatura de cerca de 240°C a cerca de 285°C. A reacção de esterificação continua até se conseguir uma conversão de grupos ácido ou éster de pelo menos 70%, mas mais tipicamente até se conseguir uma conversão de grupos ácido ou éster de pelo menos 85%, para produzir a mistura oligomérica desejada.

A mistura oligomérica resultante formada na zona de esterificação (que inclui processos de esterificação directa e de permuta de éster) inclui monómero de bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligómeros de baixo peso molecular, DEG e quantidades vestigiais de subproduto de condensação não totalmente removido na zona de esterificação, em conjunto com outras impurezas vestigiais das matérias-primas e/ou possivelmente formadas por reacções secundárias catalisadas, e outros compostos opcionalmente adicionados tais como corantes e estabilizadores. As quantidades relativas de BHET e de espécies oligoméricas variarão dependendo de o processo ser um processo de esterificação directa, caso em que a quantidade de espécies oligoméricas são significativas e mesmo presentes como a espécie principal, ou um processo de permuta de éster caso em que a quantidade relativa de BHET predomina em relação à espécie oligomérica. A água é removida à medida que a reacção de esterificação prossegue de modo a deslocar o equilíbrio para os produtos desejados. O metanol é removido à medida que a reacção de permuta de éster de um éster de dimetilo de um ácido dicarboxílico prossegue de modo a deslocar o equilíbrio para os produtos desejados. A zona de

esterificação produz tipicamente espécies de monómero e oligómero, se for o caso, continuamente numa série de um ou mais reactores. Alternativamente, as espécies de monómero e oligómero na mistura oligomérica poderiam ser produzidas em um ou mais reactores descontínuos. Nesta etapa, a It.V. é usualmente não mensurável ou é inferior a 0,1 dL/g. O grau médio de polimerização da mistura oligomérica fundida é tipicamente menor do que 15, e muitas vezes menor do que 7,0.

A reacção para produzir a mistura oligomérica é de outro modo preferivelmente não catalisada no processo de esterificação directa e catalisada adicionalmente em processos de permuta de éster. Catalisadores típicos de permuta de éster, que podem ser utilizados numa reacção de permuta de éster, incluem compostos de titânio e compostos de estanho, compostos de zinco e compostos de manganês, cada um utilizado individualmente ou em combinação uns com os outros. Compostos de metal alcalino, tais como os de lítio ou sódio, ou compostos de metal alcalino-terroso, tais como os de magnésio ou cálcio, podem também ser utilizados como catalisadores de permuta de éster. São adequados quaisquer outros materiais de catalisadores bem conhecidos dos peritos na especialidade.

Catalisadores à base de titânio, presentes durante a reacção de policondensação, podem ter impacto negativo no b* tornando o fundido mais amarelo. Embora seja possível desactivar o catalisador à base de titânio com um estabilizador, após completar a reacção de permuta de éster e antes de iniciar a policondensação, é desejável eliminar o potencial para a influência negativa do catalisador à base de titânio sobre a cor b* do fundido conduzindo as reacções de esterificação directa ou de permuta de éster na ausência de quaisquer compostos adicionados contendo titânio. Assim, num aspecto, as reacções de esterificação directa ou de permuta de éster são realizadas na ausência de titânio ou titânio está presente numa quantidade, por exemplo, de não mais do que 1 ppm, ou não mais do que 3 ppm, ou não mais do que 5 ppm, ou não mais do que cerca de 10 ppm, em cada caso em relação ao peso de fundido. Catalisadores de permuta de éster alternativos adequados incluem compostos de zinco, compostos de manganês, ou suas misturas.

Uma vez preparada a mistura oligomérica até à conversão percentual desejada dos grupos ácido ou éster, esta é transportada da zona ou reactores de esterificação para a zona de policondensação. O início da reacção de policondensação é geralmente marcado quer por uma temperatura de operação real mais elevada do que a temperatura de operação na zona de esterificação, quer por uma redução acentuada de pressão (usualmente subatmosférica) em comparação com a zona de esterificação, ou ambos. Reacções de policondensação típicas ocorrem a temperaturas na gama de cerca de 260°C a 300°C, e a uma pressão subatmosférica de cerca de 350 mm Hg a 0,2 mm Hg. O tempo de residência dos reagentes varia tipicamente de cerca de 2 a cerca de 6 horas. Na reacção de policondensação, é libertada uma quantidade significativa de glicol pela condensação da espécie de éster oligomérica e durante o curso do incremento de peso molecular.

Em alguns processos, as reacções de policondensação são iniciadas e continuadas na fase de fundido numa zona de pré-polimerização e acabadas na fase de fundido numa zona de acabamento, após o que o fundido é solidificado para formar o produto em fase de fundido de polímero de poliéster, geralmente na forma de *chips*, peletes ou qualquer outra forma. Cada zona pode compreender uma série de um ou mais vasos reaccionais distintos operando em condições diferentes, ou as zonas podem estar combinadas num vaso de reacção utilizando uma ou mais subetapas operando em condições diferentes num único reactor. Isto é, a etapa de pré-polímero pode envolver a utilização de um ou mais reactores operados em contínuo, um ou mais reactores descontínuos, ou mesmo um ou mais passos ou subetapas reaccionais realizadas num único vaso reactor. O tempo de residência do fundido na zona de acabamento em relação ao tempo de residência do fundido na zona de pré-polimerização não está limitado. Por exemplo, em alguns desenhos de reactor, a zona de pré-polimerização representa a primeira metade da policondensação em termos de tempo de reacção, enquanto a zona de acabamento representa a segunda metade da policondensação. Outros desenhos de reactor podem ajustar o tempo de residência entre a zona de acabamento para a zona de pré-polimerização numa proporção de 1,5:1 ou superior. Uma distinção comum entre a zona de pré-polimerização e a zona de acabamento em muitos desenhos é que a última zona opera frequentemente a uma

temperatura mais elevada e/ou a uma pressão mais baixa do que as condições de operação na zona de pré-polimerização. Geralmente, cada uma das zonas de pré-polimerização e de acabamento compreende um ou uma série de mais do que um vaso reaccional, e os reactores de pré-polimerização e acabamento estão sequenciados numa série como parte de um processo contínuo para o fabrico do polímero de poliéster.

A temperatura aplicada ao fundido de polímero ou a temperatura do fundido de polímero em pelo menos uma porção da zona de policondensação é superior a cerca de 280°C e até cerca de 290°C. As temperaturas na zona de acabamento, contrariamente à prática convencional, podem ser inferiores a 280°C de modo a evitar aumentos rápidos na velocidade de formação de precursor de AA. A pressão na zona de acabamento pode estar dentro da gama de cerca de 0,2 a 20 mm Hg, ou 0,2 a 10 mm Hg, ou 0,2 a 2 mm Hg.

Os compostos de metal alcalino-terroso ou alcalino, se desejado, podem ser adicionados à zona de esterificação antes, durante ou após a esterificação estar completa, ou entre a zona de esterificação e a zona de policondensação, ou num ponto quando a policondensação se inicia. Num aspecto, os compostos de metal alcalino-terroso ou alcalino são adicionados antes de 50% de conversão da mistura reaccional de esterificação. Por exemplo, o metal alcalino-terroso ou alcalino pode ser adicionado entre a zona de esterificação e o início de ou durante a policondensação ou no início ou durante a pré-polimerização. Uma vez que o metal alcalino ou metal alcalino-terroso ou composto alcalino opera como parte do sistema de catalisador de policondensação, é desejável adicionar o metal alcalino ou metal alcalino-terroso ou composto alcalino ao fundido de poliéster logo no início da reacção de policondensação, para proporcionar o benefício de um tempo de reacção mais curto ou de um incremento mais elevado de peso molecular.

No processo de polimerização, o fundido de poliéster é formado por policondensação da mistura de oligómero na presença de um composto de alumínio. Um composto de alumínio pode ser adicionado tardiamente à zona de esterificação, à mistura de oligómero que sai da zona de esterificação, ou no início da

policondensação, ou ao fundido de poliéster durante a policondensação, e preferivelmente como referido acima após pelo menos cerca de 75% de conversão na zona de esterificação. No entanto, uma vez que o alumínio opera como parte do sistema de catalisador de policondensação, é desejável adicionar alumínio ao fundido de poliéster cedo na reacção de policondensação para proporcionar o benefício de um tempo de reacção mais curto ou de um incremento mais elevado de peso molecular. Um composto de alumínio é adicionado preferivelmente quando a percentagem de conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 75%, mais preferivelmente quando a % de conversão dos grupos terminais de ácido é pelo menos 85%, e muito preferivelmente quando a % de conversão dos grupos terminais de ácido da esterificação é pelo menos 93%.

Um composto de alumínio pode ser adicionado à mistura de oligómero no momento ou após conclusão da esterificação ou ao fundido de poliéster o mais tardar quando a It.V. do fundido atinge cerca de 0,3 dL/g, ou o mais tardar quando a It.V. do fundido atinge 0,2 dL/g, e mais preferivelmente à mistura de oligómero à saída da zona de esterificação ou antes do início ou no início da policondensação.

Quando o composto de fósforo é adicionado a um processo de polimerização em fase de fundido, o estabilizador de catalisador é adicionado ao fundido de poliéster tardiamente durante o curso da policondensação e antes da solidificação. O desactivador é adicionado ao fundido de poliéster tardiamente no decorrer da reacção de policondensação quando uma ou mais das condições seguintes são satisfeitas ou depois ou antes da solidificação do fundido de poliéster:

- a. o fundido de poliéster atinge uma It.V. de pelo menos 0.50 dL/g ou
- b. vácuo aplicado ao fundido de poliéster, se for o caso, é libertado, pelo menos parcialmente, ou
- c. se o fundido de poliéster está presente num processo de polimerização em fase de fundido, adicionando o composto de fósforo dentro de um reactor final para produção do polímero de poliéster, próximo do seu ponto de descarga, ou entre o reactor final e antes de um cortador para cortar o fundido de poliéster, ou

- d. se o fundido de poliéster está presente num processo de polimerização em fase de fundido, após pelo menos 85% do tempo para policondensação do fundido de poliéster; ou
- e. a It.V. do fundido de poliéster está dentro de $\pm 0,15$ dl/g da It.V. obtida na solidificação; ou
- f. num ponto dentro de 30 minutos ou menos, ou 20 minutos ou menos da solidificação do fundido de poliéster.

O desactivador pode ser adicionado ao fundido de poliéster após o fundido de poliéster atingir uma It.V. de pelo menos 0,50 dL/g, ou pelo menos 0,55 dL/g, ou pelo menos 0,60 dL/g, ou pelo menos 0,65 dL/g, ou pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g e muito preferivelmente, independentemente de quando é adicionado o desactivador, o polímero resultante que sai do fabrico em fase de fundido tem uma It.V. de pelo menos 0,68 dL/g ou pelo menos 0,72 dL/g ou pelo menos 0,76 dL/g.

O desactivador pode ser adicionado ao fundido de poliéster quando a It.V. do fundido de poliéster está dentro de 0,15 dL/g, ou dentro de 0,10 dL/g, ou dentro de 0,05 dl/g, ou dentro de 0,030 dL/g, ou dentro de 0,02 da It.V. obtida após solidificação. Por exemplo, o fundido de poliéster poderia ter uma It.V. que é 0,10 dL/g abaixo da It.V. obtida após solidificação, ou poderia ter uma It.V. que é 0,10 dL/g acima da It.V. obtida após solidificação.

O desactivador pode ser adicionado ao fundido de poliéster num ponto dentro de 30 minutos ou menos, dentro de 20 minutos ou menos, ou dentro de 10 minutos ou menos, ou 5 minutos ou menos, ou 3 minutos ou menos da solidificação do fundido de poliéster. A solidificação do fundido de poliéster ocorre tipicamente quando o fundido é forçado através de uma matriz para um banho de água e cortado em peletes, ou num processo de fundido-para-molde quando o fundido é moldado por injeção num artigo moldado. No sentido mais amplo, a solidificação ocorre quando a temperatura do fundido de polímero é arrefecida abaixo da temperatura de fusão cristalina do polímero.

O tempo de reacção do fundido desde uma It.V. de 0,40 dL/g através de e até uma It.V. na gama de pelo menos 0,68 dL/g a cerca de 0,94 dL/g é preferivelmente 240 minutos ou menos, 210 minutos ou menos, 180 minutos ou menos, 150 minutos ou menos, ou 120 minutos ou menos, ou 90 minutos ou menos, ou 50 minutos ou menos. Durante os tempos mencionados, o vácuo aplicado está preferivelmente entre 0,5 e 1,0 mm Hg, a temperatura está preferivelmente entre 275°C e 295°C. A It.V. pretendida está preferivelmente entre 0,82 e 0,92 dL/g antes da desactivação/estabilização.

Logo que o peso molecular do polímero é acrescido até ao grau desejado, este é descarregado a partir do reactor de policondensação final, neste caso um reactor de acabamento, para ser peletizado. Uma bomba de engrenagens pode ser utilizada para facilitar o afunilamento de uma quantidade de polímero em massa através de uma conduta para sair do vaso de acabamento. Antes do corte do polímero fundido, e noutro aspecto, antes de sair do reactor final em fase de fundido, pode ser desejável combinar o polímero em massa na fase de fundido com uma segunda corrente que é um líquido (que inclui uma corrente fundida, dispersões, emulsões, líquidos homogéneos e lamas heterogéneas). A segunda corrente pode ser introduzida no processo em fase de fundido em qualquer etapa antes da solidificação, mas preferivelmente entre o cortador e a entrada no reactor de polímero em massa final (tal como um reactor de acabamento). A segunda corrente pode ser introduzida após a última metade do tempo de residência dentro do reactor final e antes do cortador.

O modo como a segunda corrente de líquido é introduzida e a fonte da segunda corrente de líquido não estão limitados. Por exemplo, pode ser desejável tratar e adicionalmente processar uma porção de uma corrente de retorno (*slipstream*). Uma vez tratada, a porção tratada de uma corrente de retorno pode ser circulada de novo ao tanque de acabamento. Noutro exemplo, pode ser desejável introduzir uma corrente de retorno (segunda corrente de líquido) no reactor de acabamento através de uma extrusora ou de um meio de bombagem, a partir de uma fonte independente ou de uma outra fonte que não o polímero em massa produzido no processo em fase de fundido.

O desactivador de catalisador pode ser adicionado a uma corrente de retorno retirada a partir da corrente que sai do reactor policondensação final e recirculada de volta ao reactor final ou a um ponto antes da corrente de retorno ser retirada da corrente da fase de fundido que sai do reactor final. Adicionalmente, outros compostos tais como corantes, aditivos de reaquecimento ou outros aditivos podem ser adicionados a uma corrente de retorno dependendo dos requisitos de adequação ao uso do polímero na sua aplicação final. Na segunda corrente de líquido podem estar contidos qualquer um ou uma mistura destes aditivos.

Polímeros cristalizados que são catalisados por sistemas de alumínio/metalo alcalino-terroso ou metal alcalino tendem a ser mais brilhantes ou ter valores de cor L^* mais elevados em relação a polímeros cristalizados catalisados por sistemas de antimónio sob as mesmas condições de polimerização. Além disso, a adição tardia de um composto de fósforo a fundidos de poliéster catalisados por sistemas de alumínio/metalo alcalino-terroso ou metal alcalino produz polímeros que quando cristalizados têm mesmo valores de cor L^* mais elevados ou brilho mais elevado em relação ao caso sem fósforo, que pode ter It.V. algo mais elevada. Por exemplo, os polímeros de poliéster cristalizados obtidos pelo processo do invento possuem um L^* de pelo menos 55, ou pelo menos 60, ou pelo menos 65, ou pelo menos 70.

Uma vez obtida a It.V. desejada, o polímero de poliéster fundido nos reactores em fase de fundido pode ser descarregado como um produto em fase de fundido e solidificado.

O produto em fase de fundido é processado até uma forma desejada, tal como partículas amorfas; no entanto, preferem-se os peletes cristalizados. A forma das partículas de polímero de poliéster não está limitada e pode incluir partículas discretas de forma regular ou irregular sem limitação nas suas dimensões, incluindo estrelas, esferas, esferóides, globóides, peletes de fórmula cilíndrica, peletes convencionais, pastilhas, e qualquer outra forma, mas as partículas distinguem-se de uma folha, película, pré-formas, cordões ou fibras.

O método para solidificação do polímero de poliéster a partir do processo em fase de fundido não está limitado. Por exemplo, polímero de poliéster fundido a partir do processo em fase de fundido pode ser dirigido através de uma matriz, ou meramente cortado, ou dirigido através de uma matriz seguindo-se o corte do polímero fundido. Uma bomba de engrenagens pode ser utilizada como a força motriz para conduzir o polímero de poliéster fundido através da matriz. Em vez de se utilizar uma bomba de engrenagens, o polímero de poliéster fundido pode ser alimentado a uma extrusora de parafuso simples ou duplo e extrudido através de uma matriz, opcionalmente a uma temperatura de 190°C ou mais no bico da extrusora. Assim que passa através da matriz, o polímero de poliéster pode ser estirado em cordões, posto em contacto com um fluido frio, e cortado em peletes, ou o polímero pode ser peletizado na cabeça de matriz, opcionalmente debaixo de água. O fundido de polímero de poliéster é opcionalmente filtrado para remover particulados acima de um tamanho designado antes de ser cortado. Podem-se utilizar qualquer método e equipamento de peletização ou corte em cubos (*dicing*) a quente convencional, incluindo mas não limitado a corte em cubos, peletização de cordão e peletização de cordão (transporte forçado), pastilhadores, peletizadores de anel de água, peletizadores de face quente, peletizadores debaixo de água e peletizadores centrifugados.

O polímero de poliéster é um que é cristalizável. O método e equipamento utilizado para cristalizar o polímero de poliéster não está limitado, e inclui cristalização térmica num gás ou líquido. A cristalização pode ocorrer num vaso mecanicamente agitado; num leito fluidizado; num leito agitado por movimento de fluido; num vaso ou tubo não agitados; cristalizado num meio líquido acima da T_g do polímero de poliéster, preferivelmente a 140°C a 190°C; ou qualquer outro meio conhecido na especialidade. Também, o polímero pode ser cristalizado sob tensão. O polímero pode também ser alimentado a um cristalizador a uma temperatura de polímero abaixo da sua T_g (a partir do estado vítreo), ou pode ser alimentado a um cristalizador a uma temperatura de polímero acima da sua T_g . Por exemplo, polímero fundido a partir do reactor de polimerização em fase de fundido pode ser alimentado através de uma matriz e cortado debaixo de água e depois imediatamente

alimentado a um cristalizador térmico sem arrefecimento da temperatura da massa do pelete de polímero abaixo da sua T_g . Alternativamente, o polímero fundido pode ser cortado, deixado arrefecer até abaixo da sua T_g , e depois alimentado a um equipamento de cristalização térmica debaixo de água ou qualquer outro equipamento de cristalização adequado. Ou, o polímero fundido pode ser cortado de qualquer modo convencional, deixado arrefecer até abaixo da sua T_g , opcionalmente armazenado e depois cristalizado.

Podem também ser adicionados outros componentes às misturas de polímero do presente invento para melhorar as propriedades de desempenho dos polímeros de poliéster. Por exemplo, podem ser incluídos auxiliares de cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes desmoldantes, antioxidantes, desactivadores de catalisador, corantes, agentes de nucleação, compostos de redução de acetaldeído, outros auxiliares de melhoria da velocidade de reaquecimento, e cargas e outros. O polímero pode também conter pequenas quantidades de agentes de ramificação tais como comonomeros trifuncionais ou tetrafuncionais tais como anidrido trimelítico, trimetilolpropano, dianidrido piromelítico, pentaeritritol e outros poliacídicos ou dióis formadores de poliéster geralmente conhecidos na especialidade. Todos estes aditivos e muitos outros e a sua utilização são bem conhecidos na especialidade e não requerem grande discussão. Qualquer destes compostos pode ser utilizado na presente composição.

Exemplos de aditivos de reaquecimento (um aditivo de reaquecimento é considerado como um composto adicionado ao fundido em contraste com a formação de um auxiliar de reaquecimento *in situ*) incluem carvão activado, negro de fumo, antimónio metálico, estanho, nitreto de titânio, titânio, cobre, prata, ouro, paládio, platina, óxido de ferro negro, e outros, bem como pigmentos de absorção no infravermelho próximo, incluindo mas não limitados aos revelados na Patente dos E.U.A. 6 197 851.

Partículas de nitreto de titânio podem ser adicionadas como um aditivo de reaquecimento em qualquer ponto durante a polimerização dos polímeros de poliéster, ou depois, incluindo

à zona esterificação, à zona de policondensação constituída da zona de pré-polímero e da zona de acabamento, à zona ou antes da zona de peletização, e a qualquer ponto entre ou dentro destas zonas. As partículas de nitreto de titânio podem também ser adicionadas aos peletes em estado sólido à medida que estes saem do reactor de processamento em estado sólido. Além disso, as partículas de nitreto de titânio podem ser adicionadas aos polímeros de poliéster, em combinação com outras alimentações a uma extrusora utilizada para fabricar os polímeros de poliéster em película, ou podem ser alimentadas separadamente à extrusora. Para clarificação, as partículas podem ser adicionadas na fase de fundido ou à extrusora sem solidificação e isolamento do polímero de poliéster em peletes. As partículas podem também ser adicionadas em qualquer ponto num processo subsequente para produção das misturas de polímero. Em cada caso num ponto de adição, as partículas podem ser adicionadas como um pó puro, ou num líquido, ou num concentrado de polímero, e podem ser adicionadas a PET virgem ou reciclado, ou adicionadas como um concentrado de polímero utilizando PET virgem ou reciclado como o transportador de polímero de poliéster.

As partículas de nitreto de titânio podem ter um tamanho de partícula médio, por exemplo, de cerca de 1 nm a cerca de 1000 nm, ou de 1 nm a 300 nm, ou de 1 nm a 100 nm, ou de 5 nm a 30 nm, e podem estar presentes nas misturas de polímero do invento em quantidades, por exemplo, de cerca de 0,5 ppm a cerca de 1000 ppm, ou de 1 ppm a 200, ou de 1 ppm a 50 ppm.

As misturas de polímero do presente invento compreendem também um modificador de impacto compreendendo um ou mais homopolímeros, copolímeros ou polímeros de ordem mais elevada (e.g., terpolímeros) à base de poliolefina compreendendo adicionalmente pelo menos cerca de 30 por cento molar de resíduos de etileno, resíduos de propileno ou uma sua mistura. Opcionalmente, até 90% em peso deste modificador de impacto podem consistir de partículas de borracha preformadas em conjunto com o um ou mais homopolímeros, copolímeros ou polímeros de ordem mais elevada à base de poliolefina (aqui depois por vezes referidos como "polímeros de poliolefina"). O modificador de impacto pode ser formado a partir de um único

polímero de poliolefina e/ou misturas de um ou mais polímeros de poliolefina.

Polímeros de poliolefina de cadeia tanto linear como ramificada podem ser úteis como modificadores de impacto nas misturas de polímero do invento e podem ser representados pela fórmula



onde

A representa resíduos derivados de etileno, propileno ou uma mistura de etileno e propileno;

B representa monóxido de carbono;

C representa resíduos derivados de um monómero insaturado seleccionado entre ácidos carboxílicos, -etilenicamente insaturados possuindo de 3 a 8 átomos de carbono e seus derivados seleccionados entre monoésteres de álcoois possuindo 1 a 30 átomos de carbono e ácidos dicarboxílicos e anidridos de ácidos dicarboxílicos e sais de metal de ácido monocarboxílico, dicarboxílico e monoésteres de ácidos dicarboxílicos possuindo de 0 a 100 por cento dos grupos ácido carboxílico ionizados por neutralização com iões de metal e ácidos dicarboxílicos e monoésteres de ácidos dicarboxílicos neutralizados por oligómeros de caprolactama terminados em amina possuindo um grau de polimerização de 6 a 24;

D representa resíduos derivados de um epóxido etilenicamente insaturado contendo 4 a 11 átomos de carbono;

E representa resíduos derivados de um monómero etilenicamente insaturado seleccionado entre ésteres de acrilato possuindo 4 a 22 átomos de carbono, ésteres de vinilo de ácidos possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, éteres de vinilo possuindo 3 a 20 átomos de carbono, halogenetos de vinilo e vinilideno, e nitrilos possuindo de 3 a 6 átomos de carbono;

F representa resíduos derivados de um monómero etilenicamente insaturado possuindo cadeias de hidrocarboneto pendentes de 2 a 12 átomos de carbono capazes de serem enxertadas com monómeros possuindo pelo menos um grupo reactivo do tipo definido em C e D, e grupos aromáticos pendentes que podem ter 1 a 6 grupos substituintes possuindo um total de 14 átomos de carbono;

G representa resíduos derivados de um monómero etilenicamente insaturado seleccionado entre a classe consistindo de compostos de cadeia ramificada, linear e cíclicos possuindo de 4 a 14 átomos de carbono e pelo menos uma ligação carbono-carbono insaturada não conjugada adicional capazes de serem enxertados com um monómero possuindo pelo menos um grupo reactivo do tipo definido em C e D;

e a = 30 a 100 por cento molar, b = 0 a 30 por cento molar, c = 0 a 50 por cento molar, d = 0 a 50 por cento molar, e = 0 a 50 por cento molar, f = 0 a 30 por cento molar, e g = 0 a 30 por cento molar; onde os resíduos A, B, C, D, E, F e G podem estar presentes em qualquer ordem e o componente de modificador de impacto contém pelo menos 30 por cento molar de resíduos etileno, resíduos propileno ou uma sua mistura.

Exemplos dos ácidos carboxílicos, -etilenicamente insaturados e de ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos, -etilenicamente insaturados representados por C incluem ácidos acrílico, metacrílico e etacrílico e seus ésteres de alquilo onde o radical alquilo contém de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de ácidos dicarboxílicos etilenicamente insaturados e de sais de metal dos ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e do monoéster do ácido dicarboxílico e seus derivados neutralizados incluem, ácido maleico, anidrido maleico, éster de monoetilo de ácido maleico, sais de metal de éster de monoetilo de ácido maleico, ácido fumárico, éster de monoetilo de ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilbenzónico, ácido vinilftálico, sais de metal de éster de monoalquilo de ácido fumárico, ésteres de monoalquilo de ácidos maleico, fumárico, itacónico onde o grupo alquilo contém de 1 a 20 átomos de carbono. Os grupos carboxilo de tais ácidos pode ser neutralizados por oligómeros de caprolactama terminados em amina possuindo um grau de polimerização de 6 a

24. Exemplos dos éteres de vinilo, ésteres de vinilo, halogenetos de vinilo e vinilideno e alquilnitrilos etilenicamente insaturados incluem éteres de vinilalquilo onde o grupo alquilo contém 1 a 20 átomos de carbono, benzoato de vinilo, naftoato de vinilo, cloreto de vinilo, fluoreto de vinilideno e acrilonitrilo. Exemplos dos epóxidos insaturados possuindo 4 a 11 átomos de carbono incluem metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alilglicidiléter, vinilglicidiléter, itaconato de glicidilo, 3,4-epoxi-1-butenos, e outros. Exemplos ilustrativos de monómeros a partir dos quais se podem obter resíduos F são estireno, isobutileno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, vinilpirrolidona, mono-, di- e tri-cloroestireno, R'-estireno onde R' é 1 a 10 átomos de carbono, buteno, octeno, deceno, etc., e outros. Exemplos ilustrativos de monómeros a partir dos quais se podem obter resíduos G incluem butadieno, hexadieno, norbornadieno, isopreno, divinilo, alilestireno, e outros.

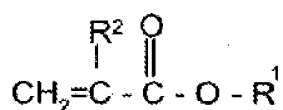
O modificador de impacto compreende preferivelmente cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso de resíduos contendo epóxido derivados de monómeros seleccionados entre metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alilglicidiléter, 3,4-epoxi-1-butenos, ou uma mistura de quaisquer dois ou mais destes monómeros. Estes monómeros contendo epóxido podem ser introduzidos no um ou mais polímeros de poliolefina durante a polimerização, ou podem ser subsequentemente enxertados sobre a uma ou mais poliolefinas. Estes modificadores de impacto contendo epóxido são bem conhecidos na especialidade e estão disponíveis a partir de uma pluralidade de fabricantes.

O um ou mais polímeros de poliolefina podem ser modificados com monómeros contendo um grupo epóxido funcional incluindo, mas não limitados a, polietileno; polipropileno; polibuteno; copolímeros e terpolímeros baseados em etileno contendo acetato de vinilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo onde o grupo alquilo poderá ser metilo, etilo, butilo ou etil-hexilo; copolímeros de etileno-propileno (EPR); etileno-propileno-dieno (EPDM); borracha natural; polibutadieno; poli-isopreno; acrilonitrilo-butadieno (borracha de nitrilo); estireno-butadieno (SBR); estireno-butadieno-estireno (SBS); estireno-etileno-butenos-estireno (SEBS); acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); metacrilato de

metilo-acrilato de butilo (núcleo-invólucro acrílico); metacrilato de metilo-butadieno-estireno (núcleo-invólucro de MBS); ou suas combinações. Destes materiais, os baseados em polietileno são preferidos.

Um grupo útil de polímeros de poliolefina contendo epóxido possui, por exemplo, as fórmulas gerais respectivas E/Y e E/X/Y onde:

X representa resíduos derivados de



onde R¹ é alquilo de até cerca de 8 átomos de carbono, ou um alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, e R² é hidrogénio, metilo ou etilo, e X constitui cerca de 10 a 40 por cento em peso, ou 15 a 35 por cento em peso, ou 20 a 35 por cento em peso, de copolímero E/X/Y;

Y representa resíduos derivados, por exemplo, de metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alilglicidiléter e 3,4-epoxi-1-buteno que constitui cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, ou de 2 a 10 por cento em peso, de copolímero E/Y ou E/X/Y; e

E representa resíduos etileno que constituem o restante da composição.

O modificador de impacto pode também compreender uma composição ou mistura de um ou mais polímeros de poliolefina E/Y, E/X ou E/X/Y, e, opcionalmente, um polímero de polietileno ou polipropileno. Assim, quando dizemos que o modificador de impacto das misturas de polímero do invento compreende resíduos de um ou mais monómeros, nem todos do um ou mais polímeros de poliolefina necessitam de conter estes resíduos, nem o modificador de impacto necessita de conter mais do que um copolímero de poliolefina, uma vez que um único copolímero pode conter a totalidade dos resíduos descritos. Similarmente, quando dizemos que o modificador de impacto compreende resíduos de monómero, estes resíduos de monómero podem ser fornecidos

num único polímero de poliolefina ou em múltiplos polímeros de poliolefina, polímeros de poliolefina que podem ser ou não os mesmos polímeros de poliolefina que aqueles contendo quaisquer outros resíduos descritos.

Num aspecto, os polímeros de poliolefina contendo etileno-metacrilato de glicidilo (GMA) (E/GMA), numa quantidade de cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso de resíduos de GMA, são adequados para modificadores de impacto do presente invento. Noutro aspecto, polímeros de poliolefina baseados em etileno-acrilato de metilo-GMA, etileno-acrilato de etilo-GMA ou etileno-acrilato de butilo-GMA, contendo cerca de 20 a cerca de 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquilo e cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso de resíduos de GMA, são adequados para modificadores de impacto do presente invento. Noutro aspecto, a concentração dos modificadores de impacto contendo epóxido nas misturas de polímero do presente invento pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 30 por cento em peso ou de 3 a 15 por cento em peso, ou de 5 a 12 por cento em peso, com base no peso total do componente de modificação de impacto. Ainda noutro aspecto, a concentração dos modificadores de impacto contendo epóxido nas misturas de polímero do presente invento pode ser, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 35 por cento em peso ou de 20 a 33 por cento em peso, ou de 25 a 30 por cento em peso, com base no peso total da mistura de polímero. Por exemplo, misturas de polímero contendo cargas de modificador de impacto mais elevadas podem ser adequadas para utilização como concentrados de modificador de impacto como aqui descrito noutro local.

Noutro aspecto, até cerca de 90% de um ou mais modificadores de impacto podem consistir de partículas elastoméricas preformadas tais como uma borracha de núcleo-invólucro. Este modificador de impacto de núcleo-invólucro pode consistir de:

- (A) um polímero de núcleo-invólucro compreendendo, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 95% em peso de uma primeira fase elastomérica polimerizada a partir de um sistema de monómero compreendendo, por exemplo, de cerca de 75 a cerca de 99,8% em peso de acrilato de alquilo C₁ a C₆, de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso de monómero

de reticulação e de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso monómero de ligação de enxerto, o referido monómero de reticulação sendo um monómero polietilenicamente insaturado possuindo uma pluralidade de grupos reactivos polimerizáveis por adição todos os quais polimerizam substancialmente à mesma velocidade de reacção, e o referido monómero de ligação de enxerto sendo um monómero polietilenicamente insaturado possuindo uma pluralidade de grupos reactivos polimerizáveis por adição, pelo menos um dos quais polimeriza a uma velocidade de polimerização substancialmente diferente do pelo menos um outro dos referidos grupos reactivos; e de cerca de 75 a cerca de 5 por cento em peso de uma fase termoplástica rígida final polimerizada na presença da referida fase elastomérica. Esta fase final pode conter espécies químicas que reagem com o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET do presente invento para melhorar a adesão ao polímero de poliéster; e

- (B) um polímero de núcleo-invólucro baseado em butadieno formado entre um polímero de butadieno onde as unidades de butadieno representam pelo menos 50 por cento molar do polímero total e pelo menos um monómero de vinilo.

Estas partículas preformadas podem ter uma distribuição de tamanhos quer unimodal quer multimodal. Um exemplo de um modificador de impacto do tipo núcleo-invólucro útil no presente invento está disponível na Rohm and Haas com o nome comercial Paraloid EXL-5375. Podem também ser usadas partículas de borracha preformadas similares ou misturas de vários tipos de partículas preformadas.

O um ou mais modificadores de impacto podem ser adicionados utilizando procedimentos bem conhecidos na especialidade, tais como extrusão de formulação, quer alimentados a partir de uma corrente separada, quer pré-formulados com outros aditivos descritos neste invento.

Num aspecto, um concentrado de modificador de impacto num homopolímero ou copolímero de PET pode ser produzido e alimentado a uma extrusora ou máquina de moldagem por injeção com uma taxa desejada para proporcionar a quantidade desejada de modificador de impacto na mistura de polímero do invento.

O concentrado de modificador de impacto conteria assim a concentração do modificador de impacto mais elevada do que a desejada na mistura de polímero, que pode estar na forma de um recipiente. Assim, o modificador de impacto das misturas de polímero do invento pode ser proporcionado como um concentrado, no qual o modificador de impacto pode estar presente no concentrado de modificador de impacto numa quantidade, por exemplo, de pelo menos cerca de 10,0% em peso, ou pelo menos 15,0% em peso, ou pelo menos 20% em peso, ou até cerca de 30% em peso, em cada caso com base no peso total do concentrado de modificador de impacto. O restante do concentrado de modificador de impacto pode compreender, por exemplo, um polímero de poliéster ou outro polímero termoplástico compatível com as misturas de polímero do invento (e.g., o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET da mistura do invento).

As misturas de polímero do invento pode ser preparadas por uma variedade de métodos. Num aspecto, o homopolímero ou copolímero de PET e o um ou mais modificadores de impacto podem ser secos separadamente numa atmosfera de ar seco ou azoto seco, alimentados para produzir uma mistura de polímero fundido, e a mistura de polímero fundido processada num artigo acabado (e.g., extrudida através da matriz de uma linha de extrusão de película ou folha). Noutro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto são alimentados à zona de processamento em fundido tal que a mistura de polímero fundido contém modificador de impacto numa quantidade, por exemplo, até 20% em peso, ou até 25% em peso, ou até cerca de 30% em peso, com base no peso total da mistura de polímero, e é retirada através de uma matriz de vareta e peletizada para utilização como um concentrado de modificador de impacto. O concentrado de modificador de impacto e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET podem depois ser secos e introduzidos numa zona de processamento de fundido para produzir uma mistura de polímero fundido do invento com o nível desejado de modificador de impacto, e processados num artigo acabado. Ainda noutro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto ou concentrado de modificador de impacto podem ser introduzidos directamente nos homopolímeros ou copolímeros de PET fundidos durante a polimerização, para produzir a mistura de polímero do invento.

Assim, as misturas de polímero do invento podem ser preparadas por qualquer processo adequado, incluindo aqueles ainda por inventar, o mais simples sendo talvez por extrusão de fundido. Num tal processo, quer sozinho quer em combinação com um passo de fabricação, pelo menos uma parte do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET pode ser alimentada a uma extrusora. Por exemplo, o um ou mais modificadores de impacto ou concentrado de modificador de impacto podem ser conduzidos separadamente para a extrusora e introduzidos na zona de mistura da extrusora. O tempo de residência pode ser, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 5 minutos numa gama de temperaturas, por exemplo, de cerca de 250°C a cerca de 310°C. Noutro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto ou concentrado de modificador de impacto podem ser introduzidos na extrusora e a taxa de introdução ajustada para proporcionar a quantidade de modificador de impacto necessária para conseguir a tenacidade desejada em artigos produzidos a partir da mistura de polímero do invento. Ainda noutro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto podem ser introduzidos na extrusora a uma taxa para proporcionar a quantidade desejada de modificador de impacto para produzir o concentrado de modificador de impacto. O concentrado de modificador de impacto pode ser subsequentemente introduzido na extrusora com um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET para produzir as misturas de polímero do invento.

Uma gama típica para o um ou mais modificadores de impacto nestes concentrados de modificador de impacto pode ser, por exemplo, de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso, ou de 15% em peso a 33% em peso, ou de 20% em peso a 30% em peso, em cada caso com base no peso total do concentrado de modificador de impacto. O concentrado de modificador de impacto pode ser introduzido no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poliéster para proporcionar uma mistura de polímero com uma carga de modificador de impacto, por exemplo, de pelo menos cerca de 2% em peso, ou pelo menos 4% em peso, ou pelo menos 6% em peso, ou até 10% em peso, ou até 12% em peso, ou até cerca de 15% em peso, em cada caso com base no peso total das misturas de polímero do invento do pedido de patente.

Num aspecto, pelo menos uma porção do polímero de poliéster utilizada no invento é misturada em fundido com o um ou mais modificadores de impacto de modo a formar concentrados de modificador de impacto compreendendo predominantemente o polímero de poliéster utilizado no invento. O concentrado de modificador de impacto pode ser misturado em fundido com polímeros de poliéster adicionais para proporcionar modificador de impacto suficiente à mistura de polímero para conferir a tenacidade necessária em artigos produzidos a partir da mistura de polímero.

Noutro aspecto, os polímeros de poliéster podem ser misturados em fundido com o um ou mais modificadores de impacto para produzir as misturas de polímero do invento, por exemplo por alimentação do um ou mais modificadores de impacto directamente a uma máquina de fabricação secundária, tal como uma extrusora de extrusão de película.

Ainda noutro aspecto, os polímeros de poliéster podem ser misturados com o um ou mais modificadores de impacto para produzir as misturas de polímero do invento, por exemplo, alimentando os modificadores de impacto directamente ao reactor de polimerização que produz o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET.

O um ou mais modificadores de impacto podem ser adicionados ao reactor de polimerização, quer puros quer como um concentrado, em localizações incluindo, mas não limitadas a, no início da esterificação, próximo da saída de um reactor de esterificação (*i.e.*, onde existem mais de 50% de conversão), próximo da entrada de um reactor de pré-polímero, próximo da saída de um reactor de pré-polímero, num ponto entre a entrada e a saída de um reactor de pré-polímero, próximo da entrada de um reactor de policondensação, ou num ponto entre a entrada e a saída de um reactor de policondensação, ou num ponto entre a saída de um reactor de policondensação e uma matriz para formar peletes, folhas, fibras, pré-formas de garrafa, ou outros.

Ainda noutro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto podem ser introduzidos, quer puros quer como um concentrado, no reactor de policondensação final produzindo o

um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET próximo do fim do processo de polimerização, por exemplo em qualquer dos pontos seguintes:

- a. se o fundido de poliéster está presente num processo de polimerização em fase de fundido, adição do um ou mais polímeros de poliolefina dentro de um reactor final para produzir o polímero de poliéster, próximo do seu ponto de descarga, ou entre o reactor final e antes de um cortador para cortar o fundido de poliéster; ou
- b. após a It.V. do polímero ter subido até pelo menos 0,5 dL/g, ou
- c. após o vácuo aplicado ao fundido de poliéster, se for o caso, ser libertado, pelo menos parcialmente; ou
- d. se o fundido de poliéster estiver presente num processo de polimerização em fase de fundido, após pelo menos 75% do tempo de policondensação;
- e. ao fundido de poliéster no processo em fase de fundido num ponto dentro de $\pm 0,15$ dL/g, da It.V. obtida após solidificação; ou
- f. num ponto num máximo 30 minutos antes da solidificação do fundido, ou no máximo 20 minutos antes da solidificação do fundido.

Num aspecto, o modificador de impacto pode ser adicionado ao fundido de poliéster, que puro quer como um concentrado, após o fundido de poliéster atingir uma It.V. de pelo menos 0,50 dL/g, ou pelo menos 0,55 dL/g, ou pelo menos 0,60 dL/g, ou pelo menos 0,65 dL/g, ou pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,70 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g ou pelo menos 0,76 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g. Quando se utiliza um processo apenas em fase de fundido para preparar o poliéster, o polímero que sai do fabrico em fase de fundido tem tipicamente uma It.V. de pelo menos 0,68 dL/g, ou pelo menos 0,72 dL/g, ou pelo menos 0,76 dL/g.

Noutro aspecto, o modificador de impacto pode ser adicionado, quer puro quer como um concentrado, ao fundido de poliéster durante ou após libertação do vácuo do fundido de poliéster que está a sofrer reacções de policondensação, ou após trazer a pressão numa zona ou reactor de policondensação de um nível inferior de 10 mm Hg ou menos ou de um nível

inferior de 3 mm Hg ou menos para um nível de 300 mm Hg ou superior, ou 450 mm Hg ou superior, ou 600 mm Hg ou superior, ou até à pressão atmosférica ou superior, e preferivelmente antes do fundido de poliéster ser solidificado.

Noutro aspecto, o modificador de impacto pode ser adicionado, quer puro quer como um concentrado, numa localização na proximidade de ou na extremidade de um reactor final ou entre o reactor final e antes de um cortador. Por exemplo, o modificador de impacto pode ser adicionado ao último reactor de policondensação numa localização proximal da saída do último reactor de policondensação, ou a um tubo que liga directamente ou indirectamente o último reactor de policondensação e uma bomba de engrenagens ou extrusora proporcionando a força motriz para conduzir o fundido através de uma matriz para corte onde o referido tubo é dirigido de volta a ou proximal da saída ou do fundo do último reactor de policondensação, ou a uma entrada de tubo para o último reactor de policondensação que está proximal da sua saída.

Por proximal da saída do último reactor de policondensação, pretendemos significar que a localização de adição está dentro dos últimos 25% ou menos do referido reactor ou dentro dos últimos 15% ou menos do referido reactor ou preferivelmente nos últimos 10% ou menos do referido reactor. A percentagem pode ser por comprimento ou altura ou volume do último reactor de policondensação. Preferivelmente a percentagem é por comprimento ou altura. As últimas percentagens de comprimentos, alturas ou volumes são medidas desde a saída do último reactor de policondensação.

Ainda noutro aspecto, o modificador de impacto, quer puro quer como um concentrado, pode ser adicionado ao fundido de poliéster após pelo menos 85%, ou pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, ou pelo menos 98%, ou cerca de 100% do tempo de policondensação médio. O tempo de policondensação médio é uma medida do tempo médio decorrido entre quando uma dada porção de fundido entra no início da zona policondensação até quando essa dada porção de fundido atinge a saída do fundido de poliéster a partir do último reactor de policondensação. O tempo de policondensação médio ou tempo de residência médio na

zona de policondensação podem ser medidos por estudos com marcadores ou modelação.

Num aspecto adicional, o modificador de impacto, quer puro quer como um concentrado, pode ser adicionado ao fundido de poliéster quando a It.V. do fundido de poliéster está dentro de 0,15 dL/g, ou dentro de 0,10 dL/g, ou dentro de 0,05 dL/g, ou dentro de 0,030 dL/g, ou dentro de 0,02 da It.V. obtida após solidificação. Por exemplo, o fundido de poliéster poderá ter uma It.V. que está 0,10 dL/g abaixo da It.V. obtida após solidificação, ou poderá ter uma It.V. que está 0,10 dL/g acima da It.V. obtida após solidificação.

Ainda noutro aspecto, o modificador de impacto pode ser adicionado, quer puro quer como um concentrado, ao fundido de poliéster num ponto dentro de 30 minutos ou menos, dentro de 20 minutos ou menos, ou dentro de 10 minutos ou menos, ou 5 minutos ou menos, ou 3 minutos ou menos, da solidificação do fundido de poliéster. A solidificação do fundido de poliéster ocorre tipicamente quando o fundido é forçado através de uma matriz para dentro de um banho de água e cortado em peletes, ou num processo fundido-para-molde quando o fundido é moldado por injeção num artigo moldado. No sentido mais amplo, a solidificação ocorre quando a temperatura do fundido de polímero é arrefecida abaixo da temperatura de fusão cristalina do polímero.

Quando uma porção de um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET é misturada com o modificador de impacto de modo a formar estes concentrados, a quantidade de modificador de impacto nestes concentrados de modificador de impacto pode variar, por exemplo, de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso, ou de 10% em peso a 35% em peso, ou de 15% em peso a 30% em peso, em cada caso com base no peso total da mistura de polímero. Estes concentrados podem depois ser adicionalmente misturados com quantidades adicionais de um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET para obter as quantidades de modificador de impacto finalmente presentes nas composições de poliéster do invento. O modificador de impacto e as suas quantidades são como adicionalmente aqui descritos noutro local.

A quantidade total do modificador de impacto nas composições do invento de poliésteres do invento podem variar grandemente, e dependerão em parte da tenacidade a baixa temperatura desejada para a aplicação particular. Tipicamente, a quantidade total de modificador de impacto nas misturas de polímero do invento pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 20% em peso, ou de 3% em peso a cerca de 15% em peso, ou de 5% em peso a 14% em peso, em cada caso com base no peso total dos polímeros de poliéster e do modificador de impacto. Ao escolher a quantidade desejada de modificador de impacto, deverão ser tidos em consideração vários factores tais como o desenho do artigo (e.g., desenho do tabuleiro), requisitos de temperatura de utilização mínima para o artigo específico, tipo e composição do modificador de impacto (e.g., concentração de GMA no um ou mais polímeros de poliolefina), e os custos do modificador de impacto, que influenciam a quantidade de modificador de impacto utilizada.

Em geral, quantidades adequadas de modificador de impacto para aplicações de tabuleiros para alimentos variam na gama de cerca de 2,0% em peso, ou de 4% em peso, até cerca de 16% em peso, ou até 13% em peso, ou até 10% em peso. Por conseguinte, noutro aspecto, a quantidade de modificador de impacto está na gama de cerca de 2,0% em peso, ou de 4% em peso, até cerca de 14% em peso, ou até 12% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total da mistura de polímero do invento.

Tabuleiros para alimentos compreendendo misturas de polímero de PET cristalizado (CPET) possuem boa estabilidade dimensional na gama de temperaturas habitualmente encontrada durante a confecção em forno tanto de microondas como de convecção. Os tabuleiros para alimentos em CPET são convenientemente fabricados primeiro por extrusão de uma película de mistura de polímero, e depois termoformação da película (quer vitrificada quer fundida) em tabuleiros numa matriz aquecida. Dois processos estão em uso para a termoformação de tabuleiros para alimentos a partir de misturas polímeros de poliéster cristalizáveis, no entanto as propriedades físico-químicas das misturas de polímero utilizadas nestes processos são significativamente diferentes. No primeiro processo, por vezes denominado processo de "alimentação por rolo" ou "em linha", como revelado na Patente

dos E.U.A. 3 496 143, o processo de termoformação não só modela a forma do tabuleiro mas também cristaliza a mistura de película de polímero, que é fornecida como uma película vitrificada (amorfa). O polímero de poliéster obtido a partir do fundido é amorfo, e é necessário o desenvolvimento de cristalinidade significativa para obter as propriedades físicas desejadas. Neste primeiro processo, uma película amorfa (também conhecida como folha amorfa) de mistura de polímero é aquecida, e depois fornecida a um molde aquecido, por exemplo um molde formado entre dois rolos aquecidos. A película quente pode ser forçada para se conformar ao molde aquecido, por exemplo, por aplicação de um vácuo. A cristalização é depois realizada mantendo a película de poliéster termoformada, a uma temperatura entre a sua temperatura de transição vítrea, T_g , e a sua temperatura de fusão cristalina, T_m , durante uma quantidade de tempo suficiente mantendo a película termoformada em contacto com o molde aquecido. A cristalização da película na sua forma final produz a desejada estabilidade a alta temperatura do artigo termoformado, e permite a sua remoção do molde sem danos. Um nível desejado de cristalinidade é, por exemplo, pelo menos cerca de 20%, ou pelo menos 24%, ou pelo menos 28%, ou pelo menos 32%, ou até cerca de 34%. Assim, neste primeiro processo, a película de poliéster é aquecida desde abaixo da sua temperatura de transição vítrea até uma gama de temperaturas em que a cristalização pode ocorrer.

No segundo dos processos de termoformação, uma película de mistura de polímero fundido é extrudida e a mistura de polímero fundido é termoformada num artigo puxando a película fundida para dentro de um molde antes da completa vitrificação da película de mistura de polímero fundido. Tal como com o primeiro processo, a película é puxada para dentro da cavidade do molde, por exemplo, por aplicação de um vácuo e mantida em contacto com o molde aquecido até o artigo exibir pelo menos 20%, ou pelo menos 24%, ou pelo menos 28%, ou pelo menos 32%, ou até cerca de 34% de cristalinidade. Este processo é denominado o processo fundido-para-molde. Em contraste com o processo de alimentação por rolo onde a película de poliéster é aquecida desde abaixo da sua T_g , no processo de fundido-para-molde a película de poliéster fundido está à ou acima da T_g . Assim, o processo de cristalização é completamente diferente,

e constatou-se, em geral, que os agentes de nucleação de cristalização eminentemente adequados para o processo de alimentação por rolo são inadequados para o processo de fundido-para-molde. As diferenças em cristalização devidas à história térmica do poliéster são discutidas por D.W. van Krevelen, CHIMIA, 32 (1978), p. 279, onde se observam grandes diferenças em densidade de nucleação com diferenças na história térmica, i.e. dependendo de o polímero ser aquecido desde abaixo da temperatura de transição vítrea ou arrefecido a partir do fundido até à temperatura de cristalização.

Poliésteres cristalizáveis não modificados tais como poli(tereftalato de etileno) (PET) cristalizam lentamente quando arrefecidos a partir do fundido ou aquecidos desde abaixo da temperatura de transição vítrea. Para obter economias de fabrico aceitáveis, é necessário que a velocidade de cristalização térmica no molde seja rápida.

A velocidade de cristalização de PET e de outros poliésteres tem sido aumentada através da utilização de aditivos. Um método bem conhecido de aumentar a velocidade de cristalização é incorporar um agente de nucleação de cristalização no poliéster. Estes melhoradores da velocidade de cristalização são tipicamente sólidos inorgânicos ou orgânicos finamente dispersos através do poliéster. Exemplos de agentes de nucleação inorgânicos incluem talco, TiO_2 , negro de fumo e zeólitos, enquanto exemplos de agentes de nucleação orgânicos incluem poliolefinas tais como polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polipropileno, polibuteno e polimetilpenteno. Uma lista mais extensa de agentes de nucleação opcionais é revelada na Patente dos E.U.A. 7 015 267. Estes agentes de nucleação são tipicamente utilizados numa concentração, em relação ao poliéster que está a ser nucleado, em quantidades de cerca de 0,01% em peso a cerca de 5% em peso. Na sua grande maioria, a especialidade anterior que tenta aumentar a velocidade de cristalização de artigos de poliéster está preocupada com a cristalização durante o arrefecimento do polímero, especialmente em processos de moldagem por injeção. Uma característica de muitos agentes de nucleação de cristalização bem conhecidos na especialidade, tais como o talco, é que estes promovem a cristalização durante o arrefecimento a partir do fundido bem

como durante o aquecimento desde abaixo da temperatura de transição vítrea. Estes tipos de agentes de nucleação podem ser adaptados para o segundo processo discutido acima (*i.e.*, um processo de fundido-para-molde) onde a película fundida extrudida é moldada na forma de um artigo e cristalizada antes da película fundida ser arrefecida até uma temperatura abaixo da T_g da mistura de polímero fundido que constitui a película fundida.

O Pedido de Patente dos E.U.A. 20050261463 revela composições de poliéster cristalizáveis contendo um agente de nucleação de cristalização de poliamida alifática exibindo velocidades de cristalização controláveis e ajustáveis no arrefecimento do fundido e são adequadas em processos de fundido-para-molde. Os agentes de nucleação revelados incluem mas não estão limitados a polibutilenoadipamida, polihexilenoadipamida, polioctilenoadipamida, policaprolactama, poliamida-11, poliamida-12, e outras poliamidas alifáticas que são conceptualmente o produto de condensação de uma alquilenodiamina C4-12 e de um ácido dicarboxílico C4-12, ou de um ácido aminocarboxílico ou de uma lactama cíclica. Embora a poliamida possa também conter uma porção menor de resíduos aromáticos, estes deverão ser menos de 20 por cento molar com base na quantidade total de todos os resíduos presentes, mais preferivelmente menos de 10 por cento molar, e ainda mais preferivelmente menos de 5 por cento molar. Muito preferivelmente, estão ausentes resíduos aromáticos.

Se no entanto o objectivo é produzir uma peça amorfa, tal como uma película vitrificada extrudida como é o caso para o primeiro processo (*i.e.*, o processo de alimentação por rolo), a cristalização a partir do fundido é objectável porque pode interferir com operações subsequentes, tais como termoformação. Os melhores aditivos de nucleação para processos que requerem cristalização durante o aquecimento da película vitrificada desde abaixo da temperatura de transição vítrea, como no caso conforme descrito para um processo de alimentação por rolo, idealmente têm pouca ou nenhuma melhoria (ou mesmo supressão) da velocidade de cristalização no arrefecimento a partir do fundido. O polietileno é muitas vezes utilizado em operações de alimentação por rolo, no entanto, a Patente dos E.U.A. 6 986 864 revela composições de poliéster

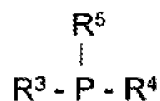
compreendendo um poliéster termoplástico, um modificador de impacto e um componente de melhoria da velocidade de cristalização de poliéster seleccionado entre homo- e copolímeros de poli(tereftalato de tetrametileno). As composições de poliéster exibem velocidades de cristalização melhoradas em comparação com composições similares não incluindo modificador de impacto ou composições utilizando outros tipos de componentes de melhoria da velocidade de cristalização tais como polímeros baseados em poliolefinas.

As misturas de polímero proporcionadas pelo presente invento podem também conter um ou mais aditivos para melhorar a estabilidade térmica. A presença de um ou mais aditivos para melhorar a estabilidade térmica pode ser desejável quando quer a mistura de polímero quer o tabuleiro produzido através da mesma experimentarão temperaturas elevadas durante um período de tempo significativo durante o processamento ou em utilização. Estes estabilizadores térmicos funcionam tipicamente através da inibição da oxidação durante a exposição a uma atmosfera oxidante a temperaturas elevadas. Podem ser utilizados vários tipos de estabilizadores térmicos com os mais úteis para o presente invento incluindo fenóis substituídos alquilados, bisfenóis, tiobisacrilatos, aminas aromáticas, fosfitos orgânicos e polifosfitos. Aminas aromáticas específicas que demonstram capacidades de estabilização térmica incluem poliaminas primárias, diarilaminas, bisdiarilaminas, diarilaminas alquiladas, produtos de condensação de cetona diarilamina, e aldeído iminas.

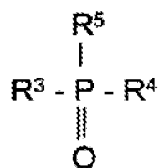
Um exemplo de um estabilizador térmico útil neste invento é o antioxidante *Irganox 1010* (Ciba-Geigy Corporation) que se acredita ser um estabilizador de polifenol impedido compreendendo tetraquis-[metileno-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionato)]metano. Outro estabilizador térmico que pode ser utilizado é o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)benzeno. Ainda outro exemplo é o aditivo PEP-Q disponível na Sandoz Chemical, cujo ingrediente principal se acredita ser tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilfosfonito. Outros aditivos estabilizadores comuns incluem estearato de cálcio ou estearato de zinco. Ainda outros estabilizadores habitualmente utilizados incluem o

antioxidante *Ultranox* 626 (General Electric), cujo ingrediente principal se acredita ser difosfito de bis(2,4-di-*t*-butilfenil)pentaeritritol, e o antioxidante *Ultranox* 627A que se acredita ser *Ultranox* 626 contendo cerca de 7 por cento em peso de um hidrocarbonato de magnésio e alumínio. Os peritos na especialidade podem facilmente determinar a quantidade de estabilizador que deverá ser adicionada para melhorar a estabilidade térmica. Esta quantidade é tipicamente cerca de 0,001 a cerca de 5 partes por cem partes em peso do polímero de poliéster compreendendo a mistura de polímero.

As novas misturas de polímero podem também conter um ou mais aditivos que suprimem reacções de transesterificação entre o um ou mais polímeros de poliéster. Estes aditivos de inibição da transesterificação são habitualmente utilizados para misturas de poliésteres ou copoliésteres e policarbonatos, tal como é descrito na Patente dos E.U.A. 4 088 709. Os estabilizadores de mistura diferem na sua capacidade para controlar a estabilidade e a transesterificação da mistura de fundido. Estabilizadores eficazes para misturas de poliéster/poliéster bem como para misturas de poliéster/policarbonato são conhecidos na especialidade e estão disponíveis comercialmente. Inibidores de transesterificação adequados à base de fósforo que podem estar presentes nas misturas de polímero do presente invento incluem, mas não estão limitados a, os compostos de fósforo seguintes:



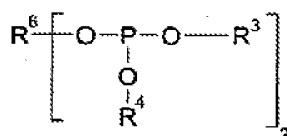
ou



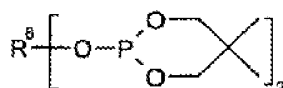
onde cada um de R^3 , R^4 e R^5 representa um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo contendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo

arilo contendo 6 a 20 átomos de carbono, um grupo aralquilo contendo 7 a 20 átomos de carbono, ou um grupo OR no qual R é um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo contendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arilo contendo 6 a 20 átomos de carbono, e um grupo aralquilo contendo 7 a 20 átomos de carbono; R^3 , R^4 e R^5 podem ser diferentes uns dos outros, ou pelo menos dois de R^3 , R^4 e R^5 podem ser o mesmo, ou pelo menos dois de R^3 , R^4 e R^5 podem formar um anel, e sais de metal destes compostos fosforosos.

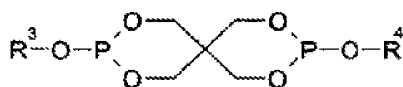
Outros inibidores de transesterificação que podem estar presentes incluem compostos possuindo as estruturas:



onde R^6 representa um grupo alquilo divalente possuindo 2-12 átomos de carbono ou um grupo arilo divalente possuindo 6-15 átomos de carbono; R^3 e R^4 são grupos alquilo monovalentes possuindo 2-18 átomos de carbono, ou um grupo arilo monovalente ou arilo substituído possuindo 6 a 15 carbonos;



onde R^6 representa um alquilo divalente ou grupos poli(óxido de alquilenos) possuindo 2-12 átomos de carbono ou um grupo arilo divalente ou arilo substituído possuindo 6-15 átomos de carbono.



onde R^3 e R^4 representam grupos alquilo monovalentes possuindo 2-18 átomos de carbono, ou um arilo monovalente ou grupos arilo substituídos possuindo 6-15 átomos de carbono.

Estes inibidores de transesterificação contendo fósforo são tipicamente utilizados em concentrações de cerca de 0,01

a 3 por cento em peso com base no peso total da mistura de polímero. Estes estabilizadores podem ser utilizados sozinhos ou em combinação e podem ser adicionados quer ao polímero de poliéster quer ao modificador de impacto antes ou durante o processo de formação das misturas de polímero deste invento. A adequabilidade de um composto particular para utilização como uma mistura de estabilizador de polímero e a determinação de quanto deve ser utilizado como uma mistura de estabilizador de polímero podem ser prontamente determinados preparando uma mistura de polímero e determinando o efeito sobre a velocidade de cristalização.

Outros aditivos normalmente utilizados em poliésteres tais como pigmentos, corantes, plastificantes, retardadores de chama, agentes desmoldantes, agentes deslizantes e outros, podem ser opcionalmente incluídos se desejado. Alguns destes aditivos podem apressar a cristalização das misturas de polímero a partir do fundido. Podem também ser incluídas fibras de vidro e outras cargas inorgânicas.

Num aspecto, as misturas de polímero do invento contêm menos de 60% em peso, ou menos de 40% em peso, ou menos de 20% em peso, ou menos de 10% em peso, ou menos de 5% em peso, ou nada de polímero de poliéster reciclado ("PCR") pós-consumidor presente na composição, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster. Noutro aspecto, a composição contém PCR numa quantidade maior do que zero e até 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster.

Ainda noutro aspecto, as misturas de polímero do invento pode conter misturas de polímero do invento recicladas obtidas a partir da película a partir da qual os tabuleiros foram termoformados e cortados. As misturas do invento recicladas pode ser adicionadas às misturas de polímero do invento numa quantidade de até cerca de 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total de todas as misturas de polímero. Noutro aspecto, as misturas de polímero do invento podem conter misturas de polímero do invento recicladas numa quantidade de menos de 60% em peso, ou menos de 40% em peso, ou menos de 20% em peso, ou menos de 10% em peso, ou menos de 5% em peso, ou nenhuma mistura de polímero

do invento reciclada está presente na composição, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster. Ainda noutro aspecto, as misturas de polímero do invento, especialmente quando se destinam a ser utilizadas como concentrados de modificador de impacto, podem conter misturas de polímero do invento recicladas numa quantidade suficiente para proporcionar 100% em peso do polímero de poliéster à mistura do invento.

As misturas de polímero deste invento podem ser preparadas por tecnologia de formulação convencional, tal como a utilização de extrusoras de parafuso simples ou duplo. As misturas resultantes são facilmente extrudidas numa película ou folha ou moldadas por injeção, moldadas por compressão ou termoformadas em folhas ou objectos desejados.

Outro aspecto do presente invento refere-se a novos artigos modelados, especialmente tabuleiros para alimentos, fabricados a partir das misturas de polímero do invento. Tabuleiros pra alimentos preparados a partir das misturas do invento possuem boa tenacidade a baixa temperatura para resistir a quebra por quedas acidentais durante o armazenamento ou transporte. Os tabuleiros mantêm também uma resistência razoável e estabilidade dimensional numa gama de temperaturas de -34°C a cerca de 230°C.

Este invento pode ser adicionalmente ilustrado pelos exemplos seguintes de concretizações preferidas do mesmo, ainda que deva ser entendido que estes exemplos são incluídos meramente para efeitos de ilustração e não se pretende que limitem o âmbito do invento a não ser que especificamente indicado de outro modo.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Efeito do tipo de polímero de poliéster na tenacidade da mistura de polímero

O Polímero de Poliéster A (PET-A) era um homopolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico e etilenoglicol. O polímero continha cerca de 250 ppm de Sb e 25 ppm de P, fornecidos como um sistema de catalisador. O PET-A foi

preparado por polimerização em fundido dos ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de antimônio e fósforo até uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,72 dL/g, após o que o PET fundido foi depois solidificado, peletizado e polimerizado em estado sólido até uma viscosidade intrínseca de 0,95 dL/g.

O Polímero de Poliéster B (PET-B) era um copolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico, etilenoglicol e ácido isoftálico, com os resíduos de ácido isoftálico representando cerca de 2,5% molar dos resíduos de ácido dicarboxílico. O polímero continha cerca de 250 ppm de Sb e 25 ppm de P, fornecidos como um sistema de catalisador. O PET-B foi preparado por polimerização em fundido dos ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de antimônio e fósforo até uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,66 dL/g, após o que o PET fundido foi depois solidificado, peletizado e polimerizado em estado sólido até uma viscosidade intrínseca de 0,84 dL/g.

O Polímero de Poliéster C (PET-C) era um copolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico, etilenoglicol e ácido isoftálico, com os resíduos de ácido isoftálico representando cerca de 2,9% molar dos resíduos de ácido dicarboxílico. O polímero continha cerca de 12 ppm de Al, cerca de 9 ppm de Li e cerca de 55 ppm de fósforo, fornecidos como um sistema de catalisador; e incluiu um aditivo de reaquecimento e corantes vermelho e azul. O PET-C foi preparado por polimerização em fundido dos ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de alumínio e lítio, aditivo de reaquecimento e corantes até uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,82 dL/g, após o que o fósforo foi adicionado e o PET fundido foi depois peletizado e solidificado.

Os polímeros de PET também continham níveis baixo (menos de 5% molar) de resíduos de DEG, presentes como um subproduto natural do processo de polimerização em fundido, ou intencionalmente adicionados como um modificador, por exemplo para controlar a quantidade de DEG presente no polímero final.

Modificador de Impacto: era uma mistura de 25/75 %/% em peso de um copolímero aleatório de etileno e 28% de acrilato de metilo possuindo um índice de fluidez (ASTM D-1238) de 7 g/10 minutos (LOTRYL 28MA07 da Arkema) e um terpolímero aleatório de etileno, 23,5% de acrilato de metilo e 7,25% de metacrilato de glicidilo possuindo um índice de fluidez (ASTM D-1238) de 6,5 g/10 minutos (LOTADER AX8900 da Arkema).

Agente de nucleação: era um copolieteréster de poli(tetrametileno/tereftalato de polioxitetrametileno) da DuPont - Hytrel 5556.

A Mistura de Polímero Comparativo 1 (i.e., Ensaio 10), a Mistura de Polímero Comparativo 2 (i.e., Ensaio 11), e a Mistura de Polímero 3 (i.e., Ensaio 12), foram preparadas por combinação dos componentes acima como se apresenta na Tabela 1.

Tabela 1: Composições de múltiplas passagens da Experiência 1 para produzir Misturas de Polímero 1 a 3 (Ensaio 10, 11 e 12, respectivamente):

Dia	Ensaio	% em peso de PET A (Virgem)	% em peso de PET A (Remoído)	% em peso de PET B (Virgem)	% em peso de PET B (Remoído)	% em peso de PET C (Virgem)	% em peso de PET C (Remoído)	% em peso de agente de nucleação	% em peso de modificador de impacto	Espessura de película (Polida)
1	1	89						1	10	22 mil
1	2			89				1	10	22 mil
1	3					89		1	10	22 mil
2	4	44,5	50 (do dia 1)					0,5	5	22 mil
2	5			44,5	50 (do dia 1)			0,5	5	22 mil
2	6					44,5	50 (do dia 1)	0,5	5	22 mil
3	7	44,5	50 (do dia 2)					0,5	5	22 mil
3	8			44,5	50 (do dia 2)			0,5	5	22 mil
3	9					44,5	50 (do dia 2)	0,5	5	22 mil
4	10	44,5	50 (do dia 3)					0,5	5	22 mil
4	11			44,5	50 (do dia 3)			0,5	5	22 mil
4	12					44,5	50 (do dia 3)	0,5	5	22 mil

Dia	Ensaio:	% em peso de PET A (Virgem)	% em peso de PET A (Remoído)	% em peso de PET B (Virgem)	% em peso de PET B (Remoído)	% em peso de PET C (Virgem)	% em peso de PET C (Remoído)	% em peso de agente de nucleação	% em peso de modificador de impacto	Espessura de película (Polida)
5	13	44,5	50 (do dia 4)					0,5	5	22 mil
5	14			44,5	50 (do dia 4)			0,5	5	22 mil
5	15					44,5	50 (do dia 4)	0,5	5	22 mil

As misturas de polímero foram preparadas por combinação dos seus produtos respectivos como definido na Tabela 1 acima, mistura em fundido dos componentes e extrusão das misturas de polímero fundido em películas, após o que as películas foram aquecidas até uma temperatura de cerca de 150°C, termoformadas em tabuleiros e mantidas no molde de tabuleiro aquecido até as películas termoformadas atingirem cerca de 28% de cristalinidade. Cortaram-se depois amostras de teste do fundo dos tabuleiros termoformados a partir de cada mistura de polímero.

Protocolo de Extrusão:

O PET é um material higroscópico e como resultado, a sua viscosidade intrínseca diminui em função da quantidade de água absorvida. Inicialmente, o polímero de PET foi colocado numa tremonha de secagem a 150°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto; o modificador de impacto foi seco a 40°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto, e o agente de nucleação foi seco a 120°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto. Em passagens de extrusão subsequentes, remoído (*i.e.*, aparas de extremidades cortadas de película extrudida anterior em conjunto com película em excesso restante após os tabuleiros termoformados serem cortados a partir da película) foi seco a 150°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto. Antes de combinar os componentes individuais, as temperaturas de secador foram reduzidas para 65°C. No processo do presente invento, pesaram-se o polímero de PET seco, modificador de impacto, agente de nucleação e remoído para as passagens 2 a 5 e pré-misturaram-se utilizando um misturador Maguire (Modelo: WSB-140R) montado à tremonha de alimentação de uma extrusora de parafuso simples Davis-Standard 2" (Modelo:

Mark V) e introduziu-se na boca de alimentação da extrusora, misturou-se em fundido e extrudiu-se através de uma matriz de película para formar uma película vítrea. Uma matriz estava fixada ao final da extrusora para extrusão de película termoplástica. As condições da extrusora e da matriz de película são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Condições de extrusão Standard-Davis

RPM da extrusora: 80
Temperaturas das zonas 1-4 da extrusora: 575°F, 595°F, 540°F, 540°F
Temperatura do adaptador extrusora-para-matriz 540°F
Temperatura do cambiador de crivo: 540°F
Conjuntos de crivos: 24 mesh-60 mesh-24 mesh
Blocos de alimentação: 530°F
Zona de Matriz 1: 520°F
Zona de Matriz 2: 515°F
Zona de Matriz 3: 520°F

A película extrudida na forma de uma mistura de polímero fundido foi temperada ou arrefecida para solidificar a película fundida utilizando um trem vertical de 3 rolos arrefecidos (Davis-Standard Modelo: EX-M-PLAR Sheet System) com a película apertada entre os rolos de cima e intermédio e a película enrolada à volta dos rolos intermédio e de baixo. A mistura extrudida de polímero fundido deve ser posta em contacto com o trem de rolos arrefecidos tal que não é induzida qualquer orientação ou substancialmente qualquer orientação na película final e existe uma cristalinidade média induzida termicamente na película acabada de menos de cerca de 10% e preferivelmente menos de cerca de 5%. As condições de operação dos rolos respectivos são apresentadas na Tabela 3. O trem de 3 rolos estava posicionado relativamente perto da matriz da extrusora, a distância estando dependente de factores tais como a temperatura dos rolos, a velocidade de extrusão da película, a espessura da película e a velocidade do rolo. Geralmente, a distância da matriz ao rolo é cerca de 0,25 a 5 cm.

Tabela 3: Condições do trem de 3 rolos

Temperatura do rolo de cima: 110°F
Temperatura do rolo intermédio: 110°F
Temperatura do rolo de baixo: 110°F
Abertura entre rolos 0,0230 in
Pressão dos rolos: 2000 psi
Velocidade da linha: 7,4 ft/min
Velocidade do rolo de cima: 7,4 ft/min
Velocidade do rolo intermédio: 7,4 ft/min
Velocidade do rolo de baixo: 7,4 ft/min
Calibre de película pretendida: 22 mil

Protocolo de termoformação: A película vitrificada foi termoformada sobre um Hydrotrim Modelo: 1620 utilizando um molde rectangular de alumínio 6" por 11" com um rebaixo de $\frac{3}{4}$ ". A película foi aquecida aproximadamente a 150°C e cristalizada num molde possuindo uma temperatura superficial de cerca de 163°C durante 12 a 15 segundos.

A temperatura do molde foi monitorizada por meio de um termopar que foi preso dentro do bloco de alumínio no qual o molde está montado. A temperatura da superfície do molde foi monitorizada e controlada por um controlador de temperatura digital. A relação entre o molde e a moldura era tal que quando o molde era movido para contacto com a película de PET mantida na moldura, uma vedação era formada entre a película aquecida e o molde. Um sistema de vácuo estava ligado ao molde. O sistema de vácuo conseguia um vácuo de cerca de 25 in Hg.

A tenacidade a baixa temperatura das misturas de polímero foi avaliada utilizando um protocolo de ensaio modificado com base no ASTM D1790-02 (*i.e.*, "Standard Test Method for Brittleness Temperature of Plastic Sheeting by Impact"). Este método de teste modificado oferece uma medida quantitativa da temperatura à qual uma amostra cortada do fundo de tabuleiros formados a partir de cada uma das misturas respectivas de polímero transita de um modo de falha dúctil para um modo de falha frágil. Com o teste de fragilidade de folha modificado, o tabuleiro termoformado cristalizado é exposto a diminuições incrementais em temperatura induzindo desse modo o tabuleiro a atravessar uma temperatura onde o tabuleiro não falha de um modo dúctil (*i.e.*, resistente) e começa a falhar num

comportamento frágil. A temperatura à qual 50% das amostras de tabuleiro exibem falha frágil é reportada como a temperatura de transição dúctil-para-frágil (DBTT).

Teste de impacto dúctil-para-frágil: Amostras de ensaio de 2" por 5 3/4" foram cortadas do fundo dos tabuleiros termoformados. À temperatura ambiente, as duas extremidades de cada amostra foram unidas formando um laço fechado gradual. As extremidades unidas da amostra foram sobrepostas sobre a extremidade estreita de um cartão 2" por 5" tal que o corpo do laço se situasse sobre o cartão. (O cartão de 2" por 5" foi cortado de um cartão de índice.) A extremidade do laço foi fixada à extremidade do cartão através de dois agramos a 1/2", e paralelamente, à extremidade de 2" da sobreposição.

Para cada amostra, foram preparados cinco espécimes como descrito e inseridos numa câmara de teste refrigerada com o equipamento de teste de impacto. (A câmara de teste tinha sido anteriormente deixada estabilizar durante 20 minutos à temperatura de teste desejada.) Após 15 minutos cada um dos cinco espécimes de teste foram colocados individualmente sobre a bigorna do equipamento de teste de impacto com a extremidade dobrada dos agramos sobre a parte de trás do cartão colocada dentro do sulco da bigorna. Deste modo, o laço de amostra de película está centrado sobre a bigorna como o laço orientado afastando-se da extremidade pivotante do braço de impacto. O braço de impacto é depois deixado cair livremente da vertical sobre a amostra em laço que está em repouso sobre a bigorna. As amostras são depois removidas e examinadas quanto a falha. A fractura parcial é considerada como falha bem como a divisão completa em duas ou mais partes.

A temperatura da câmara de testes foi depois reduzida 5°C, deixada estabilizar durante 20 minutos, e outro grupo de cinco espécimes colocado na câmara durante 15 minutos. O procedimento de ensaio e observação foram repetidos como descrito acima. Testou-se uma gama de temperaturas com incrementos de 5°C para incluir temperaturas onde todos os modos são dúcteis e uma temperatura mais baixa onde todos os modos de falha são frágeis. Registou-se o número de quebras por falha frágil (dos 5 espécimes). Analisaram-se os dados de "% de falhas" versus "temperatura" utilizando um modelo de

regressão logarítmico não linear e registou-se a temperatura à qual o modelo de regressão previa que 50% das amostras falharia como sendo a temperatura de transição dúctil-para-frágil (DBTT). Por conseguinte, a temperatura de fragilidade foi definida como a temperatura à qual o modelo de regressão logarítmico não linear previa que 50% das amostras falharia num modo frágil.

Carga de modificador de impacto: A % em peso de modificador de impacto para as misturas de polímero foi determinada por hidrólise (com base) de misturas de polímero, seguida de filtração. O filtro foi pesado para determinar a massa do componente não PET (*i.e.*, modificador de impacto), que foi comparada com a massa total da amostra hidrolisada de mistura de polímero.

Viscosidade intrínseca: Os valores de viscosidade intrínseca (η_{inh}) descritos ao longo desta descrição são indicados na unidade dL/g conforme calculados a partir da viscosidade inerente (η_{inh}) medida a 25°C em fenol/tetracloroetano 60/40 p/p. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade medida em solução. As equações seguintes descrevem estas medições de viscosidade em solução e os cálculos subsequentes para η_{inh} e de η_{inh} para η_{inh} :

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

onde

η_{inh} = Viscosidade inerente a 25°C para uma concentração de polímero de 0,50 g/100 mL de 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano

$\ln$ = Logaritmo natural

t_s = Tempo de fluxo da amostra através de um tubo capilar

t_o = Tempo de fluxo de um branco de solvente através de um tubo capilar

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

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

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

onde

η_{int} = Viscosidade intrínseca

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

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

A calibração do equipamento envolve ensaios replicados de um material de referência padrão e depois aplicação de equações matemáticas apropriadas para produzir os valores de I.V. "aceites".

Factor de Calibração = I.h.V. Aceite do Material de Referência /
Média de Determinações em Triplicado

I.h.V. Corrigida = I.h.V. Calculada × Factor de Calibração

A viscosidade intrínseca (I.t.V. ou η_{int}) pode ser estimada utilizando a equação de Billmeyer como se segue:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times I.h.V. \text{ Corrigida}} - 1] + (0,75 \times I.h.V. \text{ Corrigida})$$

As viscosidades intrínsecas reportadas são calculadas com base no peso de mistura de polímero dissolvida no solvente fenol/tetracloroetano e não estão corrigidas para a proporção relativa de modificador de impacto contido nas misturas de polímero respectivas.

Percentagem de Cristalinidade: A cristalinidade da película é determinada utilizando Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC). O peso de amostra para esta medição é 10±1 mg. Foi realizado o primeiro varrimento de aquecimento. A amostra foi aquecida de aproximadamente 25°C a 290°C a uma velocidade de 20°C/minuto, e determina-se o valor absoluto da área das endotérmicas de fusão (uma ou mais) menos a área de quaisquer exotérmicas de cristalização. Esta área corresponde ao calor líquido de fusão e é expressa em joules. O calor de fusão de PET 100% cristalino é considerado como sendo 119 joules/grama, pelo que a percentagem em peso de cristalinidade da amostra é calculada como o calor de fusão líquido a dividir

pela quantidade 119 vezes a percentagem em peso de um ou mais polímeros de poliéster na mistura de polímero (*i.e.*, os 119 J/g são ajustados para reflectir a quantidade de polímero de poliéster cristalizável na mistura de polímero), e depois multiplicada por 100. A não ser que indicado de outro modo, o ponto de fusão inicial em cada caso foi também determinado utilizando o mesmo varrimento de DSC.

Espessuras de película: as espessuras de película reportadas são a média de 20 medições.

A viscosidade intrínseca (não corrigida para o componente não PET) para as Misturas de Polímero A a C e os seus antecedentes respectivos após cada uma das múltiplas passagens de extrusão são apresentados na Tabela 1.

Por exemplo, para a Mistura de Polímero 1:

A passagem 1 para a Mistura de Polímero 1 é o Ensaio 1 na Tabela 1,

A passagem 2 para a Mistura de Polímero 1 é o Ensaio 4,

A passagem 3 para a Mistura de Polímero 1 é o Ensaio 7,

A passagem 4 para a Mistura de Polímero 1 é o Ensaio 10,

A passagem 5 para a Mistura de Polímero 1 é o Ensaio 13.

Para a Mistura de Polímero 2:

A passagem 1 para a Mistura de Polímero 2 é o Ensaio 2,

A passagem 2 para a Mistura de Polímero 2 é o Ensaio 5,

etc.

Tabela 4: Viscosidades intrínsecas (não corrigidas) para as Misturas de Polímero 1 a 3 e as passagens de extrusão antecedentes.

	Mistura de Polímero Comparativa 1	Mistura de Polímero Comparativo 2	Mistura de Polímero 3
Virgem	0,95	0,84	0,82
Passagem 1	0,831	0,755	0,781
Passagem 2	0,769	0,697	0,726
Passagem 3	0,753	0,657	0,691
Passagem 4	0,719	0,644	0,669
Passagem 5	0,762	0,675	0,721

O aumento em viscosidade intrínseca da passagem 4 para a passagem 5 foi inesperado e indicativo de erros na preparação das misturas de polímero. Por conseguinte, a película para a 4.^a passagem de extrusão foi termoformada em tabuleiros para ensaio. Espécimes de teste foram cortados do centro do tabuleiro para ensaio.

Tabela 5: Propriedades de película de amostras cortadas a partir de tabuleiros termoformados compreendendo Misturas de Polímero 1 a 3.

		Espessura média (mm)	Espessura média MIL	Temperatura de 50% de falha °C	% de cristalinidade por DSC	% em peso de modificador de impacto por hidrólise
Mistura de Polímero Comparativa 1	4. ^a Passagem (Ensaio 10)	0,502	19,7	-25	30,4	10,82
Mistura de Polímero Comparativa 2	4. ^a Passagem (Ensaio 11)	0,509	20,04	-18	27,9	10,75
Mistura de Polímero 3	4. ^a Passagem (Ensaio 12)	0,524	20,8	-28	30,6	11,18

Tabela 6: Frequência de falha *versus* temperatura para amostras cortadas a partir de tabuleiros termoformados compreendendo Misturas de Polímero 1 a 3.

	Mistura de Polímero Comparativa 1		Mistura de Polímero Comparativa 2		Mistura de Polímero 3	
Temp.	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes
-10°C	0	5	1	5	0	5
-15°C			1	5		
-20°C	0	5	4	5	0	5
-25°C	2	5	4	5	0	5
-30°C	5	5	5	5	4	5
-35°C					5	5

Amostras adicionais a partir de tabuleiros previamente termoformados a partir de Misturas Comparativas de Polímero 1

e 2 e Mistura de Polímero 3 foram testadas quanto à temperatura de transição dúctil-para-frágil:

Tabela 7: Análise de repetição de propriedades de película de amostras adicionais cortadas a partir de tabuleiros termoformados compreendendo Misturas de Polímero 1 a 3.

		Espessura média (mm)	Espessura média MIL	Temperatura de 50% de falha °C
Mistura de Polímero Comparativa 1	4. ^a Passagem (Ensaio 10)	0,501	19,9	-29
Mistura de Polímero Comparativa 2	4. ^a Passagem (Ensaio 11)	0,516		-18
Mistura de Polímero 3	4. ^a Passagem (Ensaio 12)	0,525	21,3	-28

Tabela 8: Análise de repetição da frequência de falha versus temperatura para amostras adicionais cortadas a partir de tabuleiros termoformados compreendendo Misturas de Polímero 1 a 3.

	Mistura de Polímero Comparativa 1		Mistura de Polímero Comparativa 2		Mistura de Polímero 3	
Temp	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes
-10°C						
-15°C			1	5		
-20°C	0	5	4	5	1	5
-25°C	0	5	5	5	2	5
-30°C	3	5			4	5
-35°C	5	5			5	5

Surpreendentemente, tabuleiros de CPET preparados a partir da Mistura de Polímero 3 compreendendo PET-C tinham uma temperatura de transição dúctil-para-frágil menor (*i.e.*, melhor) do que a dos preparados a partir de PET-B, não obstante a IV de partida do PET-C ser menor do que a do PET-B. De um modo especialmente surpreendente, amostras cortadas a partir

de tabuleiros de CPET compreendendo PET-C (*i.e.*, Mistura de Polímero 3) tiveram um desempenho tão bom quanto as preparadas a partir de PET-A de It.V. mais elevada.

Exemplo 2: Efeito da carga de fósforo no polímero de PET sobre a tenacidade da mistura de polímero

O Polímero de Poliéster A (PET-A) era o mesmo que anteriormente descrito no Exemplo 1.

O Polímero de Poliéster B (PET-B) era o mesmo que anteriormente descrito no Exemplo 1.

O Polímero de Poliéster C (PET-C) era o mesmo que anteriormente descrito no Exemplo 1.

O Polímero de Poliéster D (PET-D) era um copolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico, etilenoglicol e ácido isoftálico, com os resíduos de ácido isoftálico representando cerca de 2,9% molar dos resíduos de ácido dicarboxílico. O polímero continha cerca de 12 ppm de Al, cerca de 9 ppm de Li e cerca de 25 ppm de fósforo, fornecidos como um sistema de catalisador; e incluía um aditivo de reaquecimento e corantes vermelho e azul. O PET-D foi preparado por polimerização em fundido dos ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de alumínio e lítio, aditivo de reaquecimento, e corantes até uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,82 dL/g, após o que se adicionou o fósforo e o PET fundido foi depois peletizado e solidificado.

Os polímeros de PET continham também níveis baixos (menos de 5% molar) de resíduos de DEG, presentes como um subproduto natural do processo de polimerização em fundido, ou intencionalmente adicionados como um modificador, por exemplo para controlar a quantidade de DEG presente no polímero final.

Modificador de impacto: era o mesmo que anteriormente descrito no Exemplo 1.

Agente de Nucleação: era o mesmo que anteriormente descrito no Exemplo 1.

A Mistura de Polímero Comparativa 4 (*i.e.*, Ensaio 28), a Mistura de Polímero Comparativa 5 (*i.e.*, Ensaio 29), a Mistura de Polímero 7 (*i.e.*, Ensaio 30) e a Mistura de Polímero 7 (*i.e.*, Ensaio 31), foram preparadas por combinação dos componentes acima como se apresenta na Tabela 9.

Tabela 9: Composições de mistura de polímero da Experiência 2:

Dia	Ensaio	% em peso de PET A (Virgem)	% em peso de PET A (Remoído)	% em peso de PET B (Virgem)	% em peso de PET B (Remoído)	% em peso de PET C (Virgem)	% em peso de PET C (Remoído)	% em peso de PET D (Virgem)	% em peso de PET D (Remoído)	% em peso de agente de nucleação	% em peso de modificador de impacto	Espessura de película (Polida)
1	16	89								1	10	22 mil
1	17			89						1	10	22 mil
1	18					89				1	10	22 mil
1	19							89		1	10	22 mil
2	20	44,5	50 (do dia 1)							0,5	5	22 mil
2	21			44,5	50 (do dia 1)					0,5	5	22 mil
2	22					44,5	50 (do dia 1)			0,5	5	22 mil
2	23							44,5	50 (do dia 1)	0,5	5	22 mil
3	24	44,5	50 (do dia 2)							0,5	5	22 mil
3	25			44,5	50 (do dia 2)					0,5	5	22 mil
3	26					44,5	50 (do dia 2)			0,5	5	22 mil
3	27							44,5	50 (do dia 2)	0,5	5	22 mil
4	28	44,5	50 (do dia 3)							0,5	5	22 mil
4	29			44,5	50 (do dia 3)					0,5	5	22 mil
4	30					44,5	50 (do dia 3)			0,5	5	22 mil
4	31							44,5	50 (do dia 3)	0,5	5	22 mil

As misturas de polímero do Exemplo 2 foram preparados como acima descrito no Exemplo 1 por combinação dos seus produtos respectivos como definido na Tabela 5 acima. Os

Ensaaios 28 a 31 foram termoformados para ensaio e correspondem às misturas de polímero 4 a 7, respectivamente.

As misturas de polímero 4 a 7 de Exemplo 2 foram termoformadas em tabuleiros e testadas quanto à tenacidade a baixa temperatura utilizando o protocolo DBTT como acima descrito no Exemplo 1.

Viscosidade intrínseca (It.V.): os dados de ItV (não corrigida para o componente não PET) após cada uma das múltiplas passagens de extrusão para as misturas de polímero e seus antecedentes foram como se segue:

Tabela 10: Viscosidades intrínsecas (não corrigidas) para misturas de polímero 4 a 7 e as passagens de extrusão antecedentes.

	Mistura de Polímero Comparativa 4	Mistura de Polímero Comparativa 5	Mistura de Polímero 6	Mistura de Polímero 7
Virgem	0,939	0,818	0,819	0,791
Passagem 1	0,818	0,733	0,755	0,739
Passagem 2	0,759	0,689	0,724	0,698
Passagem 3	0,753	0,672	0,720	0,697
Passagem 4	0,764	0,688	0,720	0,705

A película a partir da 4.^a passagem de extrusão foi termoformada em tabuleiros. Os espécimes foram cortados a partir do centro dos tabuleiros para ensaio.

Tabela 11: Propriedades de película de amostras cortadas a partir de tabuleiros termoformados compreendendo misturas de polímero 4 a 7.

		Espessura média (mm)	Espessura média MIL	Temperatura de 50% de falha °C	% de Cristalinidade por DSC	% em peso de modificador de impacto por hidrólise
Mistura de Polímero Comparativa 4	4. ^a Passagem (Ensaio 28)	0,539	20,2	-37	30	8,89
Mistura de Polímero Comparativa 5	4. ^a Passagem (Ensaio 29)	0,532	20,9	-24	27	8,94
Mistura de Polímero 6	4. ^a Passagem (Ensaio 30)	0,51	20,0	-34	26	9,72
Mistura de Polímero 7	4. ^a Passagem (Ensaio 31)	0,507	19,6	-36	29	8,97

Tabela 12: Frequência de falha versus temperatura para amostras cortadas a partir de tabuleiros termoformados compreendendo Misturas de Polímero 4 a 7.

	Mistura de Polímero Comparativa A		Mistura de Polímero Comparativa B		Mistura de Polímero C		Mistura de Polímero D	
Temp	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes	# de quebras	# de espécimes
-15°C	0	5	0	5	0	5	0	5
-20°C	0	5	0	5	0	5	0	5
-25°C	0	5	3	5	0	5	0	5
-30°C	1	5	4	5	0	5	2	5
-35°C	0	5	5	5	3	5	4	5
-40°C	4	5			5	5	5	5
-45°C	4	5						
-50°C	5	5						

Existiu menos perda de IV durante extrusão apenas para as resinas em fase de fundido em comparação com as resinas produzidas em estado sólido.

Tabuleiros produzidos a partir polímeros de PET apenas em fase de fundido catalisados por Li/Al (*i.e.*, PET C e D)

exibiram menos perda de IV durante a extrusão em comparação com as resinas produzidas em estado sólido (*i.e.*, PET A e B) e surpreendentemente mostraram temperaturas de transição dúctil-para-frágil inferiores (melhores) do que para PET B que tem uma It.V. comparável. Adicionalmente, o desempenho ao impacto dos tabuleiros produzidos a partir das misturas de polímero do invento utilizando polímeros de PET apenas em fase de fundido aproximou-se do desempenho dos tabuleiros produzidos do homopolímero 12822 de It.V. elevada. Ambos os níveis de fósforo nos materiais apenas em fase de fundido proporcionaram um bom desempenho.

Lisboa, 2014-08-06

REIVINDICAÇÕES

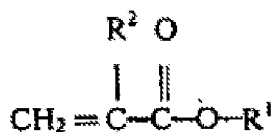
1. Mistura de polímero compreendendo:

- a. 2 a 20 por cento em peso de um ou mais polímeros de modificação de impacto contendo epóxido, com base no peso total da mistura de polímero e
- b. um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo átomos de alumínio numa quantidade de 3 ppm a 60 ppm e um ou mais átomos de metal alcalino-terroso, átomos de metal alcalino ou resíduos de composto alcalino numa quantidade de 1 ppm a 20 ppm, preferivelmente 5 ppm a 18 ppm, ainda preferivelmente 8 ppm a 15 ppm, em cada caso com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

2. Mistura de polímero da reivindicação 1, onde os polímeros de modificação de impacto contendo epóxido estão presentes numa quantidade de 5% em peso a 15% em peso, com base no peso total da mistura de polímero.

3. Mistura de polímero da reivindicação 1 ou 2, onde os polímeros de modificação de impacto contendo epóxido são seleccionados entre copolímeros, terpolímeros e suas misturas possuindo as fórmulas gerais respectivas E/X, E/Y e E/X/Y onde:

X representa resíduos derivados de



onde R¹ é alquilo até 8 átomos de carbono e R² é hidrogénio, metilo ou etilo, e X constitui 10 a 40 por cento em peso do terpolímero E/X/Y;

Y representa resíduos derivados de metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alilglicidiléter, 3,4-epoxi-1-buteno e suas misturas, que constitui 0,5 a 20 por cento em peso do copolímero E/Y ou terpolímero E/X/Y;

E representa resíduos de etileno que constituem o restante do copolímero E/Y e terpolímero E/X/Y.

4. Mistura de polímero das reivindicações 1-3, onde o um ou mais polímeros de modificação de impacto contendo epóxido são seleccionados entre:

copolímeros de etileno/acrilato de metilo, etileno/acrilato e etilo e etileno/ acrilato de butilo contendo 20 a 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquilo, com base no peso do copolímero;

copolímeros de etileno/metacrilato de glicidilo (GMA) contendo 2 a 10 por cento em peso de resíduos GMA;

terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/GMA, etileno/acrilato de etilo/GMA e etileno/acrilato de butilo/GMA contendo 20 a 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquilo e 2 a 10 por cento em peso de resíduos de GMA, em cada caso com base no peso total do terpolímero,

e suas misturas, onde o peso total do um ou mais polímeros de modificação de impacto contendo epóxido compreendem 0,5 a 20 por cento em peso de resíduos contendo epóxido derivados de monómero de metacrilato de glicidilo.

5. Mistura de polímero das reivindicações 1-4, onde os átomos de alumínio estão presentes no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) numa quantidade de 5 ppm a 35 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

6. Mistura de polímero das reivindicações 1-5, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendem metal alcalino-terroso ou metais alcalinos, onde a proporção molar dos átomos de metal alcalino-terroso ou metal alcalino para os átomos de alumínio é de 0,1 a 75.

7. Mistura de polímero das reivindicações 1-6, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de

etileno) compreendem um ou mais de átomos de lítio, átomos de sódio ou átomos de potássio, presentes numa quantidade de 5 ppm a 18 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

8. Mistura de polímero das reivindicações 1-7, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendem átomos de lítio, presentes numa quantidade na gama de 7 ppm a 15 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

9. Mistura de polímero das reivindicações 1-8, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendem adicionalmente átomos de fósforo presentes numa quantidade de 10 ppm a 200 ppm, com base no peso do um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno).

10. Mistura de polímero das reivindicações 1-9, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendem adicionalmente átomos de fósforo tal que a proporção de moles de fósforo para as moles totais de alumínio, metais alcalino-terrosos e metais alcalinos é de 0,1 a 3.

11. Mistura de polímero das reivindicações 1-10, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) têm uma viscosidade intrínseca conforme medida a 25°C em fenol/tetracloroetano 60/40 p/p de pelo menos 0,72 dL/g obtida através de uma polimerização em fase de fundido.

12. Mistura de polímero das reivindicações 1-11, onde o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendem:

- (i) pelo menos 90 por cento molar de resíduos de ácido tereftálico, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico no um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo 100 por cento molar; e
- (ii) pelo menos 90% molar de resíduos de etilenoglicol, com base na quantidade total resíduos de diol no um

ou mais homopolímeros ou copolímeros de poli(tereftalato de etileno) compreendendo 100 por cento molar.

13. Mistura de polímero das reivindicações 1-12 compreendendo adicionalmente um agente de nucleação presente numa quantidade de 0,01% em peso a 10% em peso, com base no peso total da mistura de polímero.

14. Mistura de polímero da reivindicação 13, onde o agente de nucleação é seleccionado entre talco, negro de fumo, polietileno, um poliamida alifática, ou homo- e copolímeros de poli(tereftalato de tetrametileno).

Lisboa, 2014-08-06