



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

**(11) PI 0619621-7 B1**

**(22) Data do Depósito:** 01/12/2006

**(45) Data de Concessão:** 14/02/2018



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE RESINAS DE CO-POLIÉSTER E RECIPIENTES OBTIDOS POR MOLDAGEM, POR TERMOMODELAGEM E RECIPIENTE DE BEBIDA CARBONADA COMPREENDENDO TAL COMPOSIÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C08F 20/56; C08G 69/44

**(30) Prioridade Unionista:** 06/12/2005 US 11/294,369

**(73) Titular(es):** DAK AMERICAS, LLC

**(72) Inventor(es):** CHI-CHIN CHEN; PETER S. KEZIOS; HELEN CODD; KARL H. BUCHANAN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"COMPOSIÇÃO DE RESINAS DE CO-POLIÉSTER E RECIPIENTES OBTIDOS POR MOLDAGEM, POR TERMOMODELAGEM E RECIPIENTE DE BEBIDA CARBONADA COMPREENDENDO TAL COMPOSIÇÃO".**

5 Antecedentes da Invenção

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para produzir composições tendo propriedades aprimoradas de barreira gasosa, composições derivadas do processo, composições contendo poliéster, composições  
10 contendo um poliéster e um material de enchimento, e recipientes feitos das composições incluindo garrafas de bebida monocamada, transparentes. A invenção adicionalmente se refere a composições de poliéster, e filmes derivados das composições de poliéster, tendo características aprimoradas de barreira gasosa .

15 Descrição da Técnica Relacionada

Resinas de poliéster incluindo resinas tais como poli(etileno tereftalato) (PET), poli(butileno tereftalato) (PBT), poli(etileno naftalato) (PEN), poli(trimetileno tereftalato) (PTT), e poli(trimetileno naftalato) (PTN), são usadas convencionalmente como resinas na fabricação de recipientes tais como garrafas de bebida. Propriedades tais como flexibilidade, boa resistência a impacto, e transparência, junto com boa processabilidade a fundido, permitem que  
20 as resinas de poliéster sejam amplamente usadas para esta aplicação.

As matérias-primas de partida para resinas de poliéster são derivados de petróleo tais como etileno, o qual é obtido do petróleo ou gás natural, e paraxileno, o qual é tipicamente obtido do petróleo.  
25

As resinas de poliéster são geralmente preparadas por uma reação de esterificação / policondensação combinadas entre unidades monoméricas de um diol (por exemplo, etileno glicol (EG)) e um ácido dicarboxílico (por exemplo, ácido tereftálico (TPA)). Os termos ácido carboxílico e/ou ácido dicarboxílico, conforme usado aqui, neste requerimento de patente, incluem derivados de éster do ácido carboxílico e ácidos dicarboxílicos. Ésteres de  
30 ácidos carboxílico e ácidos dicarboxílicos podem conter um ou mais grupo

C1-C6 alquila (por exemplo, metila, etila, propila, iso-propila, butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila e misturas dos mesmos) na unidade éster, por exemplo, dimetil tereftalato (DMT).

Em processos de esterificação / policondensação convencionais, PET pode ser formado, por exemplo, primeiro produzindo um prepolímero de baixo peso molecular e baixa viscosidade intrínseca (VI) (por exemplo, uma mistura de oligômeros), por exemplo, reagindo um diol e um ácido dicarboxílico em uma reação de fase fundida. A formação dos oligômeros pode ser realizada reagindo uma pasta semifluida de diol e unidades monoméricas de ácido dicarboxílico em um reator de esterificação. Etileno glicol pode ser perdido para evaporação durante a reação de esterificação a qual pode ser realizada em temperaturas elevadas. Portanto a pasta semifluida de diol e ácido dicarboxílico pode conter um excesso de etileno glicol, por exemplo o diol e ácido dicarboxílico podem estar presentes em uma proporção molar de a partir de cerca de 1,2 a cerca de 2,5 com base no glicol total para o diácido total. Adicional pré-policondensação e policondensação dos oligômeros podem ser realizadas para proporcionar uma mistura de resina tendo uma viscosidade intrínseca de a partir de 0,50 até 0,62. As misturas de resina referidas são adequadas em várias aplicações tais como fibras / filamentos, chips de fibras, ou precursores de resina de garrafa. Chips de base transparente amorfa tendo uma viscosidade intrínseca de a partir de 0,50 até 0,60 podem ser submetidos a polimerização em estado sólido (SSP) para aumentar o baixo peso (por exemplo, para uma viscosidade intrínseca de a partir de 0,74 até 0,76 para aplicações de garrafa de água, 0,84 a 0,85 para garrafas para CSD / cerveja, e etc.). A unidade do processo de polimerização em estado sólido pode resultar na resina sofrer cristalização a qual forma péletes opaco.

Um processo de policondensação de fase fundida de poliéster contínuo (por exemplo, PET) geralmente consiste em três etapas de reação:

(i) esterificação para formar oligômeros de baixo peso molecular, (ii) pré-polimerização dos oligômeros para formar um pré-polímero, e (iii) pós-polimerização para formar um polímero com um peso molecular intermediário.

rio ou viscosidade intrínseca (por exemplo, uma viscosidade intrínseca-alvo de a partir de 0,57 a 0,62).

As três etapas de reação (i), (ii), e (iii) acima, podem ser realizadas para atingir a viscosidade intrínseca-alvo em a partir de 3 até 6 reatores usando tecnologia de processo de fase fundida existente. Em geral, esterificação é conduzida em um ou dois vasos para formar uma mistura de oligômeros de baixo peso molecular com um baixo grau de polimerização (por exemplo, cerca de até 7 pares de unidades monoméricas reagidas). Os oligômeros são em seguida bombeados para um ou dois vasos de pré-polimerização onde maiores temperaturas e menores pressões auxiliam na remoção de água e etileno glicol. O grau de polimerização em seguida aumenta para um nível de 15 a 20 unidades de repetição. As temperaturas são adicionalmente aumentadas e as pressões são adicionalmente reduzidas dentro do um ou dois vasos finais para formar um polímero pronto para ser cortado em péletes, por exemplo, ou para ser fiado diretamente em fibras ou filamentos.

Vasos de esterificação e pré-polimerização podem ser agitados. Vasos de policondensação (por exemplo, acabadores, reatores de filme sobreposto e soldado e etc.) podem ter agitadores desenhados para gerar películas muito finas. As temperaturas e tempos de atraso são otimizados para cada série de vasos para minimizar as reações colaterais e de degradação. Alguns subprodutos que podem ser gerados pela reação de fase fundida de PET incluem dietileno glicol (DEG), acetaldeído, água, oligômeros cíclicos, grupos terminais carboxila, grupos terminais vinila, e grupos terminais anidrido.

Tanto o tempo quanto a temperatura são duas variáveis que são preferencialmente controladas durante uma reação de esterificação / policondensação. Com maiores temperaturas de reação, o tempo total da reação é significativamente reduzido e são necessários menos reatores.

Alternativamente a um método de produção contínua semelhante, poliésteres podem ser preparados usando um método de batelada. Em um método de batelada as unidades de diol e de ácido dicarboxílico são mis-

turadas juntas em um único reator. Em alguns casos podem ser usados mais de um reator (por exemplo, vaso de reação) caso necessário. A mistura de diol / ácido dicarboxílico é aquecida para fazer com que as unidades monoméricas sofram uma reação de condensação. Os subprodutos da reação de condensação podem incluir água ou um álcool. Conduzindo a reação sob pressão reduzida ou submetendo a mistura da reação a pressão reduzida durante os estágios finais da reação, podem ser removidos subprodutos voláteis da reação deste modo levando a reação ao completamento.

Algumas propriedades físicas e químicas de materiais poliméricos são afetadas negativamente por longa exposição a temperatura elevada, especialmente se a exposição for em uma atmosfera contendo oxigênio ou em temperaturas acima de, por exemplo, 250°C. Métodos convencionais para preparar resinas de poliéster tais como PET podem sofrer de desvantagens associadas com a necessidade de realizar uma polimerização em estado sólido a qual submete a resina a um longo histórico de calor e/ou podem requerer elevado gasto de capital.

A produção de uma resina de poliéster tal como PET pode ser realizada diretamente a partir de uma fase fundida das unidades monoméricas sem qualquer polimerização de estado sólido final. Por exemplo, um processo em batelada pode ser realizado em uma temperatura suficiente, por um tempo suficiente e em uma pressão suficiente para orientar a reação de policondensação até o completamento evitando deste modo a necessidade de qualquer acabamento subsequente (por exemplo, reação final).

Policondensação em estado sólido (SSP) é uma etapa importante em alguns processos convencionais usados para fabricar resinas de PET de alto e baixo peso para aplicações de garrafas, bandejas de alimentos, e cadaço de tecido pneumático. Os péletes amorfos transparentes (0,57 a 0,62 VI) produzidos pelos processos de reação de policondensação convencionais discutidos acima podem ser adicionalmente polimerizados no estado sólido em uma temperatura substancialmente maior do que a temperatura de transição de vidro do polímero, mas abaixo do ponto de fusão cristalino. A polimerização em estado sólido é realizada em um fluxo de um gás inerte

(geralmente nitrogênio sob operação contínua) ou sob um vácuo (geralmente em uma secadora a vácuo giratória de batelada). Em uma temperatura de SSP apropriada, os grupos finais funcionais das cadeias de PET são suficientemente móveis e reagem uns com os outros para aumentar adicionalmente o baixo peso.

Um processo convencional para produzir resinas de poliéster para aplicações de recipientes incluindo policondensação de fase fundida e polimerização em estado sólido é mostrado esquematicamente na figura 1 em que os componentes monoméricos de uma resina de poliéster tal como PET são misturados em um reator de esterificação / policondensação de fase fundida. A reação é realizada proporcionando uma resina fundida tendo uma viscosidade intrínseca (VI) de a partir de 0,5 até 0,6. O produto fundido obtido pela esterificação / policondensação de fase fundida é então submetida a uma filtração de polímero. Opcionalmente uma resina da co-barreira pode ser adicionada ao polímero fundido filtrado, extrusando a resina da co-barreira e adicionando o extrusado à resina fundida filtrada, obtida da esterificação / policondensação de fase fundida. Os fluxos mistos, ou o fluxo de poliéster obtido da filtração do polímero pode ser então bombeado para dentro de um misturador. Pode ser usado um misturador estático para assegurar que a resina de poliéster e qualquer resina da co-barreira sejam misturadas suficientemente.

A esterificação / policondensação de fase fundida é tipicamente realizado em uma pluralidade de reatores. Portanto, os monômeros podem ser adicionados a um primeiro reator de esterificação para formar um material de baixa viscosidade intrínseca. À medida que os oligômeros passam através dos reatores restantes, a viscosidade intrínseca é subsequente aumentada à medida que a reação de policondensação prossegue sequencialmente através de uma série de reatores. O material em forma fundida que é bombeado do misturador estático é submetido a solidificação e pelletização. O material fundido pode ser solidificado por passagem de fios ou filamentos do material formado bombeando o material através de, por exemplo, um molde com uma série de orifícios. À medida que a resina de poliéster

fundida é passada através de um orifício, forma-se um filamento contínuo. Passando os filamentos através de água, os filamentos são imediatamente resfriados para formar um sólido. Corte subsequente dos filamentos proporciona péletes ou chips os quais, em um processo convencional, são em seguida transferidos para um estágio de polimerização em estado sólido (SSP).

Em processos convencionais para preparar PET, e mesmo em processos os quais evitam o uso de uma polimerização em estado sólido, depois da polimerização estar completa, a resina polimerizada fundida é bombeada através de um molde para formar múltiplos filamentos. A resina fundida que sai do molde é rapidamente extinta em água para temperar a resina de poliéster ou PET. Em consequência do rápido esfriamento (por exemplo, extinção de água) o poliéster fundido não tem tempo para cristalizar e é solidificado em um estado amorfo. Filamentos de PET solidificados, ou péletes derivados de filamentos cortados, são claros, transparentes e em um estado amorfo.

A SSP pode incluir vários reatores individuais e/ou estações de processamento. Por exemplo, a SSP pode incluir uma etapa de pré-cristalização em que os chips e/ou péletes são transformados a partir de uma fase amorfa para uma fase cristalina. O uso de uma resina de poliéster de fase cristalina é importante em etapas posteriores da SSP porque o uso de chips de poliéster amorfos pode resultar em aglomeração dos péletes uma vez que uma resina de poliéster em estado amorfo pode não ser suficientemente resistente para aderência entre péletes e/ou chips. O processo de SSP adicionalmente inclui um cristizador (por exemplo, etapa de cristalização), um preaquecedor, e um reator de SSP.

Alguns processos de fabricação não incluem uma SSP. O processamento de uma resina de poliéster diretamente a partir de uma condensação de fase fundida para obter pré-formas para aplicações de moldagem a sopro é descrito na Patente U.S. Nº 5.968.429 (incorporada aqui, a este requerimento de patente, por meio de referência em sua totalidade). A polimerização é realizada sem uma solidificação intermediária da fase fundida e

permite a produção contínua de artigos de poliéster moldados (por exemplo, pré-formas), a partir de uma reação de fase fundida contínua dos monômeros de partida.

Depois de pré-cristalização, os chips e/ou péletes podem ser submetidos a uma cristalização final. Uma cristalização final pode incluir, por exemplo, aquecimento apropriado dos chips (péletes, pastilhas, grânulos, partículas redondas, e etc.) em temperaturas apropriadas. Uma vez que a resina de poliéster está em um estado cristalizado, os péletes e/ou chips são preaquecidos e prontos para transferir para o topo de um reator de SSP de contrafluxo (paralelo ao preaquecedor) através de um sistema pneumático (por exemplo, tecnologia Buhler). Se um cristalizador inclinado for empilhado acima do reator de SSP, os chips quentes / cristalizados então penetram no reator de SSP por sua hélice giratória do cristalizador (por exemplo, tecnologia Sinco). O reator de SSP pode ser considerado como um leito móvel de chips que move sob a influência da gravidade. Os chips têm uma velocidade de fluxo descendente lenta de cerca de 30 mm/min e o nitrogênio tem uma elevada velocidade de fluxo ascendente de cerca de 18 m/min. Uma proporção típica de fluxo de massa de nitrogênio para PET é na faixa de 0,4 a 0,6. Em um reator de fluxo de gravidade, os péletes e/ou chips são submetidos a temperaturas elevadas por períodos de até 15 horas. O aquecimento e varredura de nitrogênio através do reator de fluxo de gravidade orientarão a reação de policondensação e resultarão em maiores comprimentos de cadeia e, simultaneamente, uma maior viscosidade intrínseca das resinas.

Depois de passar através do reator de fluxo de gravidade, podem ser formados péletes e/ou chips tendo uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,84. Os péletes e/ou chips têm uma característica opaca devido a sua cristalinidade. O material cristalino é transferido para um silo de produto para armazenamento e/ou empacotamento. O produto acabado em um estado cristalino e tendo uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,84, pode ser adicionalmente misturado com outras resinas da co-barreira (pós, grânulos, péletes, pastilhas, e etc.) por modeladores ou processadores que adquirem as resinas de poliéster para fabricar, por exemplo, garrafas e/ou recipi-

entes.

Portanto, em um processo convencional, um processo de policondensação de fase fundida pode ser usado para preparar péletes amorfos claros (tipicamente, de 0,5 a 0,6 VI) como precursores para resinas de garrafa. Os péletes amorfos são primeiro pré-cristalizados, cristalizados, e/ou preaquecidos, em seguida submetidos a SSP em um reator de fluxo de gravidade (por exemplo, um reator que não é agitado). Depois de cristalização, os péletes de resina se tornam opacos e não grudam juntos se a temperatura de SSP for no mínimo 10°C abaixo do início da temperatura de fusão dos péletes de resina. Em um processo direto de alta viscosidade intrínseca, somente o processo fundido (sem SSP) é usado para preparar uma variedade de resinas de garrafa (por exemplo, viscosidade intrínseca de 0,75 para garrafas de água, viscosidade intrínseca de 0,85 para garrafas para CSD / cerveja) conforme desejado. Um acabador (por exemplo, um evaporador de filme sobreposto e soldado) pode ser usado para remover rapidamente e de modo eficaz os subprodutos da reação tais como etileno glicol (principal), água, acetaldeído, e assim por diante em processos diretos de alta viscosidade intrínseca. A remoção imediata de etileno glicol / água sob temperaturas elevadas dirige o equilíbrio da reação de policondensação para o lado polimérico.

Resinas de PET ou outro poliéster são conhecidas por terem comportamento higroscópico (por exemplo, absorve água da atmosfera), de modo que péletes obtidos contendo filamentos extintos com água contêm quantidades significativas de água. Convencionalmente, os péletes podem ser secados passando ar seco sobre os péletes ou por aquecimento. Aquecimento por um período prolongado em uma temperatura elevada pode levar a problemas porque os péletes de poliéster amorfo (por exemplo, PET) podem ter uma tendência de grudar um ao outro.

Em processos de moldagem de pré-moldagem, os péletes e/ou chips são tipicamente secados antes da moldagem. Depois de apropriada secagem, os péletes e/ou chips podem ter um teor de água de cerca de 50 ppm. Os chips e/ou péletes são em seguida processados, por exemplo, sob

a forma de pré-formas, por moldagem por injeção. Como água está presente durante o processo de moldagem por injeção o qual é realizada em temperaturas elevadas (por exemplo, temperaturas acima de 200°C), a viscosidade intrínseca da resina pode ser reduzida. Os chips de partida podem ter cerca de 0,84 VI. A viscosidade intrínseca em pré-formas moldadas por injeção subsequentes formadas a partir da resina de partida pode ser de cerca de 0,80 VI. Deste modo, uma redução na viscosidade intrínseca de cerca de 5% de cerca de 0,04 unidades pode ocorrer indo dos chips e/ou péletes para a pré-forma preparada por moldagem por injeção quando os chips e/ou péletes foram adequadamente secados e contêm no máximo cerca de 50 ppm de água. Material de poliéster contendo uma maior quantidade de água pode sofrer degradação térmica e hidrolítica. Excesso de água na resina pode levar a uma substancial redução na viscosidade intrínseca de 30% ou mais.

Convencionalmente, a pré-forma é transformada para uma garrafa ou um recipiente através de uma operação de ventilação. A ventilação é realizada em uma temperatura acima da temperatura de transição de vidro de, por exemplo, 90 a 110°C a qual é substancialmente menor do que as temperaturas de moldagem por injeção às quais os péletes e/ou chips são expostos durante moldagem por injeção para formar a pré-forma. O preaquecimento de uma pré-forma é freqüentemente proporcionado sob a forma de um aquecedor de infravermelho. Deste modo a viscosidade intrínseca da resina pode não mudar substancialmente, e preferencialmente não muda, durante o processo de moldagem a sopro.

Uma importante propriedade de qualquer resina polimérica usada em aplicações de recipiente de alimento ou de recipiente de bebida é a capacidade da resina para resistir ao entrada e saída de gases através das paredes do recipiente. Os recipientes para bebidas carbonadas podem ser especialmente suscetíveis à saída de gases tais como dióxido de carbono o qual normalmente está presente em refrigerantes carbonados. Geralmente, um refrigerante carbonado conterá cerca de 4 volumes de gás dióxido de carbono dissolvido por volume do refrigerante carbonado líquido. Outras bebidas tais como cerveja tipicamente terá aproximadamente 2,8 volumes de

dióxido de carbono dissolvido total.

Se o material de resina usado para formar um recipiente de bebida permite que o dióxido de carbono escape, o produto liberado para o consumidor pode ser de qualidade inaceitável (por exemplo, "plana") caso armazenado tempo demais. Em aplicações para recipiente de alimento é importante resistir à entrada de oxigênio. Oxigênio em contato com uma substância alimentar pode levar a oxidação e envelhecimento acelerados do produto alimentar.

O Requerimento de Patente U.S. Publicado Nº 2000/0029712 descreve um método que inclui a formação de resinas de poliéster diretamente a partir de uma fase fundida sem qualquer polimerização em estado sólido intermediária. As composições poliméricas derivadas do processo podem não apresentar a resistência de barreira gasosa necessária para a maioria das aplicações de recipientes de alimento e/ou bebida modernos. Portanto, deve ser usada uma camada de resina secundária tal como uma camada de náilon ou um polímero de álcool vinílico de etileno (EVOH) de modo a preparar um recipiente de bebida de duas camadas de propriedades aceitáveis de permeação gasosa.

Alguns recipientes de alimento e/ou bebida multicamada podem apresentar a resistência a permeação gasosa requerida necessária para preparar as resinas aceitáveis para estas aplicações. Há substancial custo e complexidade adicionais associados com o preparo de um recipiente de camada dupla ou de camada tripla em comparação com um recipiente de camada única. Os custos referidos são relacionados com a necessidade de equipamento de processamento adicional e mais sofisticado e problemas técnicos tais como delaminação entre as camadas compondo as superfícies interna e externa do recipiente.

Portanto, existe a necessidade de um processo que combine a vantagens de um processo de produção contínuo para formar uma pré-forma para moldagem a sopro diretamente de uma resina de fase fundida obtida por condensação a fundido (sem a necessidade de uma etapa de SSP intermediária), com a capacidade de obter uma resina a partir do processo que

pode ser usado para formar um recipiente de camada única que apresenta aprimorada resistência a permeação gasosa.

#### Sumário da Invenção

Por conseguinte, um objetivo da invenção é proporcionar uma

5 resina que apresente aprimorada resistência de barreira gasosa. Em uma modalidade da invenção este objetivo é realizado preparando resinas poliméricas diretamente a partir de esterificação / policondensação de fase fundida sem subsequente polimerização de estado sólido para proporcionar um material de resina tendo viscosidade intrínseca e características mecânicas

10 desejáveis para aplicações de recipientes de alimento e de bebida. Em outra modalidade a resistência da barreira gasosa é adicionalmente aprimorada misturando as resinas com um ou mais aditivos tais como materiais de enchimento e/ou outras resinas para proporcionar adicionalmente aprimorada resistência a permeação gasosa. Em ainda uma modalidade adicional da

15 invenção, um processo de SSP convencional é usado para preparar uma composição de resina contendo uma ou mais resinas adicionais e tendo propriedades aprimoradas de barreira gasosa.

Outro objetivo da invenção é proporcionar recipientes tendo aprimorada resistência de barreira gasosa. Em uma modalidade, este objetivo

20 é realizado com composições compreendendo a resina da invenção. As composições são usadas para preparar pré-formas e/ou garrafas e/ou recipientes para aplicações de alimento e/ou de bebida carbonada onde é desejável aumento da resistência a permeação gasosa.

Outro objetivo da invenção é melhorar a resistência de barreira

25 gasosa em composições contendo resinas. Em uma modalidade este objetivo é realizado com composições de resina que incluem uma resina da matriz de poliéster que tem uma pequena quantidade de IPA na estrutura polimérica e adicionalmente contém uma resina de co-barreira. Outra modalidade realiza este objetivo com uma composição compreendendo uma resina de

30 poliéster contendo uma quantidade relativamente maior de IPA polimerizado e uma menor quantidade de uma resina de co-barreira.

Outro objetivo da invenção é proporcionar aprimorada resistên-

cia de barreira gasosa em uma resina tendo determinadas características de viscosidade. Em uma modalidade este objetivo é realizado com resinas tendo viscosidade intrínseca dentro de uma faixa de 0,8 a 0,9 e tendo algumas características de cristalinidade para deste modo proporcionar aprimorada  
5 resistência de barreira gasosa quando usadas em aplicações de parede delgada tais como garrafas de refrigerante carbonado.

Outro objetivo da invenção é proporcionar aprimorada resistência de barreira gasosa em uma resina com alguma estrutura polimérica. Em uma modalidade este objetivo é realizado com resinas de poliéster tendo  
10 algumas propriedades de colinearidade.

#### Breve Descrição dos Desenhos

Uma avaliação mais completa da invenção e muitas das vantagens resultantes da mesmas serão prontamente obtidas à medida que a mesma se torne melhor entendida por meio de referência à descrição detalhada seguinte quando considerada em conexão com os desenhos anexados, em que:  
15

a figura 1 mostra um diagrama esquemático de um processo de fase fundida convencional com subsequente polimerização de estado sólido que pode ser usado na preparação de algumas modalidades da invenção;

20 a figura 2 mostra um diagrama esquemático de uma modalidade do processo descrito aqui, neste requerimento de patente;

a figura 3 mostra uma micrografia eletrônica de transmissão de uma combinação de materiais;

25 a figura 4 mostra a relação da permeabilidade de dióxido de carbono e o volume livre de várias resinas; e

a figura 5 é um diagrama das curvas de TGA de resinas de co-barreira.

#### Descrição Detalhada das Modalidades Preferenciais

Um aspecto da invenção inclui um método para formar uma  
30 composição contendo no mínimo um de um poliéster, um co-poliéster, uma combinação de poliésteres, e uma combinação de copoliésteres, tendo propriedades aprimoradas de barreira gasosa por policondensação de fase fun-

dida sem qualquer polimerização de estado sólido.

Em outro aspecto, as composições da invenção podem compreender as composições e/ou combinações mencionadas acima são misturadas com um ou mais aditivos para proporcionar composições de resina que podem ser usadas para formar pré-formas ou podem ser usadas para formar recipientes apresentando aprimorada resistência de barreira gasosa. Neste aspecto da invenção, um processo de SSP convencional pode ser usado para formar uma resina de matriz que é misturada com uma ou mais resinas diferentes. As composições são incluídas como uma modalidade da invenção.

A resistência de barreira gasosa das resinas usadas para fabricar garrafas à base de PET pode ser aprimorada por 100% ou mais se a resina de poliéster for orientada. Para gás dióxido de carbono e gás oxigênio, uma garrafa PET orientada tem uma resistência de barreira gasosa de no mínimo duas vezes (2X) tão grande quanto ou mais de uma garrafa PET não orientada. Durante o processo de moldagem a sopro, uma pré-moldagem pode ser preaquecida por aquecedores de infravermelho (IR) até uma temperatura de aproximadamente 90 a 100°C. Isto pode ser seguido por estiramento na direção axial e ventilação. Esta temperatura de pré-aquecimento é ligeiramente acima da temperatura de transição de vidro de resinas de garrafas PET de rotina ou modificadas.

O processo de orientação biaxial proporciona a geração de cristais lamelares induzidos por tensão. Os cristalitos orientados resultam em menor permeabilidade gasosa e propriedades mecânicas aperfeiçoadas. Uma garrafa PET orientada biaxialmente tipicamente tem uma cristalinidade de 20 a 30% (21% no gargalo, 25% no painel do meio, 25% na base), a qual se baseia nas densidades medidas em uma coluna de gradiente de densidade. Alternativamente, um PET pode ser modificado com uma resina da co-barreira que se sabe que tem maior resistência de barreira gasosa do que PET. Por exemplo, polímeros à base de meta-xileno diamina (MXDA) tais como MXD6, MXD6-IPA, MXD6-anidrido ftálico e etc. podem ter melhores propriedades de barreira gasosa do que PET. Os polímeros contendo MXDA

referidos também podem ter melhor resistência gasosa do que alguns náilons tais como náilon 6, náilon 6/6 e etc. MXD6 é uma resina de poliamida semicristalina que pode ser produzida pela policondensação de MXDA com ácido adípico. Processos para produzir os polímeros contendo MXDA referidos  
5 são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. Nºs 4.433.136 e 4.438.257 cada uma das quais é incorporada aqui, a este requerimento de patente, por meio de referência em sua totalidade.

Não é totalmente entendido porque resinas de PET orientadas proporcionam melhor resistência de barreira gasosa. É possível que a presença de anéis orto- ou meta-fenila nas cadeias de polímero evitem sua inversão no estado sólido e deste modo a matriz de resina global apresente  
10 uma menor permeabilidade. No entanto, em semelhantes matrizes contendo resina de co-barreira, pode ser difícil obter propriedades desejáveis de cor e/ou transmitância luminosa.

Em outro aspecto da invenção, uma resina direta de poliéster de alta viscosidade intrínseca ou de PET é obtida sem polimerização de estado sólido. Preferencialmente, a resina-alvo no estado fundido é bombeada, diretamente de um acabador (por exemplo, um evaporador de filme sobreposto e soldado), através de um molde e em seguida é peletizada com ou sem resfriamento com água.  
15 20

Em uma modalidade, a resina resultante pode ser cortada em temperaturas maiores do que a temperatura de transição de vidro da resina. Preferencialmente os filamentos são cortados em temperaturas que são 10, 15, 20, 30, 40, 50 ou 100°C maiores do que a temperatura de transição de vidro da resina. Os chips são preferencialmente separados da água tão rapidamente quanto possível. A temperatura no exterior dos péletes pode ser menor do que a temperatura dentro dos péletes. Os chips e/ou péletes podem continuar a cristalizar através de seu calor residual interno (por exemplo, cristalização térmica latente). Um vibrador de chips pode ser usado para  
25 30 evitar que os chips grudem juntos durante resfriamento e/ou cristalização.

As condições de resfriamento da água podem ser um fator importante em algumas modalidades da invenção. Em um caso onde a resina

(por exemplo, chips de resina) é adicionalmente tratada em uma SSP, é vantajoso que os chips não grudem juntos durante o tratamento com SSP. Um modo para reduzir a tendência dos chips para grudar juntos é conferindo maior cristalinidade ou mais robusta aos chips e/ou péletes formados durante resfriamento e/ou corte. Isto pode ser especialmente o caso se a resina contém mais de um tipo de polímero.

Resinas tais como resinas que contêm uma co-resina de MXDA podem ser mais propensas a grudar ou formar aglomerados quando aquecidas (por exemplo, quando aquecidas acima da temperatura de transição de vidro ou próximo à temperatura de transição de vidro). Preferencialmente as resinas e/ou misturas de resina referidas são resfriadas de modo que ocorre um processo de cristalização latente. Os péletes / chips formados deste modo são menos propensos a grudar, mesmo quando submetidos a tratamento com SSP.

As composições de resina também podem ser resfriadas / cristalizadas em uma maneira que proporciona um chip e/ou pélete amorfo. Esfriamento a frio, com ou sem corte, pode proporcionar chips e/ou péletes que são amorfos.

Uma modalidade da invenção inclui reagir unidades monoméricas de um diol e um ácido dicarboxílico para formar um poliéster tendo as unidades monoméricas reagidas presentes em uma quantidade equimolar ou quase equimolar. Em uma modalidade preferencial o diol e o material de ácido dicarboxílico são reagidos para formar um polímero tendo as unidades monoméricas presentes em quantidades aproximadamente equimolares. O diol e o ácido dicarboxílico podem ser reagidos em quantidades que não são exatamente equimolares em quantidade. Por exemplo, o diol pode estar presente em maiores quantidades do que o ácido dicarboxílico. Durante a reação de policondensação, o excesso de diol é então tipicamente removido sob calor em pressão reduzida. Poliésteres adequados úteis nas composições da invenção são de conhecimento geral na técnica e são geralmente formados de unidades de repetição compreendendo um ou mais componentes de ácido carboxílico selecionados entre ácido tereftálico (TPA), ácido isoftá-

lico, ácido naftalenodicarboxílico, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato (NDC), ácido 2,6-naftalenodicarboxílico hidrolisado (HNDA), e um ou mais componentes de diol selecionados entre etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, propileno glicol (1,2-propanodiol), 2-metil-1,3-propanodiol, e 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol) e misturas dos mesmos. Poliésteres preferenciais da presente invenção incluem poli(etileno tereftalato) (PET), poli(etileno naftalato) (PEN), poli(etileno isoftalato) (PEI), e poli(trimetileno tereftalato) (PTT), poli(trimetileno naftalato) (PTN), o mais preferencialmente poli(etileno tereftalato) (PET).

Os poliésteres da presente invenção podem ser preparados usando processos de conhecimento geral dos versados na técnica. Poliésteres adequados podem ser produzidos em uma maneira convencional pela reação de um ácido dicarboxílico tendo 2 a 40 átomos de carbono com um ou mais álcoois poliidrícos tais como glicóis, dióis ou polióis, contendo a partir de 2 até cerca de 20 átomos de carbono, preferencialmente a partir de 6 até 12 átomos de carbono. As condições gerais de produção de poliésteres, incluindo condições de processo, catalisadores, e aditivos são de conhecimento dos técnicos versados. Métodos para produzir materiais de poliéster e combinações de poliésteres com outros materiais poliméricos são dados em W. R. Sorenson e T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry," (Interscience Publishers, New York 1968, e edições subsequentes) e a "Encyclopedia of Polymer Science; and Engineering, 2nd Ed.," H. F. Mark et al., (John Wiley & Sons, New York 1985), particularmente Volume 12, páginas 1-290 (poliésteres geralmente) e especialmente páginas 259-274 para processos de fabricação de resina, cada um dos quais é incorporado aqui, a este requerimento de patente, por meio de referência.

O ácido dicarboxílico que pode ser usado para preparar as composições contendo poliéster da invenção inclui ácidos dicarboxílicos de alquila tendo 2 a 20 átomos de carbono preferencialmente a partir de 6 até 12 átomos de carbono, e um ácidos dicarboxílicos de arila substituídos com arila ou alquila contendo a partir de 8 até 24 átomos de carbono, preferencialmente a partir de 8 até 16 átomos de carbono. Adicionalmente, podem ser

utilizados diésteres de ácido dicarboxílico de alquila tendo a partir de 4 até 20 átomos de carbono ou diésteres de ácido dicarboxílico de arila substituídos com alquila tendo a partir de 10 até 20 átomos de carbono.

O poliéster do componente de ácido dicarboxílico da invenção  
5 pode ser opcionalmente modificado com até cerca de 30 por cento em mol, preferencialmente até cerca de 25 por cento em mol, mais preferencialmente cerca de 20 por cento em mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos diferentes. Em outra modalidade da invenção o poliéster é modificado com menos  
10 de 10 % em mol, preferencialmente menos de 8 % em mol, o mais preferencialmente a partir de 3 até 6 % em mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos diferentes. Os ácidos dicarboxílicos adicionais referidos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferencialmente tendo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferencialmente tendo 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos preferencialmente tendo 8 a 12  
15 átomos de carbono. Exemplos de ácidos dicarboxílicos a serem incluídos com ácido tereftálico na composição de resina da invenção em maiores ou menores proporções incluem: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 5-(sodiosulfo)-isofáltico ( $5\text{-Na}^+\text{SO}_3^-\text{-IPA}$ ), ácido 5-(lítiosulfo)-isofáltico ( $5\text{-Li}^+\text{SO}_3^-\text{-IPA}$ ), ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (e também os 1,4-, 1,5-, 2,7-, e 1,2-, 1,3-, 1,6-, 1,7-,  
20 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,8- isômeros), ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico, bibenzóico, hexahidroftálico, bis-p-carboxo-fenoxietano, e misturas dos mesmos e semelhantes. Ácidos dicarboxílicos preferenciais incluem ácidos isoftálico e tereftálicos.  
25

Em uma modalidade preferencial da invenção a resina da matriz de poliéster compreende a partir de 5 até 30 % em mol de ácido isoftálico e a partir de 1 até 15 % em mol de um ácido dicarboxílico de naftaleno, mais preferencialmente a partir de 2 até 10 % em mol do ácido dicarboxílico de  
30 naftaleno, ainda mais preferencialmente a partir de 4 até 8 % em mol do ácido dicarboxílico de naftaleno, sob a forma de unidades monoméricas reagidas.

Poliésteres de tereftalato para aplicações de recipientes transparentes são tipicamente feitas ou de um ácido tereftálico e etileno glicol, ou de um ácido tereftálico e um 1,4-ciclohexano diol. Ácidos dicarboxílicos adequados incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, subérico, sebácico, maléico e fumárico, todos os quais são ácidos dicarboxílicos de conhecimento geral, ou misturas destes de tal modo que seja produzido um copoliéster.

Glicóis poliídricos ou dióis contendo de 2 a 8 átomos de carbono são preferenciais, o mais preferencialmente etileno glicol. Éteres de glicol ou éteres de diol tendo de 4 a 12 átomos de carbono podem ser substituídos pelo glicol ou diol. Glicóis adequados, além de etileno glicol e 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), incluem dietileno glicol, propileno glicol (1,2-propano diol), 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol), 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentaeritritol, glicóis e dióis similares, e misturas dos mesmos. Estes compostos e os processos para fabricar poliésteres e copoliésteres usando os compostos são de conhecimento geral na técnica.

Além disso, o componente de glicol pode ser modificado opcionalmente com até cerca de 15 por cento em mol, preferencialmente até cerca de 10 por cento em mol, mais preferencialmente cerca de 5 por cento em mol de um ou mais outros dióis diferentes de etileno glicol. Os dióis adicionais referidos incluem dióis cicloalifáticos preferencialmente tendo 6 a 20 átomos de carbono ou dióis alifáticos preferencialmente tendo 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos de semelhantes dióis incluem: dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-1,4-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropano-diol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-diidroxi-1,1,3,3-tetra-metil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, neopentil glicol, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, misturas dos mesmos e semelhantes. Poliésteres podem ser pre-

parados a partir de dois ou mais dos dióis acima.

O poliéster também pode conter pequenas quantidades de comônômeros trifuncionais ou tetrafuncionais tais como anidrido trimelítico, trimetilolpropano, dianidrido piromelítico, pentaeritritol, e outros poliácidos ou polióis formadores de poliéster conhecidos de modo geral na técnica.

As resinas de poliéster descritas aqui, neste requerimento de patente, podem conter um ou mais elementos ou componentes diferentes usados convencionalmente na fabricação de resinas de poliéster. Por exemplo, uma resina típica pode conter elementos tais como Co, Sb e/ou P que podem estar presentes nas composições de resina devido a seu uso e/ou presença nos catalisadores, estabilizantes térmicos, e corantes usados durante a polimerização e/ou o processamento de resinas de poliéster. Por exemplo, Sb, Ge, Ti, ou Sn pode ser usado para a polimerização a fundido, por exemplo, sob a forma de titanatos orgânicos, dilaurato de dibutil estanho, orgânicos de estanho, dióxido de germânio, trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), triacetato de antimônio, e/ou glicolato de antimônio ( $\text{Sb}_2(\text{gly})_3$ ) ou óxidos dos metais respectivos (por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  e etc.). Fósforo pode estar presente como um resíduo de qualquer trialquil fosfato ou fosfito presente durante a polimerização e/ou o processamento das resinas resultantes. Elementos que estão presentes como resíduos de agentes colorantes usados, por exemplo, para modificar e/ou controlar o índice de amarelidão tais como  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  também podem estar presentes. Tipicamente os materiais que estão presentes como resíduos de catalisadores de polimerização ou aditivos de processamento estão presentes em uma quantidade de 10 a 1.000 ppm, preferencialmente de 50 a 500 ppm.

Além disso, embora não requerido, outros aditivos usados normalmente em poliésteres e/ou outras composições plásticas térmicas, podem estar presentes na composição de resina da invenção. Os aditivos referidos podem incluir, mas não estão limitados a, colorantes, toners, pigmentos, negro-de-fumo, fibras de vidro, materiais de enchimento, modificadores de impacto, antioxidantes, estabilizantes, retardantes de flama, auxiliares de reaquecimento, compostos redutores de acetaldeído, extratores de oxigênio,

auxiliares de reforço de barreira e misturas dos mesmos. Agentes antibloco também podem estar presentes junto com outros lubrificantes.

Em uma modalidade preferencial da invenção o processo inclui reagir quantidades equimolares de um etileno glicol e um ácido de base ftálica sob condições por meio das quais o ácido de base ftálica é fundido.

A reação pode ser conduzida sobre uma mistura de unidades monoméricas que inclui um ou mais dióis e um ou mais ácidos dicarboxílicos aromáticos ou ésteres dos mesmos.

O processo de formação de composições poliméricas da invenção in uma manner que exclui polimerização em estado sólido inclui os métodos descritos nos requerimentos de Patente U.S. Publicados Nºs 2005/0029712 e 2005/0161863; e nas Patentes dos Estados Unidos Nºs 5.980.797; 5.968.429; 5.945.460; e 5.656.719 (cada um dos quais é incorporado aqui, a este requerimento de patente, por meio de referência em sua totalidade). Em algumas das modalidades descritas aqui, neste requerimento de patente, que incluem composições de poliéster que são definidas por suas propriedades físicas e químicas tais como viscosidade intrínseca, cristalinidade, clareza, e etc., processos convencionais tais como o processo descrito na figura 1 podem ser usados para formar o poliéster ou co-poliâmida.

O material polimérico fundido pode ser misturado com um ou mais fluxos poliméricos fundidos diferentes contendo materiais de poliéster polimérico feitos das mesmas unidades monoméricas ou de diferentes unidades monoméricas para formar uma mistura de material polimérico fundido (por exemplo, uma combinação de materiais de poliéster). Em uma modalidade preferencial a composição polimérica resultante é misturada com um ou mais aditivos enquanto fundida e em seguida usada na formação de artigos pré-moldados.

À medida que a polimerização de fase fundida atinge uma viscosidade intrínseca-alvo, o poliéster fundido (por exemplo, PET, PEN, e etc.) é bombeado no estado fundido através de um molde. A resina pode ser pelletizada usando qualquer método convencional incluindo qualquer um dos métodos descritos abaixo. Em processos de policondensação de fusão con-

vencionais para preparar composições de poliéster tais como composições de PET ou composições contendo PET, o poliéster fundido é completamente extinto para partículas transparentes / amorfas. Em uma modalidade da invenção, a resina resultante (por exemplo, depois de passagem da resina fundida através de um molde) pode ser tratada por qualquer método convencional. Por exemplo, podem ser realizados peletizados a seco / a frio por meio dos quais a resina fundida transparente / amorfa é rapidamente extinta em um banho de água. A água da resina extinta é primeiro soprada e em seguida a resina é peletizada.

10                   Em outra modalidade da invenção, pode ser usada peletização a úmido / a frio. Um processo de peletização a úmido / a frio pode usar um peletizador parcialmente subaquático. O rápido processo de extinção pode ser realizado pulverizando continuamente filamentos cadentes fundidos da resina com água fria. Os filamentos úmidos / frios são em seguida peletizados por um cortador giratório, o qual pode estar parcialmente na água.

15                   Em outra modalidade da invenção, pode ser usada peletização a úmido / a quente. À medida que a resina fundida sai dos furos de um molde, pode ser imediatamente cortada enquanto ainda quente. O corte a quente é preferencialmente realizado acima da temperatura de transição de vidro da resina e tipicamente proporciona partículas esferoidais.

20                   Em uma modalidade preferencial da invenção, a composição de poliéster fundido é parcialmente resfriada para solidificar a composição. A temperatura na qual as composições de poliéster são parcialmente resfriadas é entre a temperatura de transição de vidro ( $T_g$ ) e o ponto de fusão das resinas de poliéster. A composição de polímero é em seguida mantida em uma temperatura de  $165 \pm 50^\circ\text{C}$ , preferencialmente  $\pm 40^\circ\text{C}$ , mais preferencialmente  $\pm 25^\circ\text{C}$ , ainda mais preferencialmente  $\pm 15^\circ\text{C}$  para cristalização do PET separando os chips quentes da água tão rapidamente quanto possível. A separação da composição de poliéster solidificado de, por exemplo, um  
25                   banho de água, pode ser facilitada com uma secadora centrífuga, uma placa vibratória e/ou uma peneira vibratória, tal como as disponíveis nas Indústrias Rieter, BKG e Gala. O calor residual dos chips pode ser usado para cristali-

zação *in situ* sem um cristalizador convencional. Preferencialmente, este aspecto da invenção é realizado sobre uma resina de PET.

Depois de polimerização, a fusão de polímero resultante pode ser usada para formar pré-formas, por exemplo, para moldagem a sopro, diretamente da fusão sem qualquer solidificação intermediária do material polimérico e sem uma polimerização em estado sólido. O material polimérico fundido pode ser usado diretamente em uma aplicação de moldagem a sopro, moldagem por injeção, ou moldagem de folha para formar um produto modelado final tal como uma garrafa, recipiente, outro artigo moldado, ou estoque de folha.

A figura 2 proporciona um diagrama esquemático de perspectiva elevada que engloba uma ou mais modalidades do processo da invenção para preparar algumas composições de resina de poliéster. O processo da invenção se inicia reagindo unidades monoméricas incluindo um ácido dicarboxílico e um diol na presença de aditivos de rotina incluindo um ou mais antioxidantes com estabilizantes térmicos em uma reação de fase fundida.

A reação de fase fundida pode ser realizada em uma pluralidade de reatores que são conectados em série, em paralelo, ou tanto em série quanto em paralelo. A reação dos monômeros de diol e ácido dicarboxílico é realizada na ausência de qualquer solvente (por exemplo, um componente diluente que não forma uma porção substancial das unidades poliméricas reagidas na composição da resina). As unidades monoméricas são reagidas para formar um material tendo uma viscosidade intrínseca que preferencialmente pode variar em uma modalidade da invenção a partir de 0,5 até 0,6. O material fundido formado deste modo no reator de fase fundida é em seguida bombeado ou transferido para um reator de acabamento. O reator de acabamento pode ser um reator tal como um reator de filme sobreposto e soldado o qual proporciona substancial contato entre áreas superficiais do reator e resulta em elevada misturação do produto de fase fundida reagido fundido. O acabador pode ser realizado em um ou mais reatores conectados em série, em paralelo, ou tanto em série quanto em paralelo. Além do reator de filme sobreposto e soldado, podem ser incluídos um ou mais reatores de

tubos. O produto de resina obtido do último reator de acabamento pode ter uma viscosidade intrínseca de a partir de 0,7 a 0,9, preferencialmente cerca de 0,75 a 0,85, mais preferencialmente, 0,80 a 0,85.

5 O produto de resina fundida obtido do reator de acabamento é em seguida preferencialmente submetido a uma filtração de polímero na forma fundida. A filtração de polímero pode ser realizada em uma ou mais etapas.

10 Por exemplo, depois do material de resina do último reator de acabamento ser filtrado, uma ou mais resinas da co-barreira podem ser misturadas com a composição de resina de poliéster filtrada fundida. Em uma modalidade da invenção, uma resina da co-barreira é extrusada fundida e em seguida misturada com a composição de resina de poliéster fundida que está filtrada e em forma fundida. Os fluxos mistos obtidos da resina da co-barreira fundida e a composição de resina de poliéster filtrada podem ser 15 dirigidos para um misturador estático para misturação. Depois de misturar, preferencialmente misturação contínua, o material misto fundido é dirigido para um peletizador para solidificar a composição de resina de poliéster mista. Por exemplo, a composição de resina de poliéster mista pode ser bombeada através de um molde contendo uma série de orifícios. O material fundido que sai dos orifícios é peletizado. À medida que a resina entra a água 20 do peletizador subaquático, é lentamente solidificada. A água do peletizador subaquático pode ser mantida em uma temperatura elevada. Preferencialmente, a água do peletizador subaquático é mantida em uma temperatura de acima de 50°C, preferencialmente acima de 80°C, ainda mais preferencialmente acima de 90°C. Preferencialmente, a água quente do peletizador subaquático é mantida em uma temperatura que está acima da temperatura de transição de vidro da composição de resina de poliéster e abaixo do ponto 25 de fusão da composição de resina de poliéster. Em outra modalidade da invenção, para evitar cristalização térmica latente, a temperatura da água preferencialmente está abaixo de 80°C, preferencialmente abaixo de 60°C, mais preferencialmente abaixo de 50°C. 30

Realizando solidificação da composição de resina de poliéster

fundida, misturada com água quente e corte, o processo de uma modalidade da invenção proporciona péletes e/ou chips de composição de resina de poliéster sólida que está na fase cristalina. Como os péletes e/ou chips estão na fase cristalina, parecem opacos.

- 5                   A composição de resina de poliéster sólida, opaca, cristalina resultante pode ser então transferida para um silo de produto para armazenamento intermediário ou para empacotamento. O produto obtido deste modo pode ser misturado com resina da co-barreira em forma sólida, por exemplo, como um pélete ou pó, para formar uma mistura de péletes e/ou chips da
- 10                   invenção composição de resina de poliéster e uma resina de co-barreira de forma sólida. A composição resultante pode ser então usada para operações de moldagem por injeção, incluindo a formação de pré-formas para artigos de moldagem a sopro tais como recipientes e garrafas.

- Em comparação com o processo de fase fundida convencional
- 15                   descrito na figura 1 acima, o processo da invenção evita a necessidade de realizar etapas do processo tais como pré-cristalização e SSP. Portanto, o processo da invenção proporciona um método para preparar uma composição de resina de poliéster sólida em forma cristalina que evita e muito do equipamento necessário para os processos convencionais. Portanto, en-
- 20                   quanto o processo convencional pode requerer equipamento especializado para pré-cristalização e SSP, o processo da invenção evita estas etapas e adicionalmente evita o histórico de calor substancial associado com a realização de semelhantes etapas do processo.

- A viscosidade intrínseca da resina da matriz (por exemplo, a re-
- 25                   sina da matriz de PET) pode ser menor na pré-moldagem do que a viscosidade intrínseca da resina a partir da qual é moldada a pré-forma. Isto pode ocorrer por uma série de razões. Por exemplo, a adição de uma resina da co-barreira tendo uma menor viscosidade intrínseca pode afetar, por exemplo, aumentar ou reduzir, a viscosidade intrínseca da composição final a qual
- 30                   pode ser uma mistura da resina da matriz e a resina de co-barreira. Além disso, depois de uma etapa de processamento para preparar uma pré-forma, é possível que o histórico de calor exposto deste modo possa resultar em

uma ligeira decomposição ou despolimerização da resina da matriz deste modo reduzindo a viscosidade intrínseca. Portanto a viscosidade intrínseca da resina em uma pré-forma pode ser cerca de 0,05 unidades menos do que a viscosidade intrínseca da resina da matriz, a viscosidade da resina em  
5 uma pré-forma pode ser alternativamente 0,04, 0,03, 0,02 ou 0,01 unidades menor do que a viscosidade intrínseca da resina de poliéster básica (por exemplo, resina da matriz de PET).

Para a resina da matriz de PET a polimerização das unidades monoméricas é preferencialmente realizada para proporcionar uma viscosi-  
10 dade intrínseca-alvo de a partir de 0,7 a 0,90, preferencialmente a partir de 0,75 a 0,85, o mais preferencialmente a viscosidade intrínseca é 0,80 a 0,85. Para a resina da co-barreira a viscosidade intrínseca está em uma faixa similar à da matriz de PET, preferencialmente a resina da co-barreira tem uma viscosidade intrínseca que é  $\pm 0,05$ , mais preferencialmente  $\pm 0,03$ , a VI da  
15 resina da matriz.

O método de medição para determinar a viscosidade intrínseca (VI) da solução de resinas de poliéster (PET) é conhecido convencionalmente. A viscosidade intrínseca da solução pode ser medida a 0,50% de concentração da resina em uma solução a 60/40 (% em peso/% em peso) de fenol /  
20 1,1,2,2-tetracloroetano por meio de um viscosímetro capilar de vidro. Condições para medir a viscosidade intrínseca da solução são descritas em ASTM D 4603 (incorporado aqui, a este requerimento de patente, por meio de referência em sua totalidade). A viscosidade intrínseca da solução das resinas da co-barreira descritas aqui, neste requerimento de patente, também pode  
25 ser medida no mesmo método usado para determinar a viscosidade intrínseca da solução para resinas de PET.

Em uma modalidade adicional da invenção as composições poliméricas da invenção contêm um ou mais aditivos tais como materiais de enchimento. Materiais de enchimento podem incluir materiais tais como argi-  
30 las ou outros materiais poliméricos, por exemplo, náilon.

As composições de PET da invenção preferencialmente contêm uma resina de PET que contêm unidades monoméricas IPA copolimeriza-

das. A invenção engloba no mínimo uma resina de PET com baixo teor de IPA e com alto teor de IPA. Por exemplo, uma composição com baixo teor de IPA (i) a qual contém uma resina de PET tendo uma quantidade de unidades monoméricas IPA de até 6% por mol. Em uma modalidade preferencial a resina de PET com baixo teor de IPA contém até 5 % em mol de unidades monoméricas IPA. O mais preferencialmente, a resina de PET com baixo teor de IPA contém a partir de 2 a 4 % em mol de unidades monoméricas IPA polimerizadas com base no número total de mols de unidades monoméricas de ácido dicarboxílico. Nas partes que se seguem a resina de PET contendo uma baixa quantidade de unidades monoméricas IPA é referida como a resina de PET com baixo teor de IPA.

Outra resina de PET é uma resina de PET de alto teor de IPA, por exemplo (ii) resina de PET de alto teor de IPA em que unidades monoméricas IPA estão presentes em uma quantidade de a partir de 10 a 30 % em mol, preferencialmente a partir de 15 a 28%, mais preferencialmente a partir de 20 a 25% e o mais preferencialmente cerca de 25% por mol com base no número total de mols de ácidos dicarboxílicos no polímero de PET. Outras faixas incluem 10 a 28%, 12 a 30 %, e todas as faixas e subfaixas intermediárias e quaisquer entre 14%, 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, e 26% e/ou as das faixas determinadas acima.

Portanto, em modalidades preferenciais, as composições de PET da invenção podem incluir uma resina da matriz de PET tal como a resina de baixo teor de IPA ou a resina de alto teor de IPA descritas acima junto com um ou mais aditivos tais como um material de enchimento inorgânico ou uma resina de co-barreira. Preferencialmente uma composição compreendendo a resina de baixo teor de IPA contém a partir de 2 a 8% em peso de uma resina de co-barreira, onde % em peso se baseia no peso total da composição. Mais preferencialmente, a resina da co-barreira está presente na resina da matriz de PET de baixo teor de IPA em uma quantidade de a partir de 3 a 6% em peso, e ainda mais preferencialmente a resina da co-barreira está presente em uma quantidade de a partir de 4 a 5% em peso.

Em outra modalidade preferencial, a composição de PET da in-

venção contém a resina de alto teor de IPA como uma matriz e uma resina de co-barreira. A resina da co-barreira preferencialmente está presente na matriz da resina de PET de alto teor de IPA em uma quantidade de até 1% em peso, preferencialmente menos de 1% em peso, mais preferencialmente até 0,5% em peso e o mais preferencialmente menos de 0,4% em peso onde percentagem em peso se baseia no peso total da composição.

Em uma modalidade preferencial a composição de poliéster polimérico contém um material de enchimento de argila sólida. O material de enchimento de argila preferencialmente está sob a forma de uma argila expandida ou mica expandida. Exemplos de argilas e/ou micas expandidas incluem organoargilas. Alguns materiais de organoargilas são preferenciais. Organoargilas tais como CLOISITE 93A, CLOISITE 30B, e outros produtos CLOISITE da Southern Clay Products, Gonzalez, TX apresentam excelente exfoliação em uma matriz de resina MXD6 (6001 ou 6007). A dosagem de organoargilas 30B ou 93A pode ser cerca de 4 % em peso. Outras faixas em que o material de enchimento pode estar presente incluem 1 a 10 % em peso, 2 a 8 % em peso, e 4 a 6 % em peso. Preferencialmente, a organoargila está presente em uma matriz contendo uma resina contendo MXD6 e a organoargila está presente em uma quantidade de 4% em relação às resinas MXD6 totais. O material de enchimento pode estar presente em outras quantidades tais como de 1 a 20% em peso, 2 a 15% em peso, 3 a 10% em peso e 6 a 8% em peso. Misturas da organoargila com uma resina contendo amina podem ser combinadas fundidas com composições de resinas de PET para obter uma composição compreendendo uma resina da matriz, um material de enchimento de organoargila e uma resina de co-barreira. Esta é uma abordagem promissora para nano-plaquetas para serem dispersadas indiretamente em uma matriz de resina de PET.

Preferencialmente os materiais de organoargila são plaquetas de silicato de alumínio de magnésio em camadas em escala de nanômetro organicamente modificadas. Tipicamente as organoargilas organicamente modificadas são derivadas de plaquetas que têm cerca de 1 nanômetro de espessura e a partir de 70 a 150 nanômetros transversalmente. O processo

de modificar organicamente as plaquetas inclui contactar as plaquetas com químicos orgânicos tais como sais de amônio quaternário. Por exemplo são preferenciais argilas de nanopartículas contactadas com sais de amônio quaternário tais como sal de amônio quaternário de sebo hidrogenado de dimetil benzila (2MBHT), sal de amônio quaternário de metil bis(2-hidroxietil) sebo (MT2EtOH), e amônio de sebo dihidrogenado de metila (M2HT). Os tamanhos de partícula podem ser cerca de 6 micra mas pode ser usado qualquer tamanho de partícula que permita inclusão homogênea das partículas na matriz e/ou resina da co-barreira.

- 10           Em uma modalidade preferencial a organoargila é primeiro dispersada em uma resina da co-barreira tal como uma MXDA-copoliamida tal como uma contendo IPA e ácido tereftálico junto com uma quantidade de etileno glicol ou outro diol e MXDA (meta-xileno diamina). Primeiro dispersando o material de enchimento inorgânico tal como material de enchimento
- 15           de organoargila na resina da co-barreira (por exemplo, em uma resina de MXDA-copoliamida) o material de enchimento inorgânico pode ser melhor dispersado na resina da matriz de poliéster (por exemplo, a resina da matriz de PET).

- 20           O material de enchimento inorgânico pode ser dispersado na resina da co-barreira no estado sólido misturando pós do material de enchimento inorgânico e da resina de co-barreira. A mistura de pós pode ser então misturada diretamente com a resina de matriz fundida ou, pode ser misturada com uma resina fundida depois de primeiro fundir a mistura da resina da co-barreira e material de enchimento inorgânico.

- 25           Em uma modalidade é preparado uma batelada mestre de co-barreira / material de enchimento inorgânico. O material de enchimento inorgânico é misturado com resina da co-barreira fundida para formar péletes e/ou filamentos de uma batelada mestre a qual contém a resina da co-barreira como uma resina de matriz e, dispersado na mesma, o material de
- 30           enchimento inorgânico. O material de enchimento inorgânico pode estar presente em uma quantidade de até 25% em peso com base em todo o peso da batelada mestre de co-barreira / material de enchimento inorgânico. Prefe-

rencialmente, o material de enchimento inorgânico está presente em uma quantidade de até 20%, mais preferencialmente em uma quantidade de até 15%, em uma modalidade adicional preferencial o material de enchimento inorgânico está presente na mistura de batelada mestre de co-barreira / material de enchimento inorgânico e/ou resina em uma quantidade de até 10% em peso, mais preferencialmente a partir de 1 a 5% em peso.

O material de enchimento inorgânico pode estar presente em uma quantidade de 0,05 a 2,0 % em peso com base no peso total da composição. Mais preferencialmente, o material de enchimento inorgânico está presente em uma quantidade de 0,1 a 2,0 % em peso, ainda mais preferencialmente a partir de 0,5 a 1,5 % em peso e o mais preferencialmente o material de enchimento inorgânico está presente em uma quantidade de cerca de 1% em peso.

Em outra modalidade preferencial a composição de poliéster polimérico (por exemplo, composição de PET) é misturada com um material de enchimento de polímero tal como um polímero à base de amida em pó (por exemplo, náilon) ou outros materiais termoplásticos. As resinas da invenção (por exemplo, composições de resina de poliéster) podem conter uma ou mais poliamidas ou termoplásticos. Qualquer poliamida pode estar presente nas composições da invenção incluindo, por exemplo: poli(m-xileno adipamida), poli(hexametileno adipamida), policaprolactama, poli(hexametileno isoftalamida), e poli(hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida). Também podem estar presentes poliamidas que são co-polímeros de, por exemplo, um poliéster. Qualquer co-polímero de poliamida / poliéster pode estar presente na composição da invenção incluindo: poliamidas que incluem unidades polimerizadas de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, meta-xilenodiamina, paraxilenodiamina, 1,3- ou 1,4-ciclohexano(bis)metileno, um ou mais ácidos alifáticos com 6 a 12 átomos de carbono, aminoácidos alifáticos com 6 a 12 átomos de carbono, lactamas com 6 a 12 átomos de carbono, diaminas alifáticas com 4 a 12 átomos de carbono. Dendrímeros de poliamida podem estar presentes incluindo dendrímeros de poliamida que contêm ácidos dicarboxílicos polimerizados.

Poliâmidas preferenciais são poli(m-xilileno adipamida), poli(hexametileno adipamida), policaprolactama, poli(hexametilenoisoftalamida, poli(hexametilenoadipamida-co-isoftalamida), poli(hexametilenoadipamida-co-tereftalamida). Especialmente preferencial é MXD6 o qual é um polímero de meta-xililenodiamina e ácido adípico. Também são preferenciais copolímeros de MXD6 com um ácido ftálico. Combinações de MXD6 com uma ou mais resinas de poliéster tais como tereftalato de polietileno e/ou resinas de tereftalato de polietileno modificadas com meta-xililenodiamina. O material de enchimento de polímero pode estar presente em quantidades de a partir de 1 a 20%, 2 a 18%, 4 a 16%, 5 a 15%, 6 a 12%, 8 a 11% e qualquer faixa ou subfaixa entre os valores determinados, com base no peso total das resinas.

Composições de resina preferenciais da invenção incluem combinações ou misturas de PET com no mínimo um de uma poliamida, tal como MXD6, ou um polímero MXD6 em que até 25% das unidades monoméricas de ácido adípico são substituídas com um ácido dicarboxílico tal como ácido isoftálico. Ao invés do copolímero pode ser usada uma combinação de PET com um poliéster diferente tal como naftalato de polietileno (PEN).

Um material de enchimento orgânico pode estar presente preferencialmente em uma quantidade de até 10% em peso. Mais preferencialmente o material de enchimento orgânico está presente em uma quantidade de a partir de 1 a 8% em peso. Ainda mais preferencialmente o material de enchimento orgânico está presente em uma quantidade de a partir de 3 a 6% em peso com base no peso total da composição. O mais preferencialmente o material de enchimento orgânico está presente em uma quantidade de cerca de 5% em peso.

Em uma modalidade particularmente preferencial da invenção é obtida aprimorada resistência de barreira gasosa em composições de poliéster em que a resina da matriz de poliéster compreende um polímero que tem uma estrutura com uma disposição não colinear de grupos funcionais dicarboxila, grupos funcionais diidroxila, ou diaminas ligadas a um anel fenila. Além de poliésteres, a aprimorada resistência de barreira gasosa também pode ser observada em poliamidas ou poliesteramidas. No caso de polímeros

contendo poliéster os grupos funcionais dicarboxila ligados a um anel fenila podem ser derivados de grupos tais como ácido isoftálico, ácido 1,3-fenildioxidiacético, anidrido ftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, e etc. Para polímeros contendo grupos funcionais diidróxi em polímeros apresentando disposição não colinear podem ser, por exemplo, 1,3-bis(2-hidroxi-etóxi) benzeno, e etc. Dienos os quais podem ser ligados a uma unidade fenil e os quais podem apresentar a disposição não colinear de grupos funcionais incluem dienos tais como 1,3-metaxileno diamina (MXDA), e etc.

A disposição não colinear (meta e orto isômeros) de grupos funcionais (diácidos, dióis, ou diaminas) ligados diretamente ou indiretamente ao anel fenila pode ser observada e/ou confirmada por uso de conformações de cadeia. No anel naftaleno, os carbonos da carbonila para ligações C<sub>2</sub> e C<sub>6</sub> são paralelos, mas não colineares. Os anéis naftaleno podem não ser revertidos por contra-rotações iguais e opostas.

As técnicas de RMN de <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, e/ou <sup>2</sup>H (deuterado) podem ser usadas para identificar conformações de cadeia colinear e não colinear no estado sólido. Em náilons à base de MXDA, o aprimoramento de barreira vem de menor volume livre fracionário, ligação de hidrogênio como uma força intermolecular para alinhamento da cadeia mais próxima, e fragmentos de cadeia não colinear. A resina da co-barreira que pode ser um componente de uma ou mais modalidades das composições de poliéster da invenção podem ser fabricadas em um processo de polimerização que permite o isolamento de um material de cor estável, de baixo índice de amarelidão. Por exemplo, uma resina MXD6-IPA pode ser formada reagindo, na fase fundida, qualquer um dos monômeros de poliéster descritos aqui, neste requerimento de patente, (por exemplo, ácido tereftálico), um diol (por exemplo, etileno glicol), e uma baixa quantidade de IPA (por exemplo, até 6 % em mol com base no número total de mols de ácido dicarboxílico) ou uma quantidade elevada de IPA (por exemplo, cerca de 25 % em mol de IPA com base no total de mols de ácido dicarboxílico). A polimerização é realizada misturando todos os monômeros de ácido dicarboxílico, o monômero de glicol, e uma diamina tal como MXDA. Preferencialmente as polimerizações de fase fundi-

da usadas para formar, por exemplo, uma resina de poliéster MXD6-IPA, são realizadas incluindo um antioxidante fenólico estericamente bloqueado na mistura de monômeros durante as etapas de polimerização. Alternativamente, um estabilizante térmico pode estar presente durante qualquer uma e/ou

5 todas as etapas de polimerização.

Antioxidantes fenólicos estericamente bloqueado preferenciais incluem Irganox 1010 ou equivalente (isto é, tetrakis(metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-hidrocina-mato))metano), Irganox 1098 ou equivalente (N,N'-hexametileno-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-hidrocina-mida), e etc. Estabilizantes térmicos preferenciais incluem fosfonatos inorgânicos tais como fosfonato de hidrogeno dissódico, e etc.

10

A presença do antioxidante e/ou estabilizante térmico proporciona uma resina da co-barreira de características substancialmente aprimoradas de cor e claridade. As resinas da co-barreira preparadas deste modo podem ser misturadas posteriormente com uma ou mais das resinas de PET ou de poliéster descritas aqui, neste requerimento de patente, para formar uma resina composição tendo resistência de barreira gasosa substancialmente aprimorada e concorrentemente cor substancialmente aprimorada conforme evidenciado por baixo índice de amarelidão, alta transmitância de luz visível, e cor "b".

15

20

A cor pode ser medida de acordo com a escala de cor Hunter Lab: cor L, cor b, e cor a, ou a escala de cor CIE: cor L\*, cor b\*, e cor a\*.

Em outra modalidade, a resina da co-barreira pode ser quimicamente ligada a polibutadieno terminado com hidroxila ou terminado com carboxila para geração de uma resina de barreira de CO<sub>2</sub> passiva com um extrator de oxigênio. Exemplos de semelhantes materiais de polibutadieno incluem poli bd R-45HTLO e poli bd R-20LM, etc. O polibutadieno também pode ser funcionalizado com anidrido maléico (por exemplo, Ricon MA, etc.) para formar a resina de co-barreira característica especial. Uma composição de resina da co-barreira pode ser misturada com a resina de poliéster descrita aqui, neste requerimento de patente, para formar uma composição de poliéster ou de PET que pode ser usada para formar recipientes monocamada

25

30

transparentes, por exemplo, para refrigerantes carbonados.

Uma resina de barreira de oxigênio ativa pode ser formada incluindo um material que reage com oxigênio e captura quimicamente o oxigênio antes deste passar através de toda a espessura da resina ou de um filme da resina. As composições de resina podem conter somente resinas de barreira de CO<sub>2</sub> passivas ou podem incluir composições de resina que contêm tanto componentes de resina de barreira de O<sub>2</sub> ativa quanto de barreira de CO<sub>2</sub> passiva.

As composições de poliéster da invenção as quais contêm um ou mais de um material de enchimento inorgânico ou orgânico têm resistência a permeação gasosa substancialmente aumentada em comparação com composições de poliéster que contêm menores quantidades de um material de enchimento inorgânico ou orgânico. A mistura das composições de poliéster da invenção com um ou mais do material de enchimento orgânico e/ou inorgânico permite a moldagem de uma camada de resina de poliéster tendo propriedades substancialmente aprimoradas de barreira gasosa, por exemplo, moldagem a sopro.

Os requerentes descobriram que a presença do material de enchimento inorgânico e/ou orgânico na composição de poliéster da invenção pode levar a aprimoramentos na resistência de barreira gasosa proporcionando um caminho mais difícil para um gás ingressando ou saindo navegar. O caminho que um gás deve seguir ao passar através de uma camada das composições de poliéster da invenção depende de muitas condições incluindo a conformação do polímero e/ou a presença de microestruturas de volume livre. Algumas das características da composição de polímero que podem afetar a resistência de barreira gasosa incluem: (por exemplo, polímero termoplástico)

- inversão de anel fenila intramolecular ao longo da cadeia de poliéster;
- alinhamento de cadeias de polímeros depois de orientação biaxial;
- a fração de volume livre de polímeros orgânicos ou resinas es-

pecíficas; e

- o volume livre eficaz da combinação de polímeros.

Além das propriedades de garrafas PET totalmente orientadas (isto é, totalmente encruadas ("*strain hardened*")), acredita-se que as confor-

- 5      mações de cadeia desempenhem o papel mais importante no aprimoramento da barreira gasosa. Resinas as quais resistem a ou eliminam inversão de anéis benzeno ou naftaleno devido às fixações não colineares de seus fragmentos de cadeia através dos grupos funcionais de diácidos (IPA, NDA, ácido 1,3-fenildioxidiacético, e etc.), dióis (HER, e etc.), ou diaminas (MXDA, e etc.) podem apresentar resistência de barreira gasosa substancialmente a-
- 10      primorada.

Os principais métodos de caracterização para garrafas de permeação gasosa de barreira podem incluir

- 15      1. Índice de perda de CO<sub>2</sub> de garrafas carbonadas por FTIR;
2. Domínios de matriz e co-barreira por microscopia eletrônica de transmissão (TEM);
3. Microestrutura de volume livre de polímeros orgânicos por feixes de pósitrons;
- 20      4. Índices de entrada direta de CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> de garrafas não carbonadas (microlitro / embalagem / dia) em uma câmara enchida com CO<sub>2</sub> ou ar;
5. Permeabilidade de filmes (ou folhas delgadas) através de sorção gasosa por queda da pressão em uma célula de sorção de volume duplo (vide, por exemplo, "Design Considerations for Measurement of Gas Sorption in Polymers by Pressure Decay", W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. -
- 25      Polymer Physics Edition, 14, 1903-1907, 1976, (incorporada por meio de referência aqui, a este requerimento de patente, em sua totalidade); e
6. Permeabilidade de filmes (ou folhas delgadas) através de sorção gasosa por eletroequilíbrio.

- 30      Em polímeros orgânicos, volume livre é o espaço vazio que está disponível para movimentos segmentais de moléculas orgânicas. O volume livre fracionário, FFV, foi definido como

$$FFV = (V - V_0)/V$$

Aqui,  $V$  (volume macroscópico total) é o volume específico do polímero computado a partir de uma medição de densidade e  $V_0$  (volume molecular real) é o volume específico ocupado pelas cadeias poliméricas. A medição direta do volume livre pode ser determinada a partir de espectroscopia da vida de aniquilação de pósitrons (PAL). Experimentos de PAL foram realizados sobre os recipientes da invenção descritos aqui, neste requerimento de patente, ou em péletes não orientados ou em garrafas moldadas a sopro (567 gramas (20 onças)). Várias amostras de polímeros incluem copolímeros de PET (PET padrão, PETN-10, PETN-90, etc.), resinas MXD6 à base de náilon (6001 e 6007) de meta-xilenodiamina (MXDA) e ácido adípico, combinações PET/MXD6, combinações PET/MXIPA, PET modificado com MXDA (PET MXDA-funcionalizado ou poliesteramida), e assim por diante. As resinas MXD6 (6001) são produzidas sem SSP, ao passo que as resinas MXD6 (6007) são melhoradas para maior viscosidade intrínseca em um processo de SSP. Cada espectro de PAL contém 2 milhões de contagens e foi analisado em componentes de três vidas com intensidades correspondentes. A vida positrônica mais longa (o denominado orto-positrônio) e sua intensidade são usadas para calcular o raio de volume livre e a fração de volume livre. Resinas MXD6 (6001 e 6007) apresentam a menor fração de volume livre (2,4%) comparadas a amostras de PET.

Em moldagem a sopro por estiramento, as cadeias de PET podem se alinhar durante orientação biaxial. A presença de náilon pode produzir alinhamento de cadeia ainda mais próximo quando comparado com PET devido à força intermolecular da ligação de hidrogênio. Para a garrafa moldada de resinas de PET padrão, pode-se observar cerca de 40% de aprimoramento de barreira caso se reduza a temperatura das cadeias de PET por 12°C a partir da temperatura ambiente, por exemplo cerca de 25°C. Reduzindo a temperatura das cadeias de PET também reduz seu volume livre eficaz. A orientação molecular tende a aumentar a área interfacial da combinação. A ligação secundária (interação) entre PET e MXD6 (ou MXIPA) pode ser mais forte para reduzir a mobilidade de cadeia de modo tal a reduzir o

volume livre eficaz da combinação.

Além de microestrutura de volume livre, a inversão do anel intramolecular pode proporcionar boa evidência para explicar a diferença dos índices de permeação gasosa de CO<sub>2</sub> da parte interna de garrafas moldadas a sopro para refrigerantes carbonados (CSD) ou cervejas. A inversão de anel fenila intramolecular é possível em polímeros contendo anéis fenil párafixados em suas espinhas dorsais. As resinas de garrafas PET (padrão ou termo ajustadas) geralmente contêm até 3 % de IPA para várias aplicações. Um motivo principal para adicionar até 3% de IPA é para os moldadores subsequentes produzirem garrafas moldadas a sopro transparentes. Poli(etileno isoftalato), PEI (100% de IPA), tem uma permeabilidade de CO<sub>2</sub> muito menor do que PET padrão (amorfo ou cristalino). Isto pode ser considerado como uma consequência de diferenças em suas flexibilidades conformacionais dinâmicas. PET à base de TPA (0% de IPA) tem a capacidade de inverter livremente seus anéis fenila sem mudar suas conformações globais, mas PEI não pode inverter seus anéis fenila. A inversão de anéis benzeno pode proporcionar um caminho difusivo eficaz para os gases permearem através de recipientes, folhas, ou filmes. A inversão de anéis fenila é mais difícil para um grupo especial de polímeros (PEI, PEN, PTN, MXD6, MXD6-IPA, PET modificado com HER, e etc.) com estruturas moleculares únicas devido às fixações não colineares de segmentos de cadeias funcionais.

TEM é uma boa técnica para tomar as micrografias bidimensionais (2-D) de dispersão de fase menor em uma fase contínua. TEM também é útil no entendimento da dispersão eficaz (exfoliação ou intercalação) de uma nano-argila organo-modificada em uma matriz de polímero orgânico. Para combinações PET/MXD6 incompatíveis, a MXD6 em uma fase menor geralmente é corada com um ácido aquoso fosfotúngstico a 1% (12 WO<sub>3</sub> • H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> • xH<sub>2</sub>O), o qual marca grupos amina e extremidades. Se for necessário corar o PET, se usaria RuO<sub>4</sub> vapor, o qual reagem com extremidades ácidas. Se a amostra não for corada, as linhas escuras na imagem da TEM são as bordas de plaquetas de organoargila dispersadas em ampliação ele-

vada. A morfologia de plaqueta ou laminar é responsável pela substancial redução dos índices de permeação gasosa em combinações imiscíveis.

O desempenho de garrafas de barreira PET de monocamada depende, por exemplo, das resinas de base, do grau de cristalinidade, da orientação molecular de pré-formas por estiramento, e da distribuição do material resultante das garrafas. Pré-formas de PET geralmente são designadas para aproveitar o forte efeito de endurecimento de tensão para atingir boa distribuição de material. A viscosidade intrínseca (VI) tem um efeito razoavelmente forte sobre o comportamento de endurecimento de tensão do PET. Para aplicações para CSD, pré-formas moldadas por injeção podem ter preferencialmente uma viscosidade intrínseca de a partir de 0,70 a 0,90 para produzir um estiramento normal para bom endurecimento de tensão.

Nos exemplos seguintes, todas as resinas de barreira sob estudo têm a mesma viscosidade intrínseca que uma resina controle. Todas as resinas de barreira são moldadas sob condições similares como uma resina controle. O control de aprimoramento de barreira (BIF) é determinado por uma proporção do índice de perda da carbonação (% por semana) de uma garrafa controle do índice de perda de carbonação de uma garrafa de barreira. Os exemplos são proporcionados para referência somente e não se pretende que limitem o âmbito da invenção reivindicada nas reivindicações anexadas.

#### PET padrão

Resinas de PET padrão conforme definido nos Exemplos 1 a 3 foram secadas até menos de 50 ppm de umidade antes da moldagem por injeção, moldadas em pré-formas de 24 g, as quais foram em seguida sopradas em garrafas de parede lisa de 567 gramas (20 onças) com aproximadamente 254 a 304,8  $\mu\text{m}$  (10 a 12 mil) de espessura na parede lateral. As condições de moldagem por injeção foram otimizadas para produzir pré-formas claras e sem tensão sob uma condição de moldagem branda. As pré-formas foram sopradas sob condições para produzir uma boa garrafa clara (branqueamento de tensão livre e sem turvação) com distribuição de material apropriada. As garrafas foram sopradas a 2% acima de ligeiro pérola.

Exemplo 1: Resinas de PET padrão com baixo teor de cobalto

TPA 97% de diácidos totais

IPA 3% de diácidos totais

etileno glicol

5 dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

25 ppm de cobalto elemental (106 ppm de tetraidrato de acetato de cobalto)

Exemplo 2: Resinas de PET padrão com alto teor de cobalto

10 TPA 97% de diácidos totais

IPA 3% de diácidos totais

etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

15 80 a 100 ppm de cobalto elemental (338 a 410 ppm de tetraidrato de acetato de cobalto)

Exemplo 3: Resinas de PET padrão com teor de cobalto desprezível

TPA 97% de diácidos totais

IPA 3% de diácidos totais

20 etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (P, Sb, toners orgânicos)

O método FTIR (Patente U.S. Nº 5.473.161 – incorporada por meio de referência aqui, a este requerimento de patente, em sua totalidade)

25 para perda de carbonação é designado para avaliar precisamente o índice de perda de CO<sub>2</sub> de uma garrafa plástica e extrapolar sua vida de prateleira a 17,5% de perda de carbonação. A quantidade de CO<sub>2</sub> é avaliada usando um feixe de luz infravermelha em um tamanho de amostra de 12 garrafas de teste durante um período de 49 dias para garrafas plásticas não recarregáveis.

30 A partir do índice de perda de CO<sub>2</sub> conforme determinado por experimentação FTIR, uma vida de prateleira pode ser então precisamente calculada. Para garrafas de 24 g / 567 gramas (20 onças) de resinas PET padrão,

o índice de perda de CO<sub>2</sub> foi determinado como

$$y = 1,58 (\% \text{ de perda por semana}) x + 2,02$$

A vida de prateleira resultante foi calculada para cada um dos Exemplos 1 a 3 como 9,8 semanas a 17,5% de perda de CO<sub>2</sub>. As resinas dos Exemplos 1 a 3 foram moldadas em pré-moldagens (24 g) e garrafas (24 g e 567 gramas (20 onças)) e as garrafas apresentaram um índice de perda de carbonação similar (isto é, 1,58% de perda por semana depois de um período de 49 dias).

Em um processo contínuo de policondensação a fundido para resinas de garrafas PET, o tetraidrato de acetato de cobalto, um composto inorgânico, tem sido usado rotineiramente como um toner para mascarar a amarelidão potencial nos chips resultantes. O metal cobalto elemental não é nem um catalisador de polimerização nem um promotor de barreira gasosa. Toners orgânicos apropriados tais como azul/vermelho podem ser utilizados para substituir o cobalto elemental do tetraidrato de acetato de cobalto.

#### Poliâmidas à base de MXDA como uma Co-barreira

PET não orientado e MXD6 não orientado têm um índice refrativo de aproximadamente 1,58 em todas as direções (x, y, e z). Depois de orientação biaxial, PET e MXD6 têm diferentes valores de índice refrativo. PET tem um índice refrativo maior do que MXD6 nas direções x, y sobre uma proporção de extração planar de 10 a 16. Por outro lado, MXD6 tem um índice refrativo maior do que PET na direção z sobre uma proporção de extração planar de 10 a 16. Portanto, PET tem um grau de orientação,  $(n_x + n_y)/2 - n_z$ , cerca de 4 a 5 vezes maior do que MXD6 sobre uma proporção de extração planar de 10 a 16. Para uma garrafa PET padrão, a proporção de estiramento axial (2 a 3) é definida como extensão da garrafa / extensão da pré-forma (porções de estiramento somente) e a proporção de estiramento da alça (3 a 5) é definida como diâmetro da garrafa / diâmetro interno da pré-forma). A proporção de estiramento planar resultante é em torno de 12-14. As garrafas em refrigerantes carbonados (CSD) têm as proporções de estiramento ligeiramente maiores do que as nas aplicações de maior material de enchimento a quente. As forças moldadas e máximo endurecimento de ten-

são melhoram o desempenho do recipiente.

5 A turvação visível nas garrafas de combinação de PET/MXD6 é essencialmente causada pela diferença do índice refrativo (RI) entre PET e MXD6. O uso de MXD6 de menor viscosidade em uma combinação física com PET pode reduzir a turvação em algum grau. Para reduzir adicionalmente a turvação e melhorar a dispersão em fase menor, foi preparada uma poliamida especial por policondensação direta de um componente diamina tal como 1,3-metaxilenodiamina (MXDA) e um componente de ácido dicarboxílico tal como ácido adípico, ácido isoftálico, anidrido ftálico, e etc.

10 A estabilidade térmica de quatro amostras de resinas da co-barreira (isto é, resinas da co-barreira v1, v2, v3 e 6007 da Tabela 1) foi determinada por Análise Gravimétrica Térmica (TGA). A análise foi realizada enquanto aquecendo as amostras em um índice de 10°C/min em ar como um meio para detectar degradação térmica e oxidativa. Inicialmente se observa que as resinas de barreira da co-barreira sofrem uma perda de peso  
15 acima 100°C a qual corresponde à perda de cerca de 5% em peso em umidade. Uma alteração substancial no peso da amostra ocorre em torno de 375°C indicando o início da degradação térmica. As curvas de TGA para cada amostra são mostradas na Figura 5.

Tabela 1  
Resinas de Co-barreira Passiva / Ativa com Funcionalidade IPA/MXDA

| Composições Molares |           |                     |            |                                  | Antioxidantes e Estabilizantes  | Propriedades Físicas |       |       |                | Propriedades Térmicas |                          |                          |
|---------------------|-----------|---------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------|-------|----------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Batelada            | IPA (mol) | Ácido Adípico (mol) | MXDA (mol) | Extrator de Oxigênio (% em peso) | Térmicos                        | VI                   | Cor L | Cor b | S <sub>g</sub> | T <sub>g</sub> (°C)   | Pico T <sub>c</sub> (°C) | Pico T <sub>m</sub> (°C) |
| 6001-MXD6 (péletes) | 0         | 50                  | 50         |                                  |                                 | 0,878                | 89,59 | 10,06 | 1,22           | 85                    | 156                      | 239                      |
| 6007-MXD6 (péletes) | 0         | 50                  | 50         |                                  |                                 | 1,119                | 88,51 | 4,54  |                | 85                    | 159                      | 237                      |
| v2-MXD6 (grânulos)  | 0         | 50                  | 50         |                                  | Nenhum                          | 0,423                | 79,95 | 11,45 |                | 82                    | 139                      | 233                      |
| 1 (grânulos)        | 50        | 0                   | 50         |                                  | Nenhum                          |                      |       |       |                | 165                   |                          |                          |
| 2 (grânulos)        | 35        | 15                  | 50         |                                  | Nenhum                          |                      | 66,84 | 16,43 |                |                       |                          |                          |
| 3 (grânulos)        | 25        | 25                  | 50         |                                  | Irganox B 1171 (0,1 % em peso)  | 0,45                 | 71,82 | 11,86 |                | 130                   |                          |                          |
| 4 (grânulos)        | 15        | 35                  | 50         |                                  | Water (10 % em peso)            |                      |       |       |                |                       |                          |                          |
| 5 (grânulos)        | 15        | 35                  | 50         |                                  | Irganox 1098 (0,1 % em peso)    |                      |       |       |                |                       |                          |                          |
| v3 (grânulos)       | 10        | 40                  | 50         |                                  | Irganox B 1171 (0,15 % em peso) | 0,314                | 75,30 | 10,32 |                | 93                    |                          |                          |

Tabela 1 -continuação-

## Resinas de Co-barreira Passiva / Ativa com Funcionalidade IPA/MXDA

| Composições Molares |              |                           |               | Antioxidantes e Estabilizantes<br>Térmicos |                                                                     | Propriedades Físicas |          |          |                | Propriedades Térmicas  |                                |                             |
|---------------------|--------------|---------------------------|---------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------|----------|----------|----------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Batelada            | IPA<br>(mol) | Ácido<br>Adípico<br>(mol) | MXDA<br>(mol) | Extrator de<br>Oxigênio<br>(% em peso)     |                                                                     | VI                   | Cor<br>L | Cor<br>b | S <sub>g</sub> | T <sub>g</sub><br>(°C) | Pico<br>T <sub>c</sub><br>(°C) | Pico T <sub>m</sub><br>(°C) |
| v1 (grânulos)       | 5            | 45                        | 50            |                                            | Irganox B 1171 (0,15 % em peso)                                     | 0,814                |          |          |                | 93                     | 175                            | 221                         |
| v11 (grânulos)      | 5*           | 45                        | 50            |                                            | Irganox 1010 (0,1 % em peso) e<br>BRUGGOLEN H 10 (0,1 % em<br>peso) | 0,45                 |          |          |                |                        |                                |                             |
| v21 (grânulos)      |              | 50                        | 50            | 1*                                         | Irganox 1010 (0,1 % em peso) e<br>BRUGGOLEN H 10 (0,1 % em<br>peso) | 0,45                 |          |          |                |                        |                                |                             |

Notas: \* Co-mônômeros de IPA característicos especiais tais como ácido 5-(sodiosulfo)-isofáltico (5-Na<sup>+</sup> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA) ou ácido 5-(litiosulfo)-isofáltico (5-Li<sup>+</sup> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA) foram usados para preparar ionômeros MXDA-ácido adípico-IPA. \* Resinas de polibutadieno terminadas com oxidrila, terminadas com carboxila, ou com funcionalidade anidrido maléico (poli bd R-45HTLO, poli bd R-20LM, Ricon MA, e etc.) foram ligadas quimicamente a MXD6.

**Exemplo 4**

No Exemplo 4, péletes de MXD6 (6001) (sem SSP) foram obtidos da Mitsubishi Gas Chemical e usados como uma co-barreira.

**Resina matriz: domínios de PET**

- 5    TPA                      95% de diácidos totais  
      IPA                      4 a 5% de diácidos totais  
      5-Na<sup>+</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA or 5-Li<sup>+</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA    0 a 1% de diácidos totais  
      etileno glicol  
      dietileno glicol
- 10   Aditivos padrão              (Co, P, Sb)  
      Co-barreira: domínios 6001      3 % em peso ou 5 % em peso com base  
      nos domínios de PET
- 15   Para as garrafas moldadas a partir de misturas a seco de PET/6001,  
      o índice de perda de CO<sub>2</sub>, vida de armazenamento, e fator de aprimoramento de  
      barreira comparado com uma garrafa PET padrão (24 g / 567 gramas (20  
      onças)) foram determinados como
- garrafa de mistura de PET/6001 (95/5) (24 g / 567 gramas (20  
      onças))
- $y = 0,92 \text{ (\% de perda por semana)} \times x + 2,12$
- 20   uma vida de armazenamento de 16,7 semanas a 17,5% de perda  
      de CO<sub>2</sub>
- 1,72X melhor barreira de CO<sub>2</sub> do que o índice de perda de CO<sub>2</sub>  
      das composições de PET dos Exemplos 1 a 3.
- garrafa da mistura PET/6001 (97/3) (24 g / 567 gramas (20 on-  
      ças))
- 25    $y = 1,11 \text{ (\% de perda por semana)} \times x + 2,00$   
      uma vida de armazenamento de 14 semanas a 17,5% de perda  
      de CO<sub>2</sub>
- 1,42X melhor barreira de CO<sub>2</sub> do que o índice de perda de CO<sub>2</sub>  
      das composições de PET dos Exemplos 1 a 3.
- 30   garrafa da mistura PET/6001 (97/3) (28 g / 567 gramas (20 on-  
      ças))

$$y = 0,87 (\% \text{ de perda por semana}) x + 2,38$$

uma vida de armazenamento de 17,4 semanas a 17,5% de perda de CO<sub>2</sub>

1,82X melhor barreira de CO<sub>2</sub> do que o índice de perda de CO<sub>2</sub>

5 das composições de PET dos Exemplos 1 a 3.

Além disso, duas garrafas da mistura PET/6001 (97/3) (28 g / 567 gramas (20 onças)) foram testadas para um índice de aumento de oxigênio de 0,019 cc/pacote/dia ou 19 microlitros/pacote/dia. Portanto, as composições de PET das preparadas sem SSP podem ter barreira de O<sub>2</sub> substancialmente aprimorada comparadas com uma garrafa PET padrão (28 g / 567 gramas (20 onças)). A Figura 3 mostra uma micrografia TEM 2D @ 34.000X de uma mistura PET/6001 (97/3) semelhante. As resinas 6001 são os domínios circulares escuros na pré-forma e os domínios de linha escura na garrafa.

#### 15 Exemplo 5

No Exemplo 5, grânulos de MX-IPA foram preparados em um reator de 22,71 litros (6 gal). Em um vaso de reator de 22,71 litros (6 gal), foram carregados 4,937 kg de MXDA, 4,238 kg de ácido adípico (80 % em mol do componente ácido), 1,208 kg de IPA (20 % em mol do componente ácido), 13,6 g de Irganox B 1171 (0,15 % em peso relativo a resinas puras), 9 mg de toner azul orgânico (1 ppm relativo a resinas puras), e 4,5 mg de toner vermelho orgânico (0,5 ppm relativo a resinas puras) podem ser adicionados para reduzir o valor da cor b. Antes de aquecer a mistura da reação, o ar foi removido do reator. A reação foi realizada sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura da reação foi aquecida até 195°C e o ácido adípico foi fundido uniformemente a 160°C. O agitador foi em seguida iniciado. A temperatura da mistura da reação foi aumentada continuamente até 238°C e a reação continuou por outra 1 a 3 horas. Ao final desta batelada, o material fundido foi rapidamente extinto na água.

#### 30 *Resina matriz : domínios de PET*

|     |                           |
|-----|---------------------------|
| TPA | 95% de diácidos totais    |
| IPA | 4 a 5% de diácidos totais |

5- $\text{Na}^+\text{SO}_3^-$ -IPA ou 5- $\text{Li}^+\text{SO}_3^-$ -IPA 0 a 1% de diácidos totais

etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

- 5 *Co-barreira: domínios de MX-IPA* 5 % em peso com base nos domínios de PET

As garrafas da mistura PET/MX-IPA (24 g / 567 gramas (20 onças)) foram moldadas e testadas.

#### Exemplo 6

- 10 Outra resina da co-barreira foi preparada no mesmo recipiente de reação como no Exemplo 5 foi carregado com 4,977 kg (36,6 mols) de MXDA, 4,807 kg (32,9 mols) de ácido adípico (90 % em mol do componente ácido), 0,610 kg (3,7 mols) de IPA (10 % em mol do componente ácido), e 13,6 g de Irganox B 1171. Antes de aquecer a mistura da reação, o ar foi
- 15 removido do reator. A reação foi realizada sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura da reação foi aquecida até 195°C e o ácido adípico foi fundida uniformemente a 160°C. O agitador foi em seguida iniciado. A temperatura da mistura da reação foi continuamente aumentada até 238°C e a reação continuou por outra 1 a 3 horas. Ao final desta batelada, o material fundido foi
- 20 rapidamente extinto na água.

#### Exemplo 7

- A receita de acordo com o Exemplo 6 foi escalonada em um reator maior. Em um recipiente de reator de 662,447 litros (175 gal), foram carregados 69,552 kg (153,2 lb ou 511 mols) de MXDA, 67,192 kg (148 lb ou
- 25 460 mols) de ácido adípico (90 % em mol do componente ácido), 8,444 kg (18,6 lb ou 51 mols) de IPA (10 % em mol do componente ácido), e 200 gramas de Irganox B 1171 (0,15 % em peso relativo a resinas puras). Tanto ácido adípico quanto ácido isoftálico foram primeiro alimentados no reator. Antes de aquecer a mistura de diácido, o ar foi removido do reator. A reação
- 30 foi realizada sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura da reação foi aquecida até 195°C e o ácido adípico foi fundido uniformemente a 160°C. O agitador foi em seguida iniciado. O monômero MXDA líquido foi em seguida

continuamente adicionado na mistura de diácido em um pequeno índice. Durante a adição de MXDA, a temperatura da reação foi continuamente aumentada até 238°C e a reação foi continuada por outra 1 a 3 horas depois da adição final de MXDA. Ao final da batelada, a válvula de descarga no fundo do reator foi aberta para formação de partículas (granulação ou peletização).

#### IPA-somente como um Componente de Barreira

Podem ser produzidos chips de alto teor de IPA através de um processo contínuo de esterificação de fase fundida / policondensação. Os materiais fundidos podem ter uma viscosidade intrínseca de 0,5 a 0,6 ou as resinas fundidas continuam a ser melhoradas para uma viscosidade intrínseca-alvo de 0,70 a 0,90 ou superior dependendo das aplicações finais. Corte a quente da resina e cristalização podem ser completados em uma ou mais etapas. Outra alternativa é realizar corte frio, a úmido dos filamentos, seguido por um cristalizador externo. Um refrigerador de produto (cooler) foi usado antes de um silo. Resina Hi-IPA tendo a partir de 10 a 30 % em mol de IPA pode ser manuseada desta maneira com 70 a 90 % em mol de IPA.

#### Exemplo 8

Resinas de PET modificadas com IPA têm a vantagem de excelente claridade em garrafas moldadas a sopro. Para obter um certo nível de fator de aprimoramento de barreira (BIF), é necessário um teor de IPA muito maior. Em uma unidade de processo de policondensação em estado sólido (SSP) comercial, o baixo peso ou a viscosidade intrínseca (VI) de chips cristalizados são comumente melhorados em um reator de fluxo de gravidade. Podem ser vistos menos problemas de aderência se os chips contêm até 5% de IPA em uma dada temperatura e produtividade.

TPA 80 a 90% de diácidos totais

IPA 10 a 20% de diácidos totais

5-Na<sup>+</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA ou 5-Li<sup>+</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA opcionalmente 0 a 1% de diácidos totais  
etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

Agente nucleante PEN/PTT, MXD6, MX-IPA, e etc.

### Nanoplaquetas de Organoargila como uma Co-barreira

A experiência ensina que nanoplaquetas de argila organo-modificadas não serão facilmente descascadas em uma matriz de PET. Estas nanoplaquetas de organoargila, no entanto, apresentam dispersão eficaz em uma matriz de MXD6 ou MX-IPA (MXD6 modificada com IPA). Os nanocompostos resultantes serão então usados como uma co-barreira em uma matriz de PET. Resinas MXD6 estão disponíveis comercialmente em três graus de produto (6001, 6007, e 6121) da Mitsubishi Gas Chemical. A viscosidade a fundido aumenta de 6001 (menor) para 6121 (maior) em uma dada temperatura. Todos estes três graus podem ser processados em temperaturas de 250 a 290°C. Southern Clay Products, Inc. vende organoargilas Cloisite®. A combinação e repeletização de duas organoargilas Cloisite® (30B e 93A) com péletes 6007 foram realizadas em um extrusor co-giratório, de duas hélices 2,54 cm (1 polegada), ZE 25, 40 L/D, hélice nº 850-1).

A primeira batelada (DAK-8) envolve 4 % em peso de Cloisite 93A em uma matriz de resina 6007 e os péletes resultantes não são claros. A segunda batelada (DAK-9) lida com 4 % em peso de Cloisite 30B em uma matriz de resina 6007 e os péletes resultantes são transparentes. Cloisite 30B é similar a uma organoargila (Nanomer) da Nanocor.

### 20 Exemplo 9

#### Resina da Matriz: domínios de PET

TPA 95% de diácidos totais

IPA 4 a 5% de diácidos totais

5-Na<sup>+</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA ou 5-Li<sup>+</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-IPA 0 a 1% de diácidos totais

25 etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

Co-barreira: domínios DAK-9 5 % em peso com base em domínios de PET

### 30 Exemplo 10

#### Resina da Matriz: domínios de PET

TPA 95% de diácidos totais

IPA 5% de diácidos totais

etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

- 5 *Co-barreira: PEN/PTT* 5 % em peso/5 % em peso com base em domínios de PET

#### Exemplo 11

#### Resina da Matriz: domínios de PET

TPA 90% de diácidos totais

- 10 IPA 9 a 10% de diácidos totais

5- $\text{Na}^+\text{SO}_3^-$ -IPA ou 5- $\text{Li}^+\text{SO}_3^-$ -IPA 0 a 1% de diácidos totais

etileno glicol

dietileno glicol

Aditivos padrão (Co, P, Sb)

- 15 *Co-barreira: domínios de MX-IPA* 5 % em peso com base em domínios de PET

#### Poliesteramidas Características Especiais

Poliésteres de elevada barreira tais como PGA, PTN, PEI, PEN, e etc. tendem a sofrer rápida transesterificação com PET no estado fundido.

- 20 Devido a alteração substancial nas conformações de cadeia, a barreira gasosa pode ser aprimorada em alguma grau. Com modificação por uma pequena porção de MXDA, as cadeias de PET com funcionalidade amida resultantes apresentam algumas vantagens únicas tais como melhor conformação de cadeia, alinhamento da cadeia mais próxima depois de orientação, menor volume livre, e assim por diante. Poliésteres modificados com MXDA típicos podem incluir ácido poliglicólico modificado com MXDA (PGA), PTN modificado com MXDA, PEI modificado com MXDA, PEN modificado com MXDA, e etc. As cadeias de PET construídas com algum MXDA (PET modificado com MXDA) têm uma fase polimérica e as garrafas resultantes são claras sem turvação. O PET modificado com MXDA pode proporcionar melhor barreira de  $\text{CO}_2$  do que combinações de PET / co-barreira, as quais têm duas fases de polímero (cobarreira exfoliada em PET) e freqüentemente
- 25
- 30

apresentam birrefringência (dupla refração) de luz em um material transparente, ordenado molecularmente. Vide o Exemplo 12 para PET modificado com MXDA.

Exemplo 12

- 5                    Outra resina de barreira (F-N; um PET modificado com MXDA) foi preparada em um reator de 56,78 litros (15 gal). A velocidade de agitação inicial foi ajustada em 52 rpm. Em um vaso de reação, foram carregados 2,27 kg de MXDA, 17,1 kg de etileno glicol, 37 kg de TPA, e 1,15 kg de IPA. Aditivos de PET padrão incluem 219 ppm de antimônio elemental, 29 ppm
- 10 de cobalto elemental, 29 ppm de fósforo elemental, e 0,62 ppm de negro-de-fumo. Depois de purgação com nitrogênio, o reator foi pressurizado para 276 kPa (40 psi) com nitrogênio. A temperatura da pasta semifluida inicial estava em 110°C. O ponto de ajuste da temperatura de fusão foi ajustado para 260°C. A esterificação da pressão continuou a 260°C por 200 a 250 minutos.
- 15 O reator foi ventilado para pressão atmosférica em um índice de 55 kPa por minuto. O ponto de ajuste da temperatura de fusão foi aumentado para 263°C. A esterificação atmosférica continuou a 263°C por cerca de uma hora. O ácido fosfórico foi carregado com um etileno glicol adicional e a poli-condensação foi iniciada. O ponto de ajuste da temperatura de fusão foi au-
- 20 mentado para 274°C e a pressão do reator foi reduzida de pressão atmosférica para 700 mm Hg. A pressão foi novamente reduzida para 75 mm Hg em um índice de 25 mm Hg por minuto. O ponto de ajuste da temperatura de fusão foi aumentado para 279°C. Assim que a pressão do reator foi 75 mm Hg, a pressão foi gradualmente reduzida para abaixo de 1 mm Hg. O ponto
- 25 de ajuste da temperatura de fusão foi aumentado para 285°C. A velocidade de agitação foi reduzida para 45 rpm, 40 rpm, e 35 rpm enquanto prossegue a reação de policondensação. O sistema de transferência de calor foi ajustado para controle manual de temperatura. A velocidade de agitação foi novamente reduzida para 30 rpm, 25 rpm, e 20 rpm até ser atingida a meta de um
- 30 torque final de 180,78 N.m (1.600 in-lb<sub>f</sub>). A policondensação continuou em 274 a 285°C por 150 a 180 minutos. A velocidade de agitação foi em seguida reduzida para a menor velocidade. O vácuo foi aliviado com nitrogênio e

foi iniciada a extrusão do produto. A fusão foi clara durante esterificação da pressão e os péletes resultantes foram claros.

Os chips amorfos (F-N; um PET modificado com MXDA) tinham 0,467 de viscosidade intrínseca e foram melhorados para 0,758 de viscosidade intrínseca através de SSP. A resina tinha uma temperatura de transição de vidro de 84°C, uma temperatura de cristalização de 166°C @ pico, e uma temperatura de fusão de 235°C @ pico. A resina foi moldada em garrafas de 24 g / 567 gramas (20 onças). Depois de moldagem por injeção a viscosidade intrínseca da solução das execuções foi menos de 0,6 e não suficientemente elevada e pode não se ver comportamento de forte endurecimento de tensão (boa distribuição de material) durante moldagem a sopro por estiramento. Uma amostra de laminado foi cortada de uma garrafa de 24 g / 567 gramas (20 onças) para medição da microestrutura de volume livre por feixes de pósitrons e medição da sorção gasosa por queda da pressão, respectivamente. A sorção de CO<sub>2</sub> por queda da pressão apresentou um coeficiente de difusão de  $8,48 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , um coeficiente de sorção de 0,0168 cm<sup>3</sup> (STP)/(cm<sup>3</sup> (polímero)-cm Hg), e um coeficiente de permeabilidade de 0,14 Barrers [1 Barrer =  $10^{-10} (\text{cm}^3\text{-cm})/(\text{cm}^2\text{-s-cm Hg})$ ] em 35°C & 501,22 KPa (58 psia). A Figura 4 apresentou a relação da permeabilidade de CO<sub>2</sub> e volume livre usando a resina (F-N; um PET modificado com MXDA), uma resina controle (Laser +), e duas outras resinas de co-barreira (I & D-1(5)-Y).

Obviamente, numerosas modificações e variações da presente invenção são possíveis à luz dos ensinamentos acima. Portanto deve ser entendido que dentro do âmbito das reivindicações anexadas, a invenção pode ser praticada de modo diverso do especificamente descrito aqui, neste requerimento de patente.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende:

uma mistura de polímeros compreendendo no mínimo uma resina da matriz de poliéster, e no mínimo uma resina de co-barreira;

5                   em que a resina de poliéster tem uma viscosidade intrínseca de a partir de 0,7 a 0,9 a 30 °C em um solvente misto de 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano, em que % é % em peso com base no peso total de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano e é obtida por polimerização a fundido de uma mistura compreendendo um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais dióis; e           em que a resina da co-barreira é uma ou mais de uma resina de 10 poliamida, uma resina de co-poliamida, um ionômero de co-poliamida, uma resina de poliéster com funcionalidade amida, e uma resina tendo fixação não-linear a um ou mais de um benzeno e um anel naftaleno presentes na mesma, compreendendo unidades reagidas de ácido adípico, ácido isoftálico, e meta-xileno diamina. 15

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da co-barreira compreende uma resina tendo fixação não-linear através de no mínimo um de um grupo 1,2- e um 1,3- funcional presente sobre um ou mais de um anel benzeno e um anel naftaleno 20 presentes na resina da co-barreira.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da matriz de poliéster compreende unidades reagidas de ácido tereftálico e etileno glicol.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada 25 pelo fato de que a resina da matriz de poliéster compreende unidades reagidas de ácido tereftálico e ácido isoftálico; e o ácido isoftálico está presente na resina de poliéster em uma quantidade de até 10 % em mol com base no número total de mols de ácido dicarboxílico na resina de poliéster.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada 30 pelo fato de que a resina da matriz de poliéster é obtida polimerizando a mistura sem polimerização em estado sólido.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

pelo fato de que a resina da matriz de poliéster compreende uma primeira resina compreendendo no mínimo unidades reagidas de ácido tereftálico e um diol, e uma segunda resina compreendendo unidades reagidas de ácido tereftálico, ácido isoftálico e um diol.

5                    7. Recipiente, caracterizado pelo fato de que é obtido por moldagem a sopro de uma pré-forma moldada por injeção compreendendo a composição como definida na reivindicação 1.

8. Recipiente de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que tem uma espessura de parede de 254 a 304,8  $\mu\text{m}$  (10 a 12  
10        mils) e um fator de aprimoramento de barreira de 1,5 vezes ou mais comparado com um recipiente formado de PET formado com polimerização em estado sólido.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da matriz de poliéster é funcionalizada por no mínimo um de ácido 5- $\text{Na}^+\text{SO}_3^-$ -isofáltico e ácido 5- $\text{Li}^+\text{SO}_3^-$ -isofáltico ácido ou a  
15        resina da matriz de poliéster tem funcionalidade amida.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que no mínimo uma da resina da matriz de polímero e a resina da co-barreira compreendem uma resina tendo fixação não-linear de no mínimo um de um grupo 1,2- e um 1,3-funcional a um ou mais de um anel ben-  
20        zeno e um anel naftaleno presentes na resina.

11. Recipiente, caracterizado pelo fato de que é obtido por termomodelagem de uma folha compreendendo a composição como definida na reivindicação 1.

25                    12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da co-barreira compreende 5% em mol ou menos de unidades reagidas de ácido isoftálico..

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da co-barreira compreende até 10 % em mol de  
30        unidades reagidas de ácido isoftálico.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da co-barreira de co-poliamida consiste de unida-

des reagidas de ácido adípico, ácido isoftálico e meta-xileno diamina.

- 5        15. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da co-barreira está presente em uma quantidade de 2 a 18% em peso com base no peso total de resina da matriz de poliéster e resina da co-barreira.

16. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a resina da co-barreira está presente em uma quantidade de 1 a 5% em peso com base no peso total de resina da co-barreira e resina da matriz de poliéster.

- 10        17. Recipiente de bebida carbonada sob a forma de uma garrafa, caracterizado pelo fato de que compreende:

uma película monocamada compreendendo a composição como definida na reivindicação 1.

70  
12)

FIG. 1. Processo Corrente de Fase Fundida e SSP  
(cimento resinas de baixo teor de IPA, até 5%)

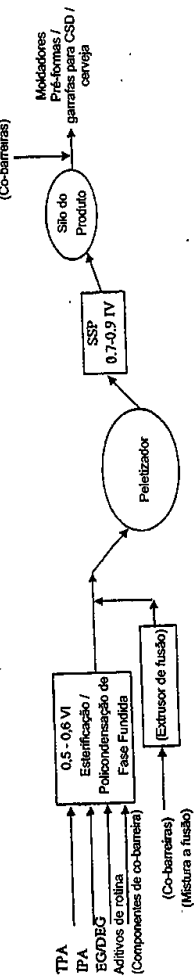
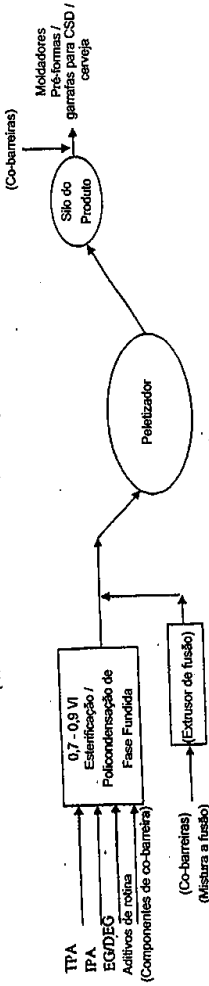


FIG. 2. Processo Direto a Fusão de Alta VI  
(resinas de baixo ou alto teor de IPA, até 100%)



71  
R)

2/4

Micrografias TEM-2D @ 34.000X

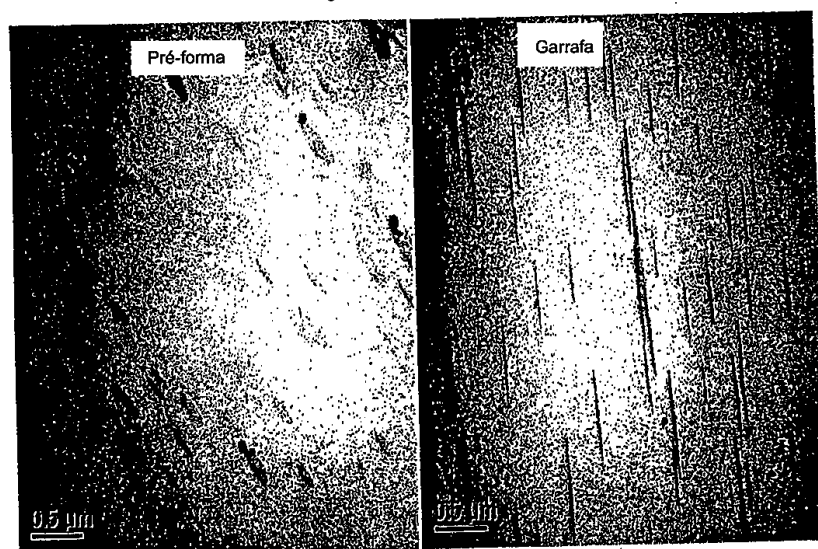


Fig.3

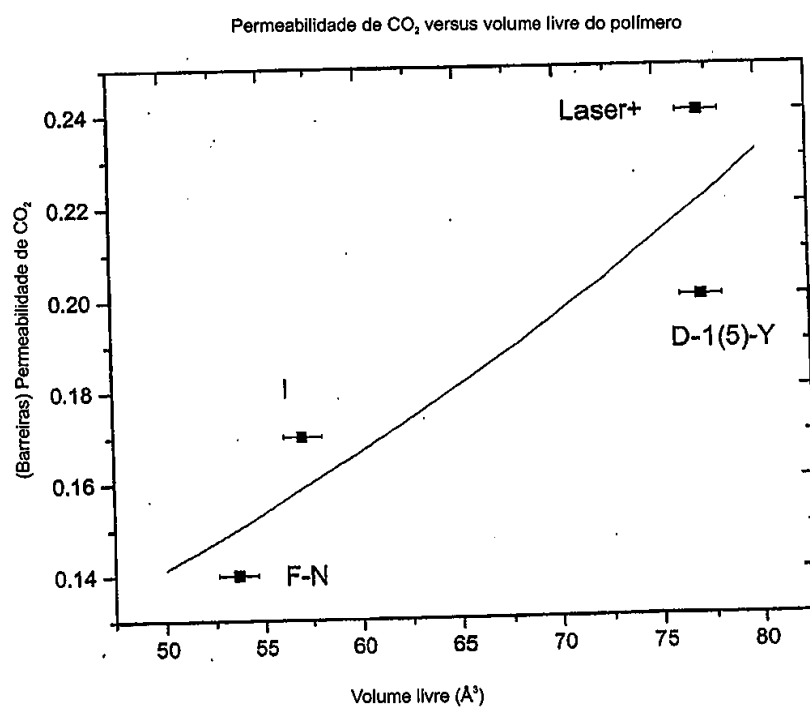


Fig.4

73  
Rj

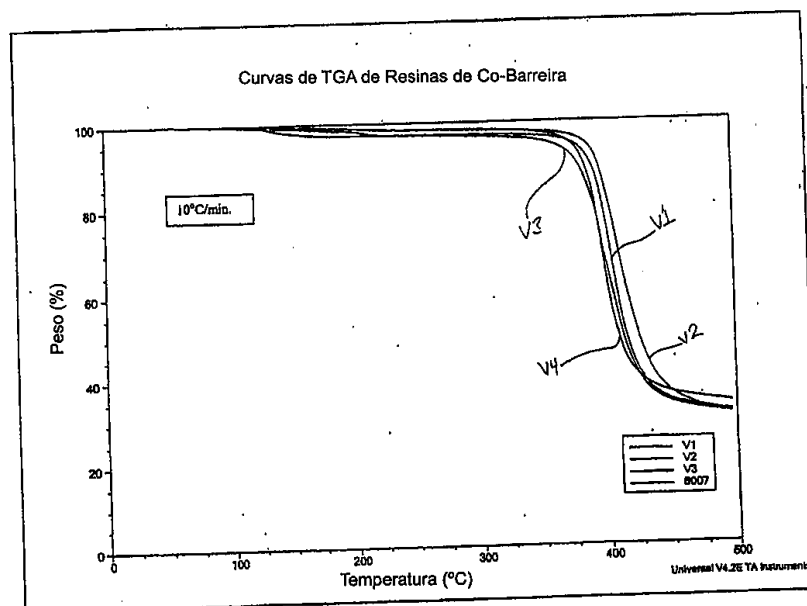


Fig.5