



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0810803-0 A2



(22) Data do Depósito: 20/05/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 04/08/2020

(54) Título: COMBINAÇÃO DE POLÍMERO, E, BANDEJAS TERMOCONFORMADAS

(51) Int. Cl.: C08L 67/02.

(30) Prioridade Unionista: 01/06/2007 US 11/809761.

(71) Depositante(es): EASTMAN CHEMICAL COMPANY.

(72) Inventor(es): FREDERICK LESLIE COLHOUN; MARK EDWARD STEWART; STEPHEN WEINHOLD; RICHARD DALTON PETERS; ROGER LEE MARTIN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008006446 de 20/05/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/153688 de 18/12/2008

(85) Data da Fase Nacional: 30/10/2009

(57) Resumo: COMBINAÇÃO DE POLÍMERO, E, BANDEJAS TERMOCONFORMADAS Combinações de polímero adequadas para empacotamento são divulgadas que incluem um ou mais modificadores de impacto; e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno obtidos por uma polimerização de fase de fusão usando um sistema de catalisador compreendendo átomos de alumínio em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 3ppm a cerca de 60ppm e um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1ppm a cerca de 25ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno As combinações de polímero divulgadas exibem dureza em temperatura baixa melhorada comparado com combinações fabricadas usando polímeros preparados com sistemas de catalisador convencionais.

“COMBINAÇÃO DE POLÍMERO, E, BANDEJAS TERMOCONFORMADAS”

1. Campo da Invenção

Esta invenção pertence a combinações de polímero que são particularmente úteis para moldagem ou formação em recipientes e artigos de forma similar por procedimentos de termoconformação. Mais especificamente, as novas combinações de polímero compreendem um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poliéster termoplástico, um modificador de impacto, e um nucleador para realçar a taxa de cristalização da combinação de polímero. As combinações de polímero exibem força de impacto melhorada, particularmente em temperaturas baixas e são adequadas para bandejas de alimento (recipientes) que podem ser submetidas a temperaturas baixas (refrigeração).

2. Fundamentos da Invenção

Poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno) (PET) são termoplásticos de engenharia usados em uma variedade ampla de aplicações de uso final tais como fibras, películas, peças automotivas, recipientes para alimento e bebida e semelhantes. PET pode ser processado por uma variedade de técnicas incluindo moldagem por injeção, moldagem por compressão, extrusão, termoconformação, moldagem por sopro, e combinações destes. Extrusado em película (a.k.a., folha) entre 100 e 1000 microns de espessura, PET pode ser usado como fabricado ou moldado, por exemplo, por termoconformação, em artigos tais como telas, placas, cartões de crédito ou débito, ou artigos de empacotamento. Por exemplo, o material de película de PET extrusado pode ser usado para fabricar bandejas, pacotes ou recipientes em que alimentos congelados podem ser tanto armazenados quanto aquecidos e/ou assados em um forno. Como usado aqui, os termos bandeja ou bandejas são intencionados para incluir pacotes e recipientes em que o alimento, especialmente alimento congelado, é empacotado e vendido para aquecimento

e/ou cozimento subsequentes enquanto ainda na bandeja, pacote ou recipiente. Bandejas de alimento fabricadas de PET cristalizado retêm boa estabilidade dimensional na faixa de temperaturas comumente encontradas tanto durante o cozimento em microondas quanto em forno convencional.

5 Um problema encontrado com bandejas de alimento de PET é que elas ocasionalmente quebram quando bandejas contendo alimento congelado são deixadas cair. Um modo para melhorar a dureza em temperatura baixa das bandejas, como medido diminuindo-se a temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço, é usar PET com peso molecular alto na
10 fabricação da bandeja. Portanto, PET usado em bandejas de alimento frequentemente é fabricado especialmente a uma viscosidade intrínseca (It.V.) de cerca de 0,90 a cerca de 1,05dL/g. Um outro método é adicionar um modificador de impacto ao PET durante o processo de extrusão de película. Em geral, bandejas são mais rígidas quando ambos os métodos são utilizados.

15 A Patente U.S. 4.172.859 divulga que materiais poliméricos que servem bem como modificadores de impacto devem (i) possuir um módulo 1/10 aquele do material de matriz de poliéster, (ii) ser bem disperso dentro do material de matriz em fases separadas de 0,01 micron a 3,0 micron em tamanho, e (iii) ser bem unido à matriz.

20 Polímeros de módulo baixo comumente usados como modificadores de impacto caem em várias classes gerais. A primeira classe compreende borrachas com base em butadieno ou isopreno, por exemplo, polibutadieno, poliisopreno, borracha natural, estireno-butadieno (SBR), acrilonitrila-butadieno (ABN ou borracha de nitrila), estireno-butadieno-
25 estireno (SBS) ou copolímeros de bloco de (estireno-etileno-buteno-estireno) (SEBS) SBS hidrogenado, ou polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) contendo níveis elevados de butadieno. Borrachas com base em butadieno geralmente têm temperaturas de transição vítrea (Tg's) baixas que ajudam a melhorar a dureza em temperatura baixa, mas elas podem não ser

estáveis sob as temperaturas altas em que os poliésteres são processados. A segunda classe principal de modificadores de impacto compreendem elastômeros com base em polietileno, por exemplo, borrachas de etileno-propileno (EPR) ou EPRs com uma quantidade pequena de porção dieno de cadeia lateral (EPDM), copolímeros de etileno-acrilato tais como etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila, etileno/acrilato de butila e etileno/metilacrilato/metacrilato de glicidila, ou copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA). Um terceiro grupo de modificadores de impacto consiste de modificadores de impacto do tipo núcleo-casca tais como aqueles que contêm uma casca dura de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com um núcleo de metacrilato de butadieno-butadieno-estireno (MBS) ou acrilato de butila (acrílico), por exemplo, PARALOID fabricado por Rohm & Haas Company. Modificadores de impacto do tipo núcleo-casca com base em acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) também estão comercialmente disponíveis, por exemplo, BLENDEX fabricado pela GE Specialty Chemicals). Outros elastômeros que podem servir como modificadores de impacto incluem poliésteres, por exemplo, HYTREL fabricado, pela E.I. duPont de Nemours Company e ECDEL fabricado pela Eastman Chemical Company, e poliuretanos, por exemplo, PELLETHANE fabricado pela Dow Chemical Company, ou borrachas de silicone.

Comparando-se apropriadamente as viscosidades de massa fundida da matriz e modificador de impacto nas temperaturas da combinação de fusão, uma fase de modificador de impacto separada fina pode ser criada pelas forças de cisalhamento obtidas durante o processamento de massa fundida. Uma rosca de mistura deve ser designada apropriadamente para criar os campos de cisalhamento apropriados durante um processo de composição/extrusão. Entretanto, modificadores de impacto dispersos por ação puramente mecânica podem re-coalescer durante um estágio posterior de processamento onde o cisalhamento pode ser reduzido.

Alternativamente, modificadores de impacto podem ser fabricados a um tamanho inerentemente pequeno usando látex ou outros processos de polimerização. Modificadores de impacto fabricados deste modo frequentemente contêm uma casca rígida de polímero mais duro e são, portanto, frequentemente referidos como modificadores de impacto do tipo núcleo-casca. Estes modificadores de impacto podem ser fabricados em tamanhos de 0,2 a 0,5 microns idealmente apropriados para a modificação de impacto de náilons, policarbonatos e poliésteres. Não obstante, estes modificadores de impacto do tipo núcleo-casca também devem ser dispersos por ação de cisalhamento durante o processamento de massa fundida, e são propensos a re-coalescer durante estágios posteriores de moldagem ou composição.

Um modo para realçar a dispersão e impedir a coalescência é introduzir grupos funcionais no modificador de impacto que são altamente solúveis no polímero de matriz ou reagirão com o polímero de matriz. A interação entre estes grupos funcionais e a matriz durante a composição cria uma intercamada fina de material que torna o modificador de impacto e a matriz mais energeticamente compatível. A compatibilidade relacionada a estes grupos funcionais leva à boa mistura e boa dispersão do modificador de impacto. A compatibilidade realçada também reduzirá a possibilidade de que as fases do modificador de impacto re-coalescerão mais tarde durante o processamento. Portanto, modificadores de impacto contendo grupos funcionais que reagem rapidamente com o polímero de matriz produzem fases de modificador de impacto bem dispersas de tamanho de partícula pequeno (Ver “Rubber Toughened Engineering Plastics”, A. A. Collyer, Chapman & Hall, London, 1994). A incorporação de grupos funcionais no modificador de impacto também garantirá uma boa ligação entre o modificador de impacto e matriz, isto é, adesão interfacial entre estas fases imiscíveis.

Modificadores de impacto podem ser funcionalizados com

uma variedade de monômeros reativos ou não reativos. Estes monômeros funcionais podem ser incorporados no modificador de impacto diretamente durante a preparação do modificador de impacto ou subsequentemente por meio de uma etapa de polimerização de enxerto. Modificadores de impacto não reativos (por exemplo um EPDM-enxertado-SAN) compatibilizam-se por si só à matriz através de uma comparação mais íntima de parâmetros de solubilidade, sem unir realmente ao polímero de matriz. Os grupos reativos de modificadores de impacto reativos ligam-se quimicamente ao polímero de matriz mas, para serem eficazes, eles devem fazer assim no tempo limitado disponível na extrusora durante a composição (isto é, durante a combinação de fusão).

A Patente U.S. 4.172.859 lista uma variedade de grupos funcionais que podem ser enxertados ou copolimerizados em elastômeros com base em etileno para o uso com poliésteres e náilons. Na prática, modificadores de impacto funcionalizados de anidrido maleico (MAH) funcionam bem para náilons, e existem muitos produtos comerciais disponíveis, por exemplo, EPR-MAH, EVA-MAH, e SEBS-MAH. Entretanto, a reação entre anidrido maleico e poliésteres não é rápida o bastante para a compatibilização significativa nos prazos de execução encontrados durante a composição normal. Um grupo funcional que reage particularmente bem com poliésteres é o grupo oxirano monossustituído, ou epóxi, tal como está presente em metacrilato de glicidila (GMA), acrilato de glicidila, éter alil glicídico, e 3,4-epóxi-1-butenol (EpB). Esta patente descreve composições termoplásticas compreendendo combinações de poliésteres e copolímeros de etileno aleatórios funcionalizados em epóxi.

Os seguintes documentos de patente descrevem composições de poliéster que contêm materiais poliméricos contendo epóxi, com base em etileno (também ver Scheirs, J., Additives for the Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers in

Modern polyesters, Scheirs, J. e Long, T.E. (Eds), Wiley, Ney York, 2003, páginas 506-515)). A Patente U.S. 4.172.859 descreve composições termoplásticas compreendendo combinações de poliésteres e copolímeros de etileno aleatórios, funcionalizados em epóxi. Esta patente não faz referência a

5 resíduos de catalisador presentes nos poliésteres. A Patente U.S. 4.284.540 descreve o uso de copolímeros de etileno/GMA como um agente de endurecimento para poliésteres quando combinados com 0,1 a 5 por cento em peso de um catalisador de bário adicionado. Esta patente menciona que PET contendo resíduos de catalisador de antimônio são preferíveis para promover

10 uma reação com materiais olefínicos contendo epóxi. A patente, entretanto, não fornece nenhum dado que mostra qualquer realce de dureza devido a estes resíduos de catalisador. A Patente U.S. 4.753.980 divulga que composições de poliéster contendo 3 a 40 por cento em peso de terpolímero de etileno/acrilato de etila/GMA ou terpolímero de etileno/acrilato de butila/GMA possuem

15 dureza em temperatura baixa superior quando comparado a composições de poliéster análogas que contêm um terpolímero de etileno/acrilato de metila/GMA. Não existe nenhuma referência aos resíduos de catalisador nesta patente. A Patente U.S. 6.576.309 divulga uma composição polimérica compreendendo um poli(tereftalato de alquilenos), 4% em peso a 40% em peso

20 de copolímero de etileno/acrilato de metila, e 0,1% em peso a 8% em peso de um terpolímero de olefina/acrilato/GMA compatibilizante, entretanto a patente não faz nenhuma referência aos resíduos de catalisador presentes. As Patentes U.S. 5.098.953, 5.086.119, 5.086.118, 5.086.116, e 5.068.283 divulgam que a dureza das composições de poliéster contendo copolímeros de

25 etileno/GMA ou terpolímeros de etileno/acrilato de alquila/GMA pode ser melhorada adicionando-se um agente reticulante funcional às composições. O agente reticulante funcional contém, em uma molécula, pelo menos dois grupos funcionais tendo reatividade com grupo epóxi, grupo carboxila ou grupo hidroxila.

O Pedido US 20060276587 divulga modificador de impacto do tipo núcleo-casca usado em polímeros de desempenho (por exemplo, poliésteres) para melhorar o desempenho de impacto em temperatura baixa. Em uma forma de realização preferida, a casca é polimetilmetacrilato ou um copolímero contendo pelo menos 85 por cento em peso de metilmetacrilato. Para a modificação de poliésteres, poliamida ou semelhantes, quantidades pequenas de funcionalidade reativa são tipicamente incorporadas no estágio de casca. Tal monômero reativo pode ser (met)acrilato de glicidila, amida (met)acrílica, ácido (met)acrílico, anidrido maleico e semelhantes.

A Patente U.S. 5.206.291 descreve composições compreendendo um poliéster contendo resíduos de 1,4-ciclo-hexanodimetanol e um copolímero de etileno/GMA. Stewart *et al.*, Polymer Engineering and Science, 33 (11), 675 (1993), divulgam que PET contendo resíduos de catalisador de antimônio reage mais rápido com um copolímero de etileno/GMA do que PET catalisado por outros metais. A Patente U.S. 5.436.296 divulga que um copolímero de etileno/GMA pode ser usado para compatibilizar combinações de polietileno e poliéster. A Publicação de Patente Européia EP 481.471.131 e Penco *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, 57, 329 (1995) divulgam composições compreendendo um poliéster, um polietileno de densidade baixa linear, um terpolímero de etileno/acrilato de etila/GMA e 0,5% a 1% de uma amina para a abertura de um anel de epóxi.

As Patentes U.S. 5.483.001, 5.407.999, e 5.208.292 e Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992, 196 p89, divulgam composições de poliéster tendo dureza melhorada que contêm um terpolímero de etileno/acrilato de alquila/GMA, um terpolímero de etileno/acrilato de alquila/anidrido maleico, e um catalisador tal como dimetilestearilamina que acelera a reação entre os grupos funcionais dos dois terpolímeros. A Patente U.S. 5.652.306 e Publicação de Patente Européia EP 737.715 A2 divulgam

composições de poliéster contendo MBS ou modificadores de impacto do tipo núcleo-casca tipo acrílico combinados com quantidades pequenas de um terpolímero de etileno/acrilato de alquila/GMA. As Patentes U.S. 7.015.261 e 7.119.152 divulgam um modificador de impacto melhorado para poliésteres termoplásticos. O modificador de impacto é uma combinação de (A) um modificador de impacto do tipo núcleo/casca e (B) um copolímero linear derivado de etileno, ésteres (met)acrílicos, e monômero contendo um grupo epóxi.

Embora vários das patentes precedentes debatam o uso de catalisadores adicionados para promover uma reação entre polímeros de etileno contendo epóxi e um poliéster, em nenhuma destas patentes existe qualquer divulgação de que a dureza da combinação é afetada pela presença de resíduos de catalisadores usados na preparação do poliéster. Poliésteres tipicamente são preparados usando catalisadores de metal que permanecem no produto de poliéster. Exemplos destes catalisadores incluem compostos orgânicos e inorgânicos de arsênico, cobalto, estanho, antimônio, zinco, titânio, magnésio, gálio, germânio, sódio, lítio e semelhantes. Compostos de titânio e antimônio são frequentemente usados na preparação de PET.

Existe referência na Patente U.S. 4.284.540 e em Stewart *et al.* Poly. Eng. & Ce., 33 (11), 675 (1993), que certos catalisadores residuais presentes em PET podem afetar significativamente a taxa de reação de polímeros funcionais em epóxi com PET. A U.S. 4.284.540 menciona que, entre os catalisadores de polimerização de poliéster residual mencionados acima, resíduos de catalisador de antimônio são preferidos para promover a reação entre poliéster e um grupo epóxi. A patente, entretanto, não fornece nenhuma dureza data relacionada à presença destes resíduos de catalisador. Stewart *et al.* quantificaram a taxa de reação entre PET e um copolímero de etileno e metacrilato de glicidila (E/GMA) monitorando-se a elevação em torque de uma mistura destes dois componentes em um recipiente de mistura

instrumentado (também conhecido como um reômetro de torque). De acordo com Stewart *et al.*, a reometria de torque fornece um método simples e objetivo para monitorar a viscosidade de combinações de polímero como uma função do tempo de combinação. O reômetro continuamente mede o torque necessário para girar as hélices que cisalham e misturam a amostra dentro do recipiente de mistura. Para um material dado e conjunto de condições de processamento, o torque medido é aproximadamente uma função linear da viscosidade da amostra. Qualquer mudança em viscosidade com o tempo é por sua vez relacionada a tais efeitos como mudanças em peso molecular da amostra (por exemplo, um aumento devido a uma reação ou uma diminuição devido à degradação) ou a formação de enxertos, ramificações ou reticulações na amostra. O trabalho de Stewart *et al.* mostra que misturas de E/GMA com PET contendo resíduos de catalisador de antimônio dá origem a aumentos significantes em torque com tempo de mistura. Isto leva à conclusão de que PET contendo resíduos de catalisador de antimônio acelerou a reação entre o PET e o E/GMA. PET contendo catalisador de antimônio residual foi verificado produzir um aumento mais rápido em torque do que PET contendo outros catalisadores residuais. É frequentemente implicado por aqueles informados na técnica que uma reação rápida entre o E/GMA e o PET contendo catalisador de antimônio residual deve levar a melhor dispersão do E/GMA (isto é, um tamanho de partícula menor) e melhor ligação ao PET. Esta dispersão superior, por sua vez, deve levar à dureza melhorada na combinação resultante. Além disso, visto que o PET contendo catalisador de antimônio residual reage mais rápido do que o PET contendo outros catalisadores, é implicado que o uso de PET contendo resíduos de catalisador de antimônio deve levar a combinações mais fortes com epóxi contendo copolímeros de etileno.

Ao contrário dos ensinamentos da técnica anterior debatida acima, a dureza de combinações de poliésteres com polímeros de etileno

contendo epóxi é fortemente afetada pela presença de resíduos de catalisadores usados na fabricação dos poliésteres. De fato, quando polímeros de etileno contendo epóxi são combinados com poliésteres contendo resíduos de catalisador de antimônio, a combinação de polímero resultante exibe valores de dureza surpreendentemente baixos. Não obstante, foi verificado que valores de dureza superiores são obtidos quando (1) um composto de fósforo é adicionado quando da fabricação de combinações usando poliésteres que contêm resíduos de catalisador de antimônio ou (2) quando da fabricação de combinações usando poliésteres que não contêm resíduos de catalisador de antimônio. Como divulgado em JP 62146950 e WO 00/15717 (incorporada aqui por referência em sua totalidade), composições de poliéster compreendendo um metal de poliéster contendo antimônio, modificadores de impacto contendo epóxi, e um composto de fósforo exibem dureza melhorada. Além disso, JP 62-146949 e WO 00/15716 (incorporada aqui por referência em sua totalidade) divulgaram composições de poliéster endurecidas compreendendo modificadores de impacto contendo epóxi e poliéster contendo catalisador de estanho ou titânio e titânio ou germânio residual, respectivamente. Também divulgados na WO 00/23520 (incorporada aqui por referência em sua totalidade) são artigos fabricados de combinações de polímero compreendendo polímeros de etileno contendo epóxi e poliésteres com catalisadores de antimônio e fósforo residuais e poliésteres com catalisadores de titânio e/ou germânio residuais.

Não desejando estar ligado por quaisquer teorias técnicas, acredita-se que os resíduos de catalisador de antimônio presentes em um poliéster acelerem uma reação de epóxi-epóxi dentro do copolímero de etileno contendo epóxi que pode proceder concorrentemente com a reação entre o poliéster e o copolímero de etileno contendo epóxi. Por exemplo, o trabalho subsequente usando o mesmo experimento de recipiente de mistura como realizado por Stewart *et al.* mostrou que um aumento similar em torque com o

tempo pode ser obtido quando acetato de antimônio é adicionado diretamente em um copolímero de etileno contendo epóxi sem nenhum PET presente. O copolímero de etileno contendo epóxi resultante é altamente reticulado, sugerindo que o catalisador seja altamente ativo em promover reações dentro do modificador de impacto por si só. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão de combinações de PET catalisado por antimônio com copolímeros de etileno contendo epóxi mostram que o modificador de impacto formou em fases grandes, muito mais do que 1 micron em tamanho. Estas fases são muito grandes para produzir dureza máxima no PET. Acredita-se que o composto de fósforo desative ou parcialmente desative o catalisador de antimônio residual, desativando a reação de epóxi-epóxi e permitindo a reação de epóxi-PET.

Foi verificado agora que combinações de polímero compreendendo certos polímeros de poliéster e certos modificadores de impacto contendo epóxi exibem dureza melhorada quando o poliéster utilizado contém átomos de alumínio e átomos alcalinos terrosos ou átomos de metal alcalino ou composto de álcali, isto é, resíduos do uso de átomos de alumínio e átomos alcalinos terrosos ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de álcali na fabricação do poliéster, especialmente quando combinado com átomos de fósforo. Além disso, foi verificado as combinações de polímero inventivas preparadas com polímeros de PET catalisados com átomos de alumínio, átomos alcalinos terrosos ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de álcali podem ser preparados usando polímeros de PET peso molecular mais baixo enquanto mantendo a dureza de combinações de polímero preparadas com polímeros de PET convencionais de peso molecular muito mais alto. Assim os polímeros de PET das combinações inventivas exibem uma viscosidade de massa fundida mais estrita comparada ao modificador de impacto com base em poliolefina, facilitando a melhor dispersão do modificador de impacto e são menos caros para fabricação.

Alternativamente, é possível obter uma combinação de polímero contendo um polímero de poliéster e tendo dureza melhorada em relação a uma combinação de polímero contendo um poliéster tendo substancialmente a mesma It.V.

5 O Pedido de Pat. U.S. Nº 11/495.431 depositado em 28 de Julho de 2006 e tendo cessionário comum com este, divulga composições de poliéster que incluem átomos de alumínio em uma quantidade de pelo menos 3ppm, com base no peso do polímero, e que incluem ainda átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de
10 álcali, os polímeros tendo uma It.V. de pelo menos 0,72dL/g obtida através de uma polimerização de fase de fusão.

 O Pedido de Pat. U.S. Nº 11/229.238, depositado em 16 de Setembro de 2005 e tendo cessionário comum com este, divulga composições de poliéster compreendendo polímeros de poliéster, átomos de alumínio,
15 átomos alcalinos terrosos ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de álcali, e partículas que melhoram a taxa de reaquecimento das composições.

 Um aspecto da presente invenção é fundamentado no sistema de catalisador usado na síntese de o um ou mais polímeros de poliéster e o
20 efeito que o sistema de catalisador tem sobre a dureza das combinações de polímero inventivas compreendendo o um ou mais poliésteres polímeros e um modificador de impacto contendo epóxi.

 Bandejas de alimento de poliéster são convenientemente fabricadas primeiro extrusando-se uma película de poliéster, depois
25 termoconformando-se a bandeja em um matriz aquecida. Este processo de termoconformação tanto forma a bandeja quanto cristaliza a resina de poliéster. O material de película pode ser preparado em um processo separado do processo de termoconformação (algumas vezes referido como o processo de vidro para molde) ou o material de película pode ser preparado em linha

com o processo de termoconformação (algumas vezes referido como o processo de massa fundida para molde). Processos para extrusar película de poliéster e termoconformar o material de película para produzir bandejas de alimento de PET cristalino (também comumente conhecido como CPET) são bem conhecidos na técnica.

3. Sumário da Invenção

Em um aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero tendo dureza em temperatura baixa melhorada, que incluem um ou mais polímeros de modificação de impacto, e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno contendo átomos de alumínio em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 3ppm a cerca de 60ppm, e um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1ppm a cerca de 25ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais modificadores de impacto presentes em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 33 por cento em peso, ou de 3 a 20 por cento em peso, ou de 5 a 15 por cento em peso, ou de 20 a 30 por cento em peso, em cada caso com base no peso total da combinação de polímero.

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais modificadores de impacto compreendendo ainda modificadores de impacto contém cerca de 20 a 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquila, cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso de resíduos de metacrilato de glicidila, ou misturas destes e tendo um índice de fusão de cerca de 1 g por 10 minutos a cerca de 30 g por 10 minutos como determinado por ASTM D-1238

Em um aspecto, a invenção diz respeito a combinações de

polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo ainda átomos de alumínio em uma quantidade de cerca de 5ppm a cerca de 35ppm, ou de cerca de 5ppm a 25ppm de alumínio, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

Em um outro aspecto, os átomos de alumínio são fornecidos a o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno como um ou mais de um carboxilato de alumínio, um glicolato de alumínio, um carboxilato de alumínio básico, ou um alcóxido de alumínio.

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo ainda átomos alcalinos terrosos ou átomos de metal alcalino em uma quantidade variando de 1ppm a 25ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

Ainda em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo ainda metal alcalino terroso ou metais alcalinos, em que a razão molar dos átomos de metal alcalino terroso ou metal alcalino para os átomos de alumínio é de 0,1 a 75.

Em um aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo ainda um ou mais de átomos de lítio, átomos de sódio, ou átomos de potássio, presentes em uma quantidade de 5ppm a 18ppm, ou átomos de lítio em uma quantidade de cerca de 7ppm ou cerca de 15ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

A combinação de polímero da invenção pode conter ainda um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno

compreendendo átomos de fósforo.

Em um aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo ainda átomos de fósforo em uma
5 quantidade de 10ppm a 200ppm, ou de 10ppm a 115ppm, ou de 10ppm a 70ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de
10 tereftalato de polietileno compreendendo ainda átomos de fósforo tal que a razão de moles de fósforo para os moles totais de alumínio, metais alcalinos terrosos, e metais alcalinos é de 0,1 a 3.

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de
15 tereftalato de polietileno têm uma viscosidade intrínseca de pelo menos cerca de 0,68dL/g, ou pelo menos 0,70dL/g, ou pelo menos 0,72dL/g, ou pelo menos 0,75dL/g, ou pelo menos 0,80dL/g, ou pelo menos 0,84dL/g obtida através de uma polimerização de fase de fusão.

Em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de
20 tereftalato de polietileno compreendendo ainda:

(a) pelo menos 80 por cento em mol de resíduos de ácido tereftálico, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico compreendendo 100 por cento em mol; e

25 (b) pelo menos 80 por cento em mol de resíduos de etileno glicol, com base na quantidade total de resíduos de diol compreendendo 100 por cento em mol;

e em que a quantidade de átomos de alumínio em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno é de 3ppm a

35ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno, e em que átomos de fósforo estão presentes em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno em uma quantidade de 10ppm a 115ppm.

5 Ainda em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo ainda:

 (a) pelo menos 92 por cento em mol de resíduos de ácido tereftálico, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico
10 compreendendo 100 por cento em mol; e

 (b) pelo menos 92 por cento em mol de resíduos de etileno glicol, com base na quantidade total de resíduos de diol compreendendo 100 por cento em mol; e

 em que a quantidade de átomos de alumínio em o um ou mais
15 homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno é de 5ppm a 25ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno, e em que átomos de fósforo estão presentes em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno em uma quantidade de 10ppm a 70ppm.

20 Ainda em um outro aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero compreendendo um nucleador presente em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso, ou 1% em peso a 5% em peso, ou 1% em peso a 3% em peso, em cada caso com base no peso total da combinação de polímero.

25 Em um outro aspecto, o nucleador nas combinações de polímero da invenção compreendem talco, negro-de-fumo, polietileno, uma poliamida alifática, ou homo- e co-polímeros de poli(tereftalato de tetrametileno).

 Em um outro aspecto, a combinação de polímero está na forma

de uma película extrusada tendo uma espessura de cerca de 300 a cerca de 1000 microns e uma viscosidade intrínseca (It.V.) na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 1,0dL/g.

5 Em um outro aspecto, a combinação de polímero está na forma de uma bandeja termoconformada tendo uma espessura de cerca de 300 a 1000 microns em que o poliéster compreendendo a combinação de polímero tem uma viscosidade intrínseca (It.V.) na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 1,0dL/g e uma cristalinidade entre cerca de 20 por cento e 35 por cento.

10 Em um outro aspecto, um método para a fabricação de um artigo compreendendo as etapas de:

(1) aquecer uma película da combinação de polímero até uma temperatura de cerca de 125 a 165°C ou extrusar uma película fundida de combinação de polímero;

15 (2) posicionar a película aquecida ou fundida na abertura de um molde tendo uma temperatura superficial de cerca de 120 a 180°C;

(3) fazer com que a película aquecida ou fundida conforme à forma do molde para formar um artigo moldado;

20 (4) reter o artigo moldado dentro do molde para induzir pelo menos 24 por cento ou pelo menos 28 cristalização da composição de poliéster; e

(5) remover o artigo moldado do molde

Ainda em um outro aspecto, o artigo termoconformado é uma bandeja.

4. Descrição Detalhada da Invenção

25 A presente invenção pode ser entendida mais facilmente por referência à seguinte descrição detalhada da invenção.

Como usado no relatório descritivo e nas reivindicações anexas, as formas singulares “um,” “uma” e “o”, “a” incluem referentes no plural a menos que o contexto claramente dite de outro modo. Por exemplo,

referência ao processamento ou fabricação de um “polímero,” uma “combinação,” “artigo,” “película,” ou “bandeja” é intencionada para incluir o processamento ou fabricação de uma pluralidade de polímeros, combinações, artigos, películas ou bandejas.

5 Especificamente, quando um “polímero” é referido no relatório descritivo e nas reivindicações, o termo deve ser interpretado para incluir não apenas o produto de reação de uma única polimerização, mas também a combinações ou misturas físicas de mais do que um polímero, visto que os polímeros termoplásticos descritos aqui podem ser satisfatoriamente
10 combinados entre si de modo que pode ser difícil identificar posteriormente a fonte. Assim, a frase “um homopolímero ou copolímero de PET” deve ser interpretado, por exemplo, para incluir tanto o produto de uma única polimerização assim como misturas de mais do que um homopolímero ou copolímero de PET, e a frase um “copolímero ou terpolímero de polietileno”
15 deve ser interpretado, por exemplo, para incluir tanto o produto de reação de uma única polimerização assim como misturas de mais do que um produto de reação de copolímero ou terpolímero de polietileno.

Referências a uma composição contendo “um” ingrediente ou “um” polímero são intencionadas a incluir outros ingredientes ou outros
20 polímeros, respectivamente, além dos mencionados. Por exemplo, quando foi referido a “um” metal de transição, a frase é intencionada a incluir o uso ou presença de mais do que um metal de transição. Similarmente, quando foi referido a um homopolímero ou copolímero de PET, ou a um copolímero ou terpolímero com base em poliolefina, as frases são intencionadas a incluir o
25 uso ou presença de mais do que um dos polímeros.

Por “compreendendo” ou “contendo” ou “tendo” significa que pelo menos o composto, elemento, partícula, ou etapa do método, mencionados etc., está presente na composição ou artigo ou método, mas não exclui a presença de outros compostos, catalisadores, materiais, partículas,

etapas do método, etc., mesmo se os outros tais compostos, material, partículas, etapas do método, etc., têm a mesma função como o que é mencionado, a menos que expressamente excluído nas reivindicações.

Quando foi dito que o um ou mais modificadores de impacto são adicionados a ou combinados com o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET (algumas vezes em seguida descritos simplesmente como o “polímero de PET”) os modificadores de impacto podem ser adicionados puros ou como um concentrado, a menos que o contexto indique de outro modo.

Por “copolímero” significa que o pelo menos um ou mais monômeros dissimilares foram polimerizados com ou enxertados sobre aqueles monômeros combinados para formar a estrutura primária de polímero. O termo “copolímero” como usado aqui, descreve copolímeros assim como polímeros contendo comonômeros múltiplos tais como terpolímeros.

Quando foi mencionada a película (a.k.a., folha), está se referindo a uma película amorfa, ou vitrificada, compreendendo as combinações de polímero inventivas que foram extrusadas através de uma matriz de película depois esfriada a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea tal que o componente de polímero de poliéster da combinação de polímero da qual a película (a.k.a., folha) é compreendida tem menos do que cerca de 10 por cento de cristalinidade, ou menos do que 5 por cento de cristalinidade, ou menos do que 2 por cento de cristalinidade. O termo película (a.k.a., folha), película amorfa (a.k.a., folha amorfa), ou película vitrificada (a.k.a., folha vítrea) são sinônimos e não são indicativos de qualquer temperatura e inclui temperaturas até aquela que a película é aquecida para permitir termoconformação e cristalização. Em comparação, quando foi mencionada película fundida (a.k.a., folha fundida), está se referindo à combinação de polímero fundida conforme ela é extrusada de uma matriz de película e antes de resfriar até a temperatura de transição vítrea do

componente de polímero de poliéster da combinação de polímero da qual a película fundida é compreendida.

Também deve ser entendido que a menção de uma ou mais etapas do método não impede a presença de etapas do método adicionais antes ou depois das etapas relatadas combinadas ou etapas do método de intervenção entre aquelas etapas expressamente identificadas, a menos que de outro modo indicado.

A expressão de uma faixa inclui todos os números inteiros e frações destes dentro da faixa. A expressão de uma temperatura ou uma faixa de temperatura em um processo, ou de uma mistura de reação, ou de uma massa fundida ou aplicada a uma massa fundida, ou de um polímero ou aplicada a um polímero significa em todos os casos que a limitação é satisfeita se a temperatura aplicada, a temperatura real da massa fundida ou polímero, ou ambas estão na temperatura especificada ou dentro da faixa especificada.

Como usado por todo o relatório descritivo, “ppm” é partes por milhão em peso.

Por “átomos” de um metal significa o átomo de metal que ocupa qualquer estado de oxidação, qualquer estado morfológico, qualquer estado estrutural, e qualquer estado químico, se como adicionado a ou como presente no polímero ou composição de matéria.

Pelo termo “resíduo(s)” significa a porção de um monômero que permanece depois que o(s) monômero(s) são polimerizados para formar um cadeia de polímero ou oligômero, não obstante do comprimento.

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

Quando foi mencionado que as combinações de polímero da

invenção têm “dureza de impacto melhorada em temperatura baixa” significa as amostras preparadas para as combinações de polímero inventivas, quando testadas como descrito na seção experimental, exibe uma transição de um modo de falha dúctil a um modo de falha quebradiço visto que a temperatura de teste é diminuída, em uma temperatura mais baixa do que combinações de polímero preparadas com polímeros de PET convencionais.

Foi verificado que combinações de polímero compreendendo: um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET preparados na fase de fusão usando um sistema de catalisador compreendendo alumínio e um ou mais átomos alcalinos terrosos, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali (por exemplo, lítio); e um ou mais copolímeros de poliolefina contendo grupos funcionais reativos, descritos em outra parte aqui, exibem excelentes valores de temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço. Por exemplo, as bandejas termoconformadas tendo uma espessura variando de 18 mil a 22 mil (0,046 cm a 0,056 cm) tendo um grau de cristalinidade variando de 25% a 30% obtido de combinações de polímero da invenção contendo uma carga de modificador de impacto variando de 4 a 14% em peso, ou 5 a 12% em peso, com base no peso da combinação de polímero, a dita combinação contendo um polímero de poliéster tendo uma It.V. de 0,88dL/g ou menos, ou 0,86dL/g ou menos, ou 0,84dL/g ou menos, ou 0,82dL/g ou menos, são capazes de obter valores de temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço de -25°C ou menos, ou -28°C ou menos, ou -30°C ou menos, ou -35°C ou menos, ou -37°C ou menos, ou -40°C ou menos, ou -45°C ou menos. O método de teste de temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço é descrito mais abaixo, usando o protocolo de teste modificado com base em ASTM D1790-02 (isto é, “Standard Test Method for Brittleness Temperature of Plastic Sheeting by Impact”).

Foi também verificado que combinações de polímero compreendendo: um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET

contendo átomos de alumínio e um ou mais átomos alcalinos terrosos, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali (por exemplo, lítio); e um ou mais copolímeros de poliolefina contendo grupos funcionais reativos, descritos em outra parte aqui, exibem dureza de impacto melhorada em temperatura baixa comparado com combinações de polímero preparadas usando polímeros de PET contendo sistemas de catalisador convencionais. Por exemplo, as combinações de polímero comparativas dos exemplos que incluem polímeros de PET preparados por intermédio de policondensação de fase de fusão convencional usando catalisadores de antimônio, seguido por polimerização em estado sólido para obter a It.V. final, exibem dureza de impacto em temperatura baixa relativamente deficiente como medido pela temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço comparado com as combinações inventivas descritas aqui.

Foi também verificado que combinações de polímero da invenção podem ser preparadas com um polímero de poliéster tendo It.V. muito mais baixa que combinações de polímero usando polímeros de poliéster preparadas com sistemas de catalisador convencionais tais como antimônio enquanto mantendo dureza de impacto em temperatura baixa similar, eliminando deste modo a necessidade para a fabricação polímeros de poliéster tendo It.V. alta usados para compensar quanto a perda no peso molecular durante a extrusão, e agora sendo capaz de combinar mais estritamente a It.V. dos polímeros de poliéster com aquele do modificador de impacto.

A queda de It.V. experienciada com o processamento de massa fundida de um polímero de poliéster na forma de um artigo é reduzida quando os polímeros de poliéster da invenção são utilizados em relação aos polímeros de PET fabricados com catalisadores convencionais. Por exemplo, é fornecido um processo para fabricar um artigo (por exemplo folha ou bandeja termoconformada ou película, fundida ou vitrificada) compreendendo alimentar um polímero de poliéster a uma zona de processamento de massa

fundida em que pelo menos 95% em peso, ou pelo menos 97% em peso, ou pelo menos 99% em peso, ou 100% em peso de polímeros de poliéster alimentados à zona de processamento de massa fundida têm uma It.V. de partida de 0,90dL/g ou menos, ou 0,88 ou menos, ou 0,86 ou menos, combinando os polímeros de poliéster com um modificador de impacto na zona de processamento de massa fundida, e extrusando o artigo tendo uma It.V. de final, em que a It.V. final do artigo está dentro de pelo menos 70%, ou pelo menos 72%, ou pelo menos 74%, ou pelo menos 76%, ou pelo menos 80%, ou pelo menos 82%, ou pelo menos 85% da It.V. de partida dos polímeros de poliéster, e o artigo tem uma temperatura de transição de dúctil a quebradiço maior do que o valor absoluto de -25°C, ou pelo menos -27°C, ou pelo menos -30°C.

Em um aspecto, a invenção diz respeito a combinações de polímero que compreendem um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno (PET) preparados na polimerização de fase de fusão na presença de um sistema de catalisador compreendendo alumínio e um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali como um sistema de catalisador. As combinações de polímero da invenção compreendem ainda um ou mais modificadores de impacto e tendo dureza de impacto melhorada em temperatura baixa.

Os polímeros de poliéster da invenção incluem qualquer polímero tendo ligações de poliéster, preferivelmente também contendo porções aromáticas. Entre os polímeros de poliéster preferidos são polímeros contendo ligações de tereftalato de etileno. Típicos entre estes são homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno. Os polímeros de poliéster podem compreender combinações de polímero incluindo homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno, descritos mais abaixo.

Os polímeros de poliéster são termoplásticos e incluem átomos

de alumínio, por exemplo em uma quantidade de pelo menos 3ppm com base no peso do polímero, assim como um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali, por exemplo lítio. Tais polímeros tipicamente têm uma It.V. de pelo menos 0,72dL/g, obtida durante a polimerização de fase de fusão.

Os homopolímeros ou copolímeros de PET dos quais as combinações inventivas são compreendidas incluem aqueles divulgados e reivindicados no Pedido de Pat. U.S. Nº 11/495.431, depositado em 28 de Julho de 2006, e tendo cessionário comum com este, a divulgação do qual é incorporada aqui por referência em sua totalidade.

Em um outro aspecto, os polímeros de poliéster compreendem átomos de alumínio, assim como um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali, fornecidos como um sistema de catalisador, e compreendem ainda um desativador de catalisador eficaz para desativar pelo menos parcialmente a atividade catalítica da combinação dos átomos de alumínio e dos átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali.

Em um aspecto, os polímeros de poliéster são fabricados por um processo compreendendo policondensar uma massa fundida de polímero de poliéster na presença de átomos de alumínio e um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou compostos de álcali.

Ainda em um outro aspecto da invenção, os polímeros de poliéster adequados para o uso de acordo com a invenção podem ser produzidos por um processo que inclui uma etapa de adicionar átomos de fósforo a uma massa fundida de poliéster contendo átomos de alumínio e átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de álcali, por exemplo átomos de lítio.

As combinações de polímero da invenção, contendo um ou

mais homopolímeros ou copolímeros de PET preparados usando os sistemas de catalisador há pouco descritos e mais elaborados abaixo, combinadas com o um ou mais modificadores de impacto descritos em outra parte aqui, possuem dureza de impacto melhorada em temperatura baixa comparado com polímeros de PET preparados usando sistemas de catalisador convencionais.

Assim, os homopolímeros ou copolímeros de PET úteis de acordo com a invenção compreendem, como um sistema de catalisador, átomos de alumínio e um ou mais átomos alcalinos terrosos, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali, opcionalmente desativados com um ou mais desativadores de catalisador.

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

O um ou mais átomos alcalinos terrosos (por exemplo, lítio, sódio, ou potássio), átomos de metal alcalino (por exemplo, magnésio ou cálcio), ou resíduos de composto de álcali podem ser presentes, por exemplo, em uma quantidade total de cerca de 1ppm a cerca de 25ppm, ou de 1ppm a 20ppm, ou de 5ppm a 18ppm, ou de 8ppm a 15ppm, em cada caso com base no peso total de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET.

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

Nos processos pelos quais os polímeros de poliéster são preparados, os sistemas de catalisador usados podem ser desativados por um ou mais desativadores de catalisador, por exemplo átomos de fósforo. Se presente, a quantidade de átomos de fósforo pode variar, por exemplo, até

cerca de 200ppm, ou até 150ppm, ou até 115ppm, ou até 70ppm.

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

Nos processos pelos quais os polímeros de poliéster são produzidos, a It.V. final do polímero de poliéster é tipicamente atingida inteiramente no processo de polimerização de fase de fusão. Isto é ao contrário de processos convencionais, em que o peso molecular do polímero de poliéster é aumentado a uma It.V. moderada, solidificado, e depois seguido por polimerização de fase sólida para continuar o aumento de peso molecular à It.V mais alta desejada final. O processo convencional não permite desativação de catalisador apreciável na fase de fusão, porque a polimerização de fase sólida subsequente requer catálise. Visto que o processo é capaz de construir o peso molecular à It.V. final desejada inteiramente na fase de fusão, o catalisador pode ser pelo menos parcialmente desativado para evitar deste modo pelo menos alguma da atividade catalítica em massa fundida subsequente do polímero de poliéster.

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

Em um outro aspecto, os polímeros de poliéster compreendem:

(i) átomos de alumínio, (ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de álcali, e (iii) um desativador de catalisador em uma quantidade eficaz para desativar pelo menos parcialmente a atividade catalítica da combinação dos (i) átomos de alumínio e (ii) dos átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de

composto de álcali.

Os polímeros de poliéster úteis de acordo com a invenção podem cristalizar durante a termoconformação da bandeja de alimento e preferivelmente compreendem:

5 (i) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, e

(ii) um componente de hidroxila compreendendo pelo menos 80% em mol dos resíduos de etileno glicol ou 1,3-propanodiol,

10 com base em 100 por cento em mol de resíduos de componente de ácido carboxílico e 100 por cento em mol de resíduos de componente de hidroxila no(s) polímero(s) de poliéster.

Tipicamente, os polímeros de PET são fabricados reagindo-se os dióis compreendendo etileno glicol com ácidos dicarboxílicos compreendendo ácido tereftálico (como o ácido livre ou seu éster dialquílico

15 C₁-C₄) para produzir um monômero de éster e/ou oligômeros, que depois são policondensados para produzir o poliéster. Mais do que um composto contendo grupo(s) ou derivados(s) de ácido carboxílico deste podem ser reagidos durante o processo. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo(s) ácido carboxílico ou derivado(s) deste que tornam-se parte

20 do produto de poliéster compreendem o “componente de ácido carboxílico.” A % em mol de todos os compostos contendo grupo(s) ácido carboxílico ou derivado(s) deste que estão no produto somam até 100. Os “resíduos” do(s) composto(s) contendo grupo(s) ácido carboxílico ou derivado(s) deste que estão nos polímeros de PET referem-se à porção do(s) composto(s) que

25 permanecem nos polímeros de PET depois que o(s) composto(s) é(são) condensado(s) com um composto contendo grupo(s) hidroxila e policondensado(s) ainda para formar cadeias de polímero de PET de comprimento variado.

Mais do que um composto contendo grupo(s) hidroxila ou

derivados deste podem tornar-se parte dos polímeros de PET. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo(s) hidroxila ou derivados destes que tornam-se parte dos polímeros de PET compreendem o componente de hidroxila. A % em mol de todos os compostos contendo grupo(s) hidroxila ou derivados destes que tornam-se parte dos polímeros de PET somam até 100. Os “resíduos” de composto(s) funcional(is) de hidroxila ou derivados destes que tornam-se parte dos polímeros de PET refere-se à porção do(s) composto(s) que permanecem nos polímeros de PET depois que o(s) composto(s) são condensados com um composto contendo grupo(s) ácido carboxílico ou derivado(s) destes e policondensados para formar cadeias de polímero de PET de comprimento variado.

A % em mol dos resíduos de hidroxila e resíduos de ácido carboxílico nos polímeros de poliéster pode ser determinada, por exemplo, por RMN de próton.

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

(a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90% em mol, ou pelo menos 92% em mol, ou pelo menos 96% em mol dos resíduos de ácido tereftálico, ou derivados de ácido tereftálico, e

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

Modificadores podem estar presentes em quantidade de até 40% em mol, ou até 20% em mol, ou até 10% em mol, ou até 8% em mol, ou até 5% em mol, com base nos 100 por cento em mol de seu componente respectivo, ácido carboxílico ou hidroxila, no polímero. Modificadores mono-

, trifuncionais, e superiores estão tipicamente presentes e/ou são adicionados em quantidades de apenas até cerca de 8% em mol, ou até 4% em mol, ou até cerca de 2% em mol, com base nos 100 por cento em mol de seu componente respectivo, ácido carboxílico ou hidroxila, no polímero.

5 Além de um componente de diácido de ácido tereftálico ou derivados de ácido tereftálico, o(s) componente de ácido carboxílico dos presentes polímeros de PET podem incluir um ou mais compostos de ácido carboxílico modificadores adicionais, tais como ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou misturas
10 destes, compostos de ácido mono-carboxílico, outros compostos de ácido dicarboxílico, e compostos com um número mais alto de grupos ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente tendo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferivelmente tendo 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos
15 dicarboxílicos cicloalifáticos preferivelmente tendo 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores úteis como parte de um componente de ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido cicloexano-1,4-dicarboxílico, ácido cicloexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido
20 glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, e semelhantes, com ácido isoftálico, e ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico sendo especialmente adequados. Deve ser entendido que o uso dos anidridos ácidos correspondentes, ésteres, e cloretos ácidos destes ácidos é incluído no termo “ácido carboxílico”. Também é possível que agentes de ramificação de
25 composto de tricarboxila e compostos com um número mais alto de grupos ácido carboxílico modifiquem os polímeros de PET, junto com terminadores de cadeia de ácido monocarboxílico.

Derivados de ácido tereftálico adequados para a inclusão incluem tereftalatos de dialquila C₁-C₄, tais como tereftalato de dimetila e

naftalato de dimetila.

Além de um componente de hidroxila compreendendo etileno glicol, o componente de hidroxila dos presentes polímeros de PET podem incluir mono-óis modificadores adicionais, dióis, ou compostos com um
 5 número mais alto de grupos hidroxila. Exemplos de compostos hidroxila modificadores incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente tendo 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos preferivelmente tendo 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de tais dióis incluem dietileno glicol; trietileno glicol; 1,4-cicloexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol;
 10 pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxicicloexil)-propano; 2,4-diidróxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-
 15 hidroxipropoxifenil)-propano. Como modificadores de componente de hidroxila, os polímeros de PET podem conter preferivelmente tais comonômeros como 1,4-cicloexanodimetanol e dietileno glicol.

Os polímeros de PET podem ser combinados com naftalatos de polialquileno ou outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato
 20 (PC) e poliamidas. É preferido, entretanto, que os polímeros de PET sejam compreendidos predominantemente de polímeros de tereftalato de polietileno de repetição, por exemplo em uma quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 90% em peso, ou pelo menos 95% em peso, com base no peso total dos homopolímeros ou copolímeros de PET.

25 Os polímeros de poliéster úteis de acordo com a invenção assim incluem átomos de alumínio que compreendem um resíduo de alumínio, que é a porção remanescente em uma massa fundida de polímero em adição de átomos de alumínio ao processo de fase de fusão para fabricar os polímeros de poliéster, sem referência ao estado de oxidação, estado

morfológico, estado estrutural, ou estado químico do composto de alumínio conforme adicionado ou do resíduo presente na composição. O resíduo de alumínio pode estar em uma forma idêntica ao composto de alumínio conforme adicionado à reação de fase de fusão, mas tipicamente será alterado visto que acredita-se que o alumínio participe na aceleração da taxa de policondensação. Pelo termo “átomos de alumínio” ou “alumínio” significa a presença de alumínio no polímero de poliéster detectada através de qualquer técnica analítica adequada não obstante do estado de oxidação do alumínio. Métodos de detecção adequados para a presença de alumínio incluem espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado por indução (ICP). A concentração de alumínio é relatada como as partes por milhão átomos de metal com base no peso dos polímeros de poliéster. O termo “metal” não implica um estado de oxidação particular.

Exemplos adequados de compostos de alumínio incluem os sais de ácido carboxílico de alumínio tais como acetato de alumínio, benzoato de alumínio, lactato de alumínio, laurato de alumínio, estearato de alumínio, alcoolatos de alumínio tais como etilato de alumínio, isopropilato de alumínio, tri-n-butirato de alumínio, tri-terc-butirato de alumínio, diisopropilato de mono-sec-butoxialumínio, glicolatos de alumínio tais como etileno glicolato de alumínio, e quelatos de alumínio em que o grupo alcóxi de um alcoolato de alumínio é parcial ou totalmente substituído por um agente quelante tal como um acetoacetato de alquila ou acetilacetona tal como alumínio diisopropilato de acetoacetato de etila, tris(etil acetoacetato) de alumínio, alumínio diisopropilato de acetoacetato de alquila, bis(etil acetoacetato) de monoacetilacetato de alumínio, tris(acetil acetato) de alumínio, acetilacetato de alumínio.

Preferidos entre os compostos de alumínio são os sais de ácido carboxílico básicos de alumínio e alcoolatos de alumínio. Sais de ácido carboxílico básicos de alumínio incluem compostos monobásicos e dibásicos.

O acetato de alumínio básico usado pode ser o composto de diacetato monoidróxi ou o composto de monoacetato diidróxi ou uma mistura destes. Em particular, acetato de alumínio básico e isopropóxido de alumínio são compostos de alumínio preferidos. A estabilização de acetato de alumínio básico com ácido bórico em alguns exemplos pode aumentar sua solubilidade. Isopropóxido de alumínio é o mais desejável.

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

Um resíduo de metal alcalino ou um resíduo de metal alcalino terroso são os átomos de metal alcalino ou átomos de metal alcalino terroso presentes nos polímeros de poliéster em qualquer forma ou estado de oxidação, ou se um composto de álcali for usado, então o restante residual do composto de álcali presente dentro da massa fundida de polímero ou do polímero ou artigo acabados, sem referência aos estados de oxidação ou estados físicos, morfológicos, estruturais, ou químicos fundamentais. O termo “metal alcalino” ou “metal alcalino terroso” ou “metal” inclui o átomo em seu estado elementar ou em um estado de oxidação correspondendo a suas valências permissíveis em seu grupo periódico. O estado químico do álcali em adição também não é limitado. O álcali pode ser adicionado como um composto metálico, composto organometálico, ou como um composto sem um metal. Do mesmo modo, o estado químico do composto de metal alcalino terroso ou composto de metal alcalino em adição não é limitado.

Os metais alcalinos e metais alcalinos terrosos incluem os

metais no Grupo IA e Grupo IIA da tabela periódica, incluindo Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, e especialmente Li, Na ou K. Se taxas rápidas e clareza são o interesse primário, Li pode ser preferido. Se a cor for o interesse primário, Na pode ser preferido. Os metais podem ser adicionados à fase de fusão como compostos metálicos (que inclui um complexo ou um sal) tendo contra-íons, entre os quais as unidades preferidas são hidróxidos, carbonatos, e ácidos carboxílicos.

Outros compostos de álcali adequados são aqueles mencionados na Pat. U.S. Nº 6.156.867, a divulgação relevante da qual é incorporada aqui por referência. Eles incluem os compostos de amina terciária e os compostos de amônio quaternário. Os compostos de amina particulares selecionados são desejavelmente aqueles que não comunicam mais cor amarela ao polímero.

A razão dos moles de metal alcalino ou moles de metal alcalino terroso ou moles de álcali para os moles de alumínio (razão em mol de M:Al, MR de M:Al) geralmente varia de pelo menos 0,1, ou pelo menos 0,25, ou pelo menos 0,5, ou pelo menos 0,75, ou pelo menos 1, ou pelo menos 2, e até cerca de 75, até cerca de 50, até cerca de 25, até cerca de 20, até cerca de 15, até cerca de 10, ou até cerca de 8, ou até cerca de 6, ou até cerca de 5.

O peso de alumínio e metal alcalino terroso ou metal alcalino pode ser medido por técnicas analíticas para detectar a quantidade nos polímeros de poliéster ou artigo acabados. Métodos de detecção adequados para a presença de alumínio e metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos incluem espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado por indução (ICP). Embora a espectroscopia de fluorescência por raio X (XRF) seja um método de detecção adequado para alguns metais alcalinos terrosos e alguns metais alcalinos, pode não ser adequado para detectar alumínio em níveis mais baixos, como aqueles encontrados em polímeros de poliéster. Como usado aqui, a concentração de um metal alcalino terroso ou um metal alcalino

é relatada como as partes por milhão de átomos de metal com base no peso dos polímeros de poliéster.

O alumínio e álcali ou metais alcalinos terrosos podem ser adicionados como uma solução, dispersão fina, uma pasta, uma pasta fluida, ou puro. Eles são preferivelmente adicionados como um líquido, uma massa fundida, ou um sólido de fluxo livre que pode ser medido. O mais preferivelmente eles são adicionados como um líquido, e em particular como uma solução ou dispersão líquidas.

Para evitar reações laterais indesejáveis potenciais entre catalisador de alumínio e água geradas na zona de esterificação que podem inibir ou desativar o catalisador de alumínio e deste modo reduzir a taxa de policondensação, é desejável adicionar os compostos de alumínio depois da conclusão substancial da reação de esterificação ou no começo de ou durante a policondensação. Em uma outra forma de realização, pelo menos 75%, ou pelo menos 85%, ou pelo menos 95% da reação de esterificação (em termos de conversão) são conduzidos na ausência de compostos de alumínio adicionados. É desejável adicionar o composto de alumínio e o composto de metal alcalino ou metal alcalino terroso no mesmo ponto de adição ou próximo a ele. É o mais desejável pré-misturar e aquecer o composto de alumínio e o composto de metal alcalino ou metal alcalino terroso, como em um tanque de mistura de catalisador, antes da adição à linha de fabricação de fase de fusão para polímeros de poliéster.

Outros metais catalisadores podem estar presentes, se desejado. Por exemplo, catalisadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti, e/ou Ge podem ser usados em combinação com catalisadores de alumínio e metais alcalinos terrosos ou álcali. Catalisadores de titânio podem ser usados, particularmente se a fabricação de fase de fusão envolve reações de troca de éster, ou as reações podem ser realizadas na ausência substancial de titânio. Catalisadores de titânio adequados incluem aqueles compostos adicionados em quantidades

que aumentam a It.V. da massa fundida de polímeros de poliéster em pelo menos 0,3dL/g, se não desativados, sob as condições de operação usadas para fabricar o polímero de poliéster.

Em um aspecto, a quantidade de antimônio pode ser limitada, ou o antimônio pode estar ausente da mistura de reação. Assim, a quantidade de antimônio presente pode ser, por exemplo, 0ppm, isto é, as reações podem ser realizadas na ausência de antimônio. Alternativamente, a quantidade de antimônio presente pode ser não mais do que 10ppm, ou não mais do que 20ppm, ou não mais do que 40ppm, ou não mais do que 60ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno. Sem desejar estar ligado por qualquer teoria, acreditamos que a presença de antimônio pode catalisar a reticulação interna dos grupos reativos de modificadores de impacto e pode interferir com o desempenho de impacto em temperatura baixa das combinações de polímero inventivas, e que poliésteres fabricados usando os sistemas de catalisador descritos aqui podem ter desempenho de impacto em temperatura baixa substancialmente melhorado quando comparado com poliésteres ou combinações contendo quantidades substanciais de antimônio.

Tipicamente, o catalisador de titânio adicionado durante a troca do éster será desativado antes da policondensação da mistura de oligômero resultante visto que, deixado não tratado antes da policondensação, o catalisador de titânio pode descolorir o polímero devido à sua atividade alta, que inclui reações laterais. Entretanto, se desejado, pequenas quantidades de catalisadores de titânio ativos podem estar presentes com o sistema de catalisador da invenção. A quantidade de catalisador de titânio, se usado, geralmente varia de 2ppm a 15ppm, com base no peso dos polímeros de poliéster.

Preferivelmente, os polímeros de poliéster das combinações de polímero inventivas são fabricados sem a adição de titânio, cobalto, ou

antimônio à reação de fase de fusão, ou ainda sem a adição de nenhum metal cataliticamente ativo ou compostos de metal à reação de fase de fusão exceto o sistema de alumínio/metalo alcalino ou alcalino terroso ou álcali (por exemplo, para propósitos de medição os compostos são cataliticamente ativos se eles aumentam a taxa de reação ou aumentam a It.V. em pelo menos 0,1dL/g de um ponto de partida de 0,2 a 0,4dL/g depois de 1 hora a 280°C e 0,8 mm Hg com agitação). Deve ser reconhecido, entretanto, que um ou mais dos metais tais como cobalto ou manganês o mais provavelmente estarão presentes em níveis baixos na massa fundida porque eles chegam como impurezas com a composição de ácido tereftálico fabricada de um processo de oxidação de fase líquida, catalisado por metal.

Os polímeros de poliéster adequados para o uso nas combinações inventivas também podem conter um desativador de catalisador. Por um desativador de catalisador significa um composto eficaz para pelo menos parcialmente desativar ou inibir a atividade do sistema de catalisador. Um composto é eficaz para pelo menos parcialmente desativar o sistema de catalisador quando por sua adição em um nível dado, e unicamente para testar a efetividade de um composto em um nível dado, quando qualquer um ou ambos de a) a taxa de estado sólido sob condições de operação reais é reduzido em relação ao mesmo polímero sem o desativador (“nenhum caso de aditivo”) e/ou b) quando adicionado mais cedo, a taxa de policondensação de fase de fusão sob condições de operação reais a um alvo de It.V. constante é reduzida, isto é, ela toma mais tempo para atingir o alvo de It.V., ou a It.V. do polímero é reduzida em tempo constante em relação ao caso sem aditivo.

O desativador de catalisador é tipicamente adicionado depois durante o processo de fabricação da massa fundida de polímeros de poliéster de modo a limitar a atividade do sistema de catalisador durante etapas de processamento de massa fundida subsequentes, em que o sistema de catalisador de outro modo pode catalisar a reticulação interna dos grupos

reativos de modificadores de impacto. O desativador de catalisador também pode ajudar termicamente a estabilizar a massa fundida de polímeros de poliéster perto do final da policondensação de fase de fusão e durante a refusão que ocorre, por exemplo, durante a combinação de fusão e processamento das combinações de polímero inventivas em artigos, sem os quais mais reações ocorreriam para clivar as cadeias poliméricas na massa fundida altamente viscosa. O desativador de catalisador não é adicionado junto com a adição de compostos de alumínio ou compostos de metal alcalino ou compostos de metal alcalino terroso ou compostos de álcali, ele nem é adicionado no começo da policondensação porque ele inibiria a atividade catalítica dos catalisadores de metal e consequentemente, a taxa de policondensação. Deve ser observado, entretanto, que nem todos os tipos ou formas de compostos de fósforo são desativadores, e se eles não são, eles podem, se desejado, ser adicionados junto com o catalisador ou no começo da policondensação.

Compostos de desativação adequados são preferivelmente compostos contendo fósforo, por exemplo triésteres de fosfato, compostos de fósforo ácido ou seus derivados de éster, e sais de amina de compostos contendo fósforo ácido. Compostos de fósforo ácido têm pelo menos um grupo oxiácido, isto é, pelo menos um átomo de fósforo unido duplo a oxigênio e unido único a pelo menos um grupo hidroxila ou OH. O número de grupos ácidos aumenta conforme o número de grupos hidroxila, ligados ao átomo de fósforo que é unido duplo a oxigênio, aumenta. Exemplos específicos de compostos de fósforo incluem ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfônicos, ácidos alquilfosfônicos, derivados do ácido fosfônico, e cada um de seus sais de ácido e ésteres de ácido e derivados, incluindo ésteres de fosfato ácido tais como mono- e di-ésteres de fosfato e ésteres de fosfato não ácido (por exemplo, tri-ésteres de fosfato) tais como fosfato de trimetila, fosfato de

trietila, fosfato de tributila, fosfato de tributoxietila, fosfato de tris(2-etilexila), tri-ésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de trioctila, fosfato de trifenila, fosfato de tritolila, fosfato de (tris)etileno glicol, fosfonoacetato de trietila, fosfonato de dimetil metila, metilenodifosfonato de tetraisopropila, mono-,
 5 di-, e tri-ésteres de ácido fosfórico com etileno glicol, dietileno glicol, ou 2-etil-hexanol, ou misturas de cada um. Outros exemplos incluem difosfito de diestearilpentaeritritol, compostos de fosfato de mono- e di-hidrogênio, compostos de fosfito, certos compostos de fósforo inorgânico que são preferivelmente solúveis na massa fundida de polímero, fosfato de
 10 poli(etileno)hidrogênio, e fosfatos de silila. Névoa em soluções de partículas ou em partes moldadas é uma indicação da falta de solubilidade ou solubilidade limitada de um aditivo na massa fundida de polímero. Aditivos solúveis são mais provavelmente para desativar/estabilizar o sistema de catalisador.

15 Outros compostos de fósforo que podem ser adicionados incluem os sais de amina de compostos de fósforo ácido. As aminas podem ser cíclicas ou acíclicas, podem ser monoméricas, oligoméricas, ou poliméricas, e devem ser selecionadas de modo a minimizar a névoa e/ou maximizar a solubilidade quando estas são problemas. Os constituintes
 20 orgânicos da amina em princípio podem ser qualquer grupo orgânico. Amônia e compostos relacionados como hidróxido de amônio são adequados.

Grupos orgânicos adequados na amina incluem alquila linear e ramificado, cicloalquila, arila, aralquila, alcarila, heteroarila, etc. Cada um destes tipos de grupos orgânicos pode ser substituído ou não substituído (por
 25 exemplo, com hidróxi, carbóxi, alcóxi, halo, e grupos semelhantes). Os grupos orgânicos também podem conter ligações de carbonato, ceto, éter, e tioéter, assim como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epóxi, e semelhantes. Esta lista é ilustrativa e não limitante.

Aminas preferidas são aminas cíclicas tendo um anel de 5 a 7

membros, preferivelmente um anel de seis membros. Estes anéis podem constituir uma única espécie “monomérica”, ou podem ser parte de um oligômero ou polímero maiores.

Aminas cíclicas preferidas são aminas impedidas que têm grupos orgânicos substituídos em posições no anel adjacentes ao nitrogênio do anel. O nitrogênio do anel por si só também pode ser substituído (por exemplo, por grupos alquila, arila, aralquila, alcarila, e outros). As aminas impedidas também podem compreender uma porção de uma porção oligomérica ou porção polimérica.

Um outro tipo de aminas adequada são aminoácidos. Aminoácidos com pontos de decomposição em ou acima de temperaturas de polimerização são especialmente preferidos. O L-enanciômero, o D-enanciômero ou qualquer mistura destes, incluindo misturas racêmicas, podem ser usados. O grupo amina e o grupo ácido carboxílico não devem ser ligados ao mesmo carbono. Os aminoácidos podem ser alfa, beta ou gama. Aminoácidos substituídos podem ser usados. Aminoácidos com alguma solubilidade em água são especialmente preferidos visto que isto permite que a síntese do sal seja feita em água, isto é, sem VOC's (compostos orgânicos voláteis).

A quantidade de composto de fósforo ou outro desativador de catalisador usado neste processo é eficaz para reduzir, por exemplo, a quantidade de reticulação interna dos grupos reativos de modificador de impacto na refusão do polímero produzido na fase de fusão parcial ou totalmente desativando-se a atividade catalítica da combinação dos (i) átomos de alumínio e (ii) átomos de metal alcalino terroso ou átomos de metal alcalino ou resíduos de composto de álcali. Quantidades típicas de átomos de fósforo serão pelo menos 15ppm, ou pelo menos 50ppm, ou pelo menos 100ppm, ou pelo menos 150ppm, ou pelo menos 200ppm.

A quantidade cumulativa de alumínio, álcali ou metais

alcalinos terrosos, e quaisquer outros metais catalisadores presentes na massa fundida deve ser considerada. A razão dos moles de fósforo para os moles totais de alumínio e metal alcalino terroso e/ou metal alcalino (MR de P:M onde M é considerado ser a soma dos moles de alumínio, dos moles de metais alcalinos terrosos, se presentes e dos moles de metais alcalinos, se presentes, e onde MR significa razão em mol) é geralmente pelo menos 0,1:1, ou pelo menos 0,3:1, ou pelo menos 0,5:1, ou pelo menos 0,7:1, ou pelo menos 1:1, e até cerca de 5:1, ou mais preferivelmente até cerca de 3:1, ou até 2:1, ou até 1,8:1, ou até 1,5:1. Grandes quantidades de compostos de fósforo devem ser evitadas para minimizar a perda em It.V. de polímero em adição do composto de fósforo à massa fundida de poliéster. Uma faixa adequada para MR de P:M é 0,5 a 1,5.

Compostos de metais exceto alumínio, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos também reagem com compostos de fósforo. Se, além de compostos de alumínio, metais alcalinos e/ou metais alcalinos terrosos, outros compostos metálicos que reagem com compostos de fósforo estão presentes, então a quantidade de composto de fósforo adicionado posteriormente é desejavelmente em excesso daquela necessária para obter a MR de P:M alvejada para garantir que os compostos de fósforo reajam ou combinem com todos os metais reativos presentes.

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

Se desejado, uma quantidade parcial de composto de fósforo

pode ser adicionada antecipadamente no processo de fabricação de fase de fusão, tal como no início da policondensação, e uma quantidade final adicionada posteriormente no curso da policondensação ou depois mas antes da solidificação como explicado mais abaixo. Para maximizar as taxas de policondensação e/ou produção, a maioria, ou a maior parte, ou o total do composto de fósforo é adicionado posteriormente ao processo de fabricação de fase de fusão.

Os polímeros de poliéster podem ser fabricados em uma reação de fase de fusão compreendendo formar uma massa fundida de polímero de poliéster na presença de um composto de alumínio e um composto de metal alcalino ou um de metal alcalino terroso ou composto de álcali. Pelo menos uma porção da reação de policondensação procede na presença da combinação de um composto de alumínio, e um composto de metal alcalino, composto de metal alcalino terroso, ou composto de álcali. Os vários modos em que o composto de alumínio, o composto de metal alcalino, o composto de metal alcalino terroso ou composto de álcali podem ser adicionados, sua ordem de adição, e seus pontos de adição são descritos no Pedido de Pat. U.S. Nº 11/495.431, incorporado aqui por referência em sua totalidade e mais elaborado abaixo.

Reagentes de precursor de poliéster podem ser alimentados a um vaso de reação de esterificação onde o primeiro estágio do processo de fase de fusão é conduzido. O processo de esterificação procede por esterificação direta ou por reações de troca de éster, também conhecida como transesterificação. No segundo estágio do processo de fase de fusão, a mistura de oligômero formada durante a esterificação é policondensada para formar uma massa fundida de poliéster. O peso molecular da massa fundida continua a ser aumentado no processo de fase de fusão à It.V desejada.

Para ilustrar ainda, uma mistura de um ou mais ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos dicarboxílicos aromáticos, ou

derivados de formação de éster destes, e um ou mais dióis, tais como etileno glicol, são continuamente alimentados a um reator de esterificação operado em uma temperatura entre cerca de 200°C e 300°C, e em uma pressão super-atmosférica entre cerca de 1psig até cerca de 70psig. O tempo de permanência dos reagentes tipicamente varia de cerca de uma a cerca de cinco horas. Normalmente, o(s) ácido(s) dicarboxílico(s) é(são) diretamente esterificado(s) com diol(óis) em pressão elevada e em uma temperatura de cerca de 240°C a cerca de 285°C. A reação de esterificação é continuada até que uma conversão de grupo ácido ou éster de pelo menos 70% seja obtida, mas mais tipicamente até que uma conversão de grupo ácido ou éster de pelo menos 85% seja obtida para fabricar a mistura oligomérica desejada.

A mistura oligomérica resultante formada na zona de esterificação (que inclui processos de esterificação direta e troca do éster) inclui monômero de bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligômeros de peso molecular baixo, DEG, e quantidades traço de subproduto de condensação não totalmente removidas na zona de esterificação, junto com outras impurezas traço das matérias-primas e/ou possivelmente formadas por reações laterais catalisadas, e outros compostos opcionalmente adicionados tais como toners e estabilizadores. As quantidades relativas de BHET e espécies oligoméricas variarão dependendo de se o processo é um processo de esterificação direta caso este em que a quantidade de espécies oligoméricas é significativa e ainda presente como a espécie principal, ou um processo de troca do éster case este em que a quantidade relativa de BHET predomina sobre as espécies oligoméricas. Água é removida conforme a reação de esterificação procede de modo a promover o equilíbrio para os produtos desejados. Metanol é removido conforme a reação de troca do éster de um éster dimetílico de um ácido dicarboxílico procede de modo a promover o equilíbrio para os produtos desejados. A zona de esterificação tipicamente produz as espécies de monômero e oligômero, se alguma, continuamente em

uma série de um ou mais reatores. Alternativamente, as espécies de monômero e oligômero na mistura oligomérica podem ser produzidas em um ou mais reatores de lote. Neste estágio, a It.V. não é usualmente mensurável ou é menor do que 0,1dL/g. O grau médio de polimerização da mistura oligomérica fundida é tipicamente menor do que 15, e frequentemente menor do que 7,0.

A reação para fabricar a mistura oligomérica é de outro modo preferivelmente não catalisada no processo de esterificação direta e adicionalmente catalisada em processos de troca do éster. Catalisadores de troca do éster típicos que podem ser usados em uma reação de troca do éster incluem compostos de titânio e compostos de estanho, compostos de zinco, e compostos de manganês, cada um usado unicamente ou em combinação entre si. Compostos de metal alcalino, tais como aqueles de lítio ou sódio, ou compostos de alcalino terroso, tais como aqueles de magnésio ou cálcio, também podem ser usados como catalisadores de troca do éster. Quaisquer outros materiais catalisadores bem conhecidos àqueles habilitados na técnica são adequados.

Catalisadores com base em titânio presentes durante a reação de policondensação podem afetar negativamente o b^* tornando-se a massa fundida mais amarela. Embora seja possível desativar o catalisador com base em titânio com um estabilizador depois de concluir a reação de troca do éster e antes de começar a policondensação, é desejável eliminar o potencial para a influência negativa do catalisador com base em titânio na cor b^* da massa fundida conduzindo-se as reações de esterificação direta ou de troca de éster na ausência de quaisquer compostos contendo titânio adicionado. Assim, em um aspecto, as reações de esterificação direta ou troca de éster são realizadas na ausência de titânio, ou titânio estão presentes em uma quantidade, por exemplo, de não mais do que 1ppm, ou não mais do que 3ppm, ou não mais do que 5ppm, ou não mais do que cerca de 10ppm, em cada caso com respeito

ao peso da massa fundida. Catalisadores de troca de éster alternativos adequados incluem compostos de zinco, compostos de manganês, ou misturas destes.

Uma vez que a mistura oligomérica é fabricada à porcentagem de conversão desejada dos grupos ácido ou éster, ela é transportada da zona de esterificação ou reatores à zona de policondensação. O começo da reação de policondensação é geralmente marcado por uma temperatura de operação real mais alta do que a temperatura de operação na zona de esterificação, ou uma redução marcante na pressão (usualmente sub-atmosférica) comparada à zona de esterificação, ou ambos. Reações de policondensação típicas ocorrem em temperaturas variando de cerca de 260°C a 300°C, e em pressão sub-atmosférica de cerca de 350 mm Hg a 0,2 mm Hg. O tempo de permanência dos reagentes tipicamente varia de cerca de 2 a cerca de 6 horas. Na reação de policondensação, uma quantidade significativa de glicol é desenvolvida pela condensação da espécie éster oligomérico e durante o curso do crescimento do peso molecular.

Em alguns processos, reações de policondensação são iniciadas e continuadas na fase de fusão em uma zona de pré-polimerização e acabadas na fase de fusão em uma zona de acabamento, depois do que a massa fundida é solidificada para formar o produto de fase de massa fundida de polímero de poliéster, geralmente na forma de lascas, pelotas, ou qualquer outra forma. Cada zona pode compreender uma série de um ou mais vasos de reação distintos operando em diferentes condições, ou as zonas podem ser combinadas em um vaso de reação usando um ou mais sub-estágios operando em condições diferentes em um único reator. Isto é, o estágio de pré-polímero pode envolver o uso de um ou mais reatores operados continuamente, um ou mais reatores de lote, ou ainda uma ou mais etapas de reação ou sub-estágios realizados em um único vaso reator. O tempo de permanência da massa fundida na zona de acabamento em relação ao tempo de permanência da

massa fundida na zona de pré-polimerização não é limitado. Por exemplo, em alguns projetos de reator, a zona de pré-polimerização representa a primeira metade da policondensação em termos de tempo de reação, enquanto a zona de acabamento representa a segunda metade da policondensação. Outros projetos de reator podem ajustar o tempo de permanência entre a zona de acabamento à zona de pré-polimerização em cerca de uma razão de 1,5:1 ou mais alta. Uma distinção comum entre a zona de pré-polimerização e a zona de acabamento em muitos projetos é que a última zona frequentemente opera em uma temperatura mais alta e/ou pressão mais baixa do que as condições de operação na zona de pré-polimerização. Geralmente, cada uma das zonas de pré-polimerização e de acabamento compreende um ou uma série de mais do que um vaso de reação, e os reatores de pré-polimerização e acabamento são sequenciados em uma série como parte de um processo contínuo para a fabricação do polímero de poliéster.

A temperatura aplicada à massa fundida de polímero ou da massa fundida de polímero em pelo menos uma porção da zona de policondensação é maior do que 280° e até cerca de 290°C . Temperaturas na zona de acabamento pode ser, ao contrário da prática convencional, mais baixas do que 280°C de modo a evitar aumentos rápidos na taxa de formação de precursor de AA. A pressão na zona de acabamento pode estar dentro da faixa de cerca de 0,2 a 20 mm Hg, ou 0,2 a 10 mm Hg, ou 0,2 a 2 mm Hg.

Os compostos de metal alcalino terroso ou de álcali, se desejado, podem ser adicionados à zona de esterificação antes, durante, ou depois da conclusão da esterificação, ou entre a zona de esterificação e zona de policondensação, ou em um ponto quando a policondensação começa. Em um aspecto, os compostos de metal alcalino terroso ou de álcali são adicionados antes da conversão de 50% da mistura de reação de esterificação. Por exemplo, o metal alcalino terroso ou álcali podem ser adicionados entre a zona de esterificação e princípio de ou durante a policondensação ou no

princípio ou durante a pré-polimerização. Visto que o metal alcalino ou metal alcalino terroso ou álcali operam como parte do sistema de catalisador de policondensação, é desejável adicionar o composto de metal alcalino ou metal alcalino terroso ou álcali à massa fundida de poliéster antecipadamente na reação de policondensação para fornecer o benefício de tempo de reação mais curto ou uma construção de peso molecular mais alto.

No processo de polimerização, a massa fundida de poliéster é formada por policondensação da mistura de oligômero na presença de um composto de alumínio. Um composto de alumínio pode ser adicionado posteriormente à zona de esterificação, à mistura de oligômero que sai da zona de esterificação, ou no início da policondensação, ou à massa fundida de poliéster durante a policondensação, e preferivelmente como observado acima depois de pelo menos cerca de 75% de conversão na zona de esterificação. Entretanto, visto que o alumínio opera como parte do sistema de catalisador de policondensação, é desejável adicionar alumínio à massa fundida de poliéster antecipadamente na reação de policondensação para fornecer o benefício de tempo de reação mais curto ou uma construção de peso molecular mais alto. Um composto de alumínio é adicionado preferivelmente quando a porcentagem de conversão dos grupos finais ácidos é pelo menos 75%, mais preferivelmente quando a % de conversão dos grupos finais ácidos é pelo menos 85%, e o mais preferivelmente quando a % conversão dos grupos finais ácidos da esterificação é pelo menos 93%.

Um composto de alumínio pode ser adicionado à mistura de oligômero na conclusão ou depois da esterificação ou a uma massa fundida de poliéster não mais do que quando a It.V. da massa fundida atinge cerca de 0,3dL/g, ou não mais do que quando a It.V. da massa fundida atinge 0,2dL/g, e mais preferivelmente à mistura de oligômero que sai da zona de esterificação ou antes do começo ou no início da policondensação.

Quando o composto de fósforo é adicionado a um processo de

polimerização de fase de fusão, o estabilizador de catalisador é adicionado à massa fundida de poliéster posteriormente durante o curso da policondensação e antes da solidificação. O desativador é adicionado à massa fundida de poliéster posteriormente no curso da reação de policondensação quando uma ou mais das condições seguintes são satisfeitas ou depois e antes da solidificação da massa fundida de poliéster:

a) a massa fundida de poliéster atinge uma It.V. de pelo menos 0,50dL/g ou

b) o vácuo aplicado à massa fundida de poliéster, se algum, é liberado, pelo menos parcialmente, ou

c) se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização de fase de fusão, adicionar o composto de fósforo dentro de um reator final para fabricar o polímero de poliéster, perto de seu ponto de descarga, ou entre o reator final e antes de um cortador para cortar a massa fundida de poliéster, ou

d) se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização de fase de fusão, seguir pelo menos 85% do tempo para a policondensação da massa fundida de poliéster; ou

e) a It.V. da massa fundida de poliéster está dentro de +/- 0,15dL/g da It.V. obtida na solidificação; ou

f) em um ponto dentro de 30 minutos ou menos, ou 20 minutos ou menos da solidificação da massa fundida de poliéster.

O desativador pode ser adicionado à massa fundida de poliéster depois que a massa fundida de poliéster obtém uma It.V. de pelo menos 0,50dL/g, ou pelo menos 0,55dL/g, ou pelo menos 0,60dL/g, ou pelo menos 0,65dL/g, ou pelo menos 0,68dL/g, ou pelo menos 0,70dL/g, ou pelo menos 0,72dL/g ou pelo menos 0,76dL/g, ou pelo menos 0,78dL/g, e o mais preferivelmente, não obstante de quando o desativador é adicionado, o polímero resultante que sai da fabricação de fase de fusão tem uma It.V. de

pelo menos 0,68dL/g ou pelo menos 0,72dL/g ou pelo menos 0,76dL/g.

O desativador pode ser adicionado à massa fundida de poliéster quando a It.V. da massa fundida de poliéster está dentro de 0,15dL/g, ou dentro de 0,10dL/g, ou dentro de 0,05dL/g, ou dentro de 0,030dL/g, ou dentro de 0,02 da It.V. obtida na solidificação. Por exemplo, a massa fundida de poliéster pode ter uma It.V. que é 0,10dL/g abaixo da It.V. obtida na solidificação, ou ela pode ter uma It.V. que é 0,10dL/g acima da It.V. obtida na solidificação.

O desativador pode ser adicionado à massa fundida de poliéster em um ponto dentro de 30 minutos ou menos, dentro de 20 minutos ou menos, ou dentro de 10 minutos ou menos, ou 5 minutos ou menos, ou 3 minutos ou menos da solidificação da massa fundida de poliéster. A solidificação da massa fundida de poliéster tipicamente ocorre quando a massa fundida é forçada através de uma placa de matriz em um banho de água e cortada em pelotas, ou em um processo de massa fundida-para-molde quando a massa fundida é moldada por injeção em um artigo moldado. No sentido mais amplo, a solidificação ocorre quando a temperatura da massa fundida de polímero é esfriada abaixo da temperatura de fusão cristalina do polímero.

O tempo de reação da massa fundida de uma It.V. de 0,40dL/g através de e até uma It.V. na faixa de pelo menos 0,68dL/g a cerca de 0,94dL/g é preferivelmente 240 minutos ou menos, 210 minutos ou menos, 180 minutos ou menos, 150 minutos ou menos, ou 120 minutos ou menos, ou 90 minutos ou menos, ou 50 minutos ou menos. Durante os tempos estabelecidos, o vácuo aplicado está preferivelmente entre 0,5 e 1,0 mm Hg, a temperatura está preferivelmente entre 275°C a 295°C. A It.V. alvo está preferivelmente entre 0,82 e 0,92dL/g antes da desativação/estabilização.

Uma vez que o peso molecular do polímero é aumentado ao grau desejado, ele é descarregado do reator de policondensação final, neste

caso uma unidade de acabamento, para ser pelletizado. Uma bomba de engrenagem pode ser utilizada para facilitar o afunilamento de uma quantidade de polímero em massa através de um conduto para sair do vaso de acabamento. Antes de cortar o polímero fundido, e em um outro aspecto, antes de sair do reator final de fase de fusão, pode ser desejável combinar o polímero em massa na fase de fusão com uma segunda corrente que é um líquido (que inclui uma corrente fundida, dispersões, emulsões, líquidos homogêneos, e pastas fluidas heterogêneas). A segunda corrente pode ser introduzida no processo de fase de fusão em qualquer estágio antes da solidificação, mas preferivelmente entre o cortador e a entrada no reator de polímero em massa final (tal como uma unidade de acabamento). A segunda corrente pode ser introduzida depois da última metade do tempo de permanência dentro do reator final e antes do cortador.

A maneira em que a segunda corrente de líquido é introduzida e a fonte da segunda corrente de líquido não é limitada. Por exemplo, pode ser desejável tratar e adicionalmente processar uma porção de uma corrente de ar produzido pela hélice. Uma vez tratada, a porção tratada de uma corrente de ar produzido pela hélice pode ser circulada de volta ao tanque de acabamento. Em um outro exemplo, pode ser desejável introduzir uma corrente de ar produzido pela hélice (segunda corrente de líquido) na unidade de acabamento através de uma extrusora ou um meio de bombeamento de uma fonte independente de ou exceto o polímero em massa produzido no processo de fase de fusão.

O desativador de catalisador pode ser adicionado em uma corrente de ar produzido pela hélice tomada da corrente que sai do reator de policondensação final e recirculado de volta no reator final ou em um ponto antes que a corrente de ar produzido pela hélice é tomada da corrente de fase de fusão que sai do reator final. Além disso, outros compostos tais como corantes, aditivos de reaquecimento, ou outros aditivos podem ser

adicionados em uma corrente de ar produzido pela hélice dependendo da adequação para requerimentos de uso do polímero em sua aplicação final. Qualquer um ou uma mistura destes aditivos pode ser contida na segunda corrente de líquido.

5 Polímeros cristalizados que são catalisados por sistemas de alumínio/metalo alcalino terroso ou metal alcalino tendem a ser mais brilhantes ou ter valores de cor L^* mais altos em relação aos polímeros cristalizados catalisados por sistemas de antimônio sob as mesmas condições de polimerização. Além disso, a adição posterior de um composto de fósforo a
10 fusões de poliéster catalisadas por sistemas de alumínio/metalo alcalino terroso ou metal alcalino produz polímeros que quando cristalizados têm valores de cor L^* ainda mais altos ou brilho mais alto em relação ao caso sem fósforo, que podem ter It.V um pouco mais alta. Por exemplo, os polímeros cristalizados de poliéster obtidos pelo processo da invenção têm um L^* de
15 pelo menos 55, ou pelo menos 60, ou pelo menos, 65, ou pelo menos 70.

Uma vez que a It.V. desejada é obtida, o polímero de poliéster fundido nos reatores de fase de fusão podem ser descarregados como um produto de fase de fusão e solidificados.

O produto de fase de fusão é processado a uma forma
20 desejada, tal como partículas amorfas; entretanto, pelotas cristalizadas são preferidas. A forma das partículas de polímero de poliéster não é limitada, e pode incluir partículas separadas moldadas regulares ou irregulares sem limitação em suas dimensões, incluindo estrelas, esferas, esferóides, globóides, pelotas cilindricamente moldadas, pelotas convencionais, pastilhas,
25 e qualquer outra forma, mas partículas são distinguidas de uma folha, película, pré-formas, filamentos ou fibras.

O método para solidificar o polímero de poliéster do processo de fase de fusão não é limitado. Por exemplo, polímero de poliéster fundido do processo de fase de fusão pode ser guiado através de uma matriz, ou

meramente cortado, ou ambos guiados através de uma matriz seguido pelo corte do polímero fundido. Uma bomba de engrenagem pode ser usada como a força motriz para guiar o polímero de poliéster fundido através da matriz. Ao invés de usar uma bomba de engrenagem, o polímero de poliéster fundido pode ser alimentado em uma extrusora de rosca única ou dupla e extrusado através de uma matriz, opcionalmente em uma temperatura de 190°C ou mais no bocal da extrusora. Uma vez através da matriz, o polímero de poliéster pode ser retirado em filamentos, contatado com um fluido frio, e cortado em pelotas, ou o polímero pode ser pelletizado na cabeça da matriz, opcionalmente submerso. A massa fundida de polímero de poliéster é opcionalmente filtrada para remover particulados em um tamanho designado antes de ser cortada. Qualquer método e aparelho de pelletização a quente ou corte em cubos convencionais podem ser usados, incluindo mas não limitados a corte em cubos, pelletização de filamento e pelletização de filamento (deslocamento forçado), formadores de pastilhas, pelletizadores em anel de água, pelletizadores de face quente, pelletizadores submersos e pelletizadores centrífugados.

O polímero de poliéster é um que é cristalizável. O método e aparelho usado para cristalizar o polímero de poliéster não é limitado, e inclui cristalização térmica em um gás ou líquido. A cristalização pode ocorrer em um vaso mecanicamente agitado; um leito fluidizado; um leito agitado por movimento de fluido; um vaso ou tubo não agitado; cristalizado em um meio líquido acima da T_g do polímero de poliéster, preferivelmente a 140°C a 190°C; ou quaisquer outros meios conhecidos na técnica. Também, o polímero pode ser cristalizado por esforço. O polímero também pode ser alimentado a um cristalizador em uma temperatura de polímero abaixo de sua T_g (do vidro), ou ele pode ser alimentado a um cristalizador em uma temperatura de polímero acima de sua T_g . Por exemplo, o polímero fundido do reator de polimerização de fase de fusão pode ser alimentado através de

uma placa de matriz e cortado submerso e depois imediatamente alimentado a um cristalizador térmico sem resfriar a temperatura média da pelota de polímero abaixo de sua T_g . Alternativamente, o polímero fundido pode ser cortado, deixado para resfriar até abaixo de sua T_g , e depois alimentado a um
5 aparelho de cristalização térmica submerso ou qualquer outro aparelho de cristalização adequado. Ou, o polímero fundido pode ser cortado em qualquer maneira convencional, deixado resfriar até abaixo de sua T_g , opcionalmente armazenado, e depois cristalizado.

Outros componentes também podem ser adicionados às
10 combinações de polímero da presente invenção para realçar as propriedades de desempenho dos polímeros de poliéster. Por exemplo, auxiliares de cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, agentes desmoldantes, antioxidantes, desativadores de catalisador, corantes, agentes de nucleação, compostos redutores de acetaldeído, outros auxiliares de realce
15 da taxa de reaquecimento, e cargas e semelhantes podem ser incluídos. O polímero também pode conter quantidades pequenas de agentes de ramificação tais como comonômeros trifuncionais ou tetrafuncionais tais como anidrido trimelítico, trimetilol propano, dianidrido piromelítico, pentaeritritol, e outros poliácidos ou dióis de formação de poliéster
20 geralmente conhecidos na técnica. Todos estes aditivos e muitos outros e seu uso são bem conhecidos na técnica e não requerem debate extensivo. Qualquer um destes compostos pode ser usado na presente composição.

Exemplos de aditivos de reaquecimento (um aditivo de reaquecimento é considerado um composto adicionado à massa fundida ao
25 contrário da formação de um auxiliar de reaquecimento *in situ*) incluem carbono ativado, negro-de-fumo, metal antimônio, estanho, nitreto de titânio, titânio, cobre, prata, ouro, paládio, platina, óxido de ferro negro, e semelhantes, assim como corantes de absorção próxima do infravermelho, incluindo, mas não limitados àqueles divulgados na Patente U.S. 6.197.851

que é incorporada aqui por referência.

Partículas de nitreto de titânio podem ser adicionadas como um aditivo de reaquecimento em qualquer ponto durante a polimerização dos polímeros de poliéster, ou posteriormente, incluindo à zona de esterificação, à zona de policondensação compreendida da zona de pré-polímero e da zona de acabamento, à ou antes da zona de pelletização, e em qualquer ponto entre ou dentro estas zonas. As partículas de nitreto de titânio também podem ser adicionadas a pelotas estabelecidas sólidas conforme elas estão saindo do reator de estado sólido. Além disso, as partículas de nitreto de titânio podem ser adicionadas aos polímeros de poliéster em combinação com outras alimentações a uma extrusora usada para fabricar os polímeros de poliéster em película, ou podem ser alimentadas separadamente à extrusora. Para clareza, as partículas podem ser adicionadas na fase de fusão ou à extrusora sem solidificar e isolar o polímero de poliéster em pelotas. As partículas também podem ser adicionadas em qualquer ponto em um processo subsequente para fabricar as combinações de polímero. Em cada exemplo em um ponto da adição, as partículas podem ser adicionadas como um pó puro, ou em um líquido, ou um polímero concentrado, e podem ser adicionadas ao PET virgem ou reciclado, ou adicionadas como um polímero concentrado usando PET virgem ou reciclado como o carregador de polímeros de poliéster.

As partículas de nitreto de titânio podem ter um tamanho de partícula médio, por exemplo, de cerca de 1 nm a cerca de 1.000 nm, ou de 1 nm a 300 nm, ou de 1 nm a 100 nm, ou de 5 nm a 30 nm, e podem estar presentes nas combinações de polímero da invenção em quantidades, por exemplo, de cerca de 0,5ppm a cerca de 1.000ppm, ou de 1ppm a 200, ou de 1ppm a 50ppm.

As combinações de polímero da presente invenção também compreendem um modificador de impacto compreendendo um ou mais

homopolímero, copolímero, ou polímeros de ordem superior (por exemplo, terpolímeros) com base em poliolefina compreendendo ainda pelo menos cerca de 30 por cento em mol de resíduos de etileno, resíduos de propileno ou uma mistura destes. Opcionalmente, até 90% em peso deste modificador de impacto podem consistir de partículas de borracha pré-formadas juntamente com o um ou mais homopolímero, copolímero, ou polímeros de ordem superior com base em poliolefina (daqui por diante algumas vezes referido como “polímeros de poliolefina”). O modificador de impacto pode ser formado de um único polímero de poliolefina, e/ou combinações de um ou mais polímeros de poliolefina.

Polímeros de poliolefina tanto de cadeia ramificada quanto reta podem ser úteis como modificadores de impacto nas combinações de polímero inventivas e podem ser representados pela fórmula



em que

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

B representa monóxido de carbono;

C representa resíduos derivados de um monômero insaturado selecionado de ácidos carboxílicos α,β -etilenicamente insaturados tendo de 3 a 8 átomos de carbono e derivados destes selecionados de monoésteres de álcoois tendo 1 a 30 átomos de carbono e ácidos dicarboxílicos e anidridos de ácidos dicarboxílicos e sais metálicos de monocarboxílico, dicarboxílico e monoésteres de ácidos dicarboxílicos tendo de 0 a 100 por cento dos grupos ácido carboxílico ionizados por neutralização com íons metálicos e ácidos dicarboxílicos e monoésteres de ácidos dicarboxílicos neutralizados por oligômeros de caprolactama terminado em amina tendo um grau de polimerização de 6 a 24;

D representa resíduos derivados de um epóxido etilenicamente

insaturado contendo 4 a 11 átomos de carbono;

E representa resíduos derivados de um monômero etilenicamente insaturado selecionado de ésteres de acrilato tendo 4 a 22 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos tendo de 1 a 20 átomos de carbono, éteres vinílicos tendo 3 a 20 átomos de carbono, haletos de vinila e vinilideno, e nitrilas tendo de 3 a 6 átomos de carbono;

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

G representa resíduos derivados de um monômero etilenicamente insaturado selecionado da classe que consiste de compostos ramificados, de cadeia reta e cíclicos tendo de 4 a 14 átomos de carbono e pelo menos uma ligação carbono-carbono insaturada não conjugada adicional capaz de ser enxertada com um monômero tendo pelo menos um grupo reativo do tipo definido em C e D;

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

Exemplos dos ácidos carboxílicos α,β -etilenicamente insaturados e ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos α,β -etilenicamente insaturados representados por C incluem ácidos acrílicos, metacrílicos e etacrílicos e ésteres alquílicos destes em que o radical alquila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de ácidos dicarboxílicos etilenicamente

insaturados e sais metálicos dos ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e do monoéster do ácido dicarboxílico e derivados neutralizados destes incluem, ácido maleico, anidrido maleico, éster monoetílico do ácido maleico, sais metálicos de éster monoetílico do ácido maleico, ácido fumárico, éster monoetílico do ácido fumárico, ácido itacônico, ácido vinil benzóico, ácido vinil ftálico, sais metálicos de éster monoalquílico do ácido fumárico, monoésteres alquílicos de ácidos maleico, fumárico, itacônico em que o grupo alquila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Os grupos carboxila de tais ácidos pode ser neutralizado por oligômeros de caprolactama terminados em amina tendo um grau de polimerização de 6 a 24. Exemplos dos éteres vinílicos, ésteres vinílicos, haletos de vinila e vinilideno e alquilynitrilas etilenicamente insaturados incluem éteres vinil alquílicos em que o grupo alquila contém 1 a 20 átomos de carbono, benzoato de vinila, naftoato de vinila, cloreto de vinila, fluoreto de vinilideno, e acrilonitrila. Exemplos dos epóxidos insaturados tendo 4 a 11 átomos de carbono incluem metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila, éter alil glicidílico, éter vinil glicidílico, itaconato de glicidila, 3,4-epóxi-1-butenos, e semelhantes. Exemplos ilustrativos de monômeros dos quais os resíduos F podem ser obtidos são estireno, isobutileno, vinil naftaleno, vinil piridina, vinil pirrolidona, mono-, di-, e tri-cloroestireno, R'-estireno onde R' é 1 a 10 átomos de carbono, buteno, octeno, deceno, etc., e semelhantes. Exemplos ilustrativos de monômeros dos quais os resíduos G podem ser obtidos incluem butadieno, hexadieno, norbomadieno, isopreno, divinila, alil estireno, e semelhantes.

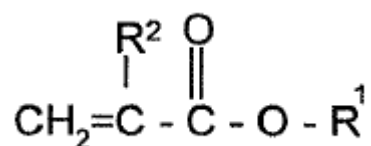
O modificador de impacto preferivelmente compreende cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso de resíduos contendo epóxi derivados de monômeros selecionados de metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila, éter alil glicidílico, 3,4-epóxi-1-butenos, ou uma mistura de quaisquer dois ou mais de tais monômeros. Estes monômeros contendo epóxi podem ser introduzidos em o um ou mais polímeros de poliolefina durante a

polimerização, ou eles podem ser subsequentemente enxertados sobre o uma ou mais poliolefinas. Tais modificadores de impacto contendo epóxi são bem conhecidos na técnica e estão disponíveis de uma pluralidade de fabricantes.

O um ou mais polímeros de poliolefina podem ser modificados com monômeros contendo um grupo epóxi funcional incluem, mas não são restritos a, polietileno; polipropileno; polibuteno; copolímeros e terpolímeros com base em etileno contendo acetato de vinila, acrilato de alquila, metacrilato de alquila onde o grupo alquila pode ser metila, etila, butila ou etilexila; copolímeros de etileno-propileno (EPR); etileno-propileno-dieno (EPDM); borracha natural; polibutadieno; poliisopreno; acrilonitrila-butadieno (borracha de nitrila); estireno-butadieno (SBR); estireno-butadieno-estireno (SBS); estireno-etileno-buteno-estireno (SEBS); acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS); metacrilato de metila-acrilato de butila (núcleo-casca acrílico); metacrilato de metila-butadieno-estireno (núcleo-casca de MBS); ou combinações destes. Destes materiais, aqueles com base em polietileno são preferidos.

Um grupo útil de polímeros de poliolefina contendo epóxi tem, por exemplo, as respectivas fórmulas gerais E/Y e E/X/Y em que:

X representa resíduos derivados de



em que R¹ é alquila de até cerca de 8 átomos de carbono, ou um alquila de 1 a 4 átomos de carbono, e R² é hidrogênio, metila ou etila, e X constitui cerca de 10 a 40 por cento em peso, ou 15 a 35 por cento em peso, ou 20 a 35 por cento em peso, de copolímero E/X/Y;

Y representa resíduos derivados, por exemplo, de metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila, éter alil glicidílico e 3,4-epóxi-1-butenos que constituem cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, ou de 2 a 10 por

cento em peso, de copolímero E/Y ou E/X/Y; e

E representa resíduos de etileno que constituem o restante da composição.

O modificador de impacto também pode compreender uma
5 combinação ou mistura de um ou mais polímeros de poliolefina E/Y, E/X, ou E/X/Y, e opcionalmente, um polímero de polietileno ou polipropileno. Assim, quando foi mencionado que o modificador de impacto das combinações de polímero inventivas compreende resíduos de um ou mais monômeros, nem todos de o um ou mais polímeros de poliolefina precisam conter tais resíduos,
10 nem precisa o modificador de impacto conter mais do que um copolímero de poliolefina, visto que um único copolímero pode conter todos os resíduos descritos. Similarmente, quando foi mencionado que o modificador de impacto compreende resíduos de monômero, tais resíduos de monômero podem ser fornecidos em um único polímero de poliolefina ou em polímeros
15 de poliolefina múltiplos, polímero de poliolefina este que pode ser ou não os mesmos polímeros de poliolefina como aqueles contendo quaisquer outros resíduos descritos.

Em um aspecto, os polímeros de poliolefina contendo etileno-
metacrilato de glicidila (GMA) (E/GMA) em uma quantidade de cerca de 2 a
20 cerca de 10 por cento em peso de resíduos de GMA são adequados para modificadores de impacto da presente invenção. Em um outro aspecto, polímeros de poliolefina com base em etileno-acrilato de metila-GMA, etileno-acrilato de etila-GMA ou etileno-acrilato de butila-GMA contendo
cerca de 20 a cerca de 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquila
25 e cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso de resíduos de GMA são adequados para modificadores de impacto da presente invenção. Em um outro aspecto, a concentração dos modificadores de impacto contendo epóxi nas combinações de polímero da presente invenção pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 30 por cento em peso ou de 3 a 15 por cento em peso, ou

de 5 a 12 por cento em peso, com base no peso total do componente de modificação de impacto. Ainda em um outro aspecto, a concentração dos modificadores de impacto contendo epóxi nas combinações de polímero da presente invenção pode ser, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 35 por cento em peso ou de 20 a 33 por cento em peso, ou de 25 a 30 por cento em peso, com base no peso total da combinação de polímero. Por exemplo, combinações de polímero contendo cargas mais altas de modificador de impacto podem ser adequadas para o uso como concentrados de modificador de impacto como descrito em outra parte aqui.

Em um outro aspecto, até cerca de 90% de um ou mais modificadores de impacto podem consistir de partículas elastoméricas pré-formadas tais como uma borracha de núcleo-casca. Este modificador de impacto do tipo núcleo-casca pode consistir de:

(A) um polímero do tipo núcleo-casca compreendendo, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 95% em peso de uma primeira fase elastomérica polimerizada de um sistema de monômero compreendendo, por exemplo, de cerca de 75 a cerca de 99,8% em peso de acrilato de alquila C_1 a C_6 , de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso de monômero reticulante, e de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso de monômero de ligação do enxerto, o dito monômero reticulante sendo um monômero polietilenicamente insaturado tendo uma pluralidade de grupos reativos polimerizáveis por adição todos os quais polimerizam substancialmente na mesma taxa de reação, e o dito monômero de ligação do enxerto sendo um monômero polietilenicamente insaturado tendo uma pluralidade de grupos reativos polimerizáveis de adição, pelo menos um dos quais polimeriza em uma taxa substancialmente diferente da polimerização de pelo menos um outro dos ditos grupos reativos; e cerca de 75 a cerca de 5 por cento em peso de uma fase termoplástica rígida, final polimerizada na presença da dita fase elastomérica. Esta camada final pode conter espécies químicas que reagem com o um ou mais homopolímeros ou

copolímeros de PET da presente invenção para melhorar a adesão ao polímero de poliéster; e

(B) um polímero do tipo núcleo-casca com base em butadieno formado entre um polímero de butadieno onde as unidades de butadieno são responsáveis por pelo menos 50 por cento em mol do polímero total e pelo menos um monômero de vinila.

Estas partículas pré-formadas podem ser de distribuição de tamanho unimodal ou multimodal. Um exemplo de um modificador de impacto do tipo núcleo-casca útil na presente invenção é disponível da Rohm and Haas sob a marca Paraloid EXL-5375. Partículas de borracha de desempenho similar ou misturas de vários tipos de partículas pré-formadas também podem ser usadas.

O um ou mais modificadores de impacto podem ser adicionados usando procedimentos bem conhecidos na técnica, tais como extrusão de composição, alimentada de uma corrente separada, ou pré-composta com outros aditivos descritos nesta invenção.

Em um aspecto, um concentrado de modificador de impacto em um PET, homopolímero ou copolímero pode ser fabricado e deixado em uma extrusora ou máquina de moldagem por injeção em uma taxa desejada para produzir a quantidade desejada de modificador de impacto na combinação de polímero da invenção. O concentrado de modificador de impacto conteria assim a concentração mais alta de modificador de impacto do que aquela desejada na combinação de polímero, que pode estar na forma de um recipiente. Assim, o modificador de impacto das combinações de polímero da invenção pode ser fornecido como um concentrado, em que o modificador de impacto pode estar presente no concentrado de modificador de impacto em uma quantidade, por exemplo, de pelo menos cerca de 10,0% em peso, ou pelo menos 15,0% em peso, ou pelo menos 20% em peso, ou até cerca de 30% em peso, em cada caso com base no peso total do concentrado

de modificador de impacto. O restante do concentrado de modificador de impacto pode compreender, por exemplo, um polímero de poliéster ou um outro polímero termoplástico compatível com as combinações de polímero inventivas (por exemplo, o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET da combinação inventiva).

As combinações de polímero da invenção podem ser preparadas por uma variedade de métodos. Em um aspecto, homopolímero ou copolímero de PET e o um ou mais modificadores de impacto podem ser separadamente secos em uma atmosfera de ar seco ou nitrogênio seco, alimentado a um para produzir uma combinação de polímero fundida, e a combinação de polímero fundida processada em um artigo acabado (por exemplo, extrusado apesar da matriz de uma linha de extrusão de película ou folha). Em um outro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto são alimentados à zona de processamento de massa fundida tal que a combinação de polímero fundida contém modificador de impacto em uma quantidade, por exemplo, até 20% em peso, ou até 25% em peso, ou até cerca de 30% em peso, com base no peso total da combinação de polímero, e é retirada através de uma matriz de haste e pelletizada para o uso como um concentrado de modificador de impacto. O concentrado de modificador de impacto e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET depois podem ser secos e introduzidos em uma zona de processamento de massa fundida para produzir uma combinação de polímero fundida da invenção com o nível desejado de modificador de impacto, e processados em um artigo acabado. Ainda em um outro aspecto, o um ou mais modificador de impacto ou concentrado de modificador de impacto podem ser introduzidos diretamente nos homopolímeros ou copolímeros de PET fundidos durante a polimerização, para produzir a combinação de polímero da invenção.

Assim, as combinações de polímero da invenção podem ser preparadas por qualquer processo adequado, incluindo aqueles ainda a serem

inventados, talvez o mais simples sendo por extrusão por fusão. Em um tal processo, sozinho ou em combinação com uma etapa de fabricação, pelo menos uma porção de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET podem ser alimentados em uma extrusora. Por exemplo, o um ou mais

5 modificadores de impacto ou concentrado de modificador de impacto podem ser separadamente transportados à extrusora e introduzidos na zona de mistura da extrusora. O tempo de permanência pode ser, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 5 minutos em uma faixa de temperatura, por exemplo, de cerca de 250°C a cerca de 310°C. Em um outro aspecto, o um ou mais modificadores

10 de impacto ou concentrado de modificador de impacto podem ser introduzidos na extrusora e a taxa de introdução ajustada para fornecer a quantidade de modificador de impacto necessária para obter a dureza desejada em artigos produzidos da combinação de polímero inventiva. Ainda em um outro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto podem ser

15 introduzidos na extrusora em uma taxa para fornecer a quantidade desejada de modificador de impacto para produzir o concentrado de modificador de impacto. O concentrado de modificador de impacto subsequentemente pode ser introduzido na extrusora com um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET para produzir as combinações de polímero inventivas.

20 Uma faixa típica para o um ou mais modificadores de impacto em tais concentrados de modificador de impacto pode ser, por exemplo, de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso, ou de 15% em peso a 33% em peso, ou de 20% em peso a 30% em peso, em cada caso com base no peso total do concentrado de modificador de impacto. O concentrado de

25 modificador de impacto pode ser introduzido em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de poliéster para fornecer uma combinação de polímero com uma carga de modificador de impacto de, por exemplo, pelo menos cerca de 2% em peso, ou pelo menos 4% em peso, ou pelo menos 6% em peso, ou até 10% em peso, ou até 12% em peso, ou até cerca de 15% em

peso, em cada caso com base no peso total das combinações de polímero inventivas do pedido.

Em um aspecto, pelo menos uma porção do polímero de poliéster utilizado na invenção é fundida combinada com o um ou mais modificadores de impacto de modo a formar concentrados de modificador de impacto compreendendo predominantemente o polímero de poliéster utilizado na invenção. O concentrado de modificador de impacto pode ser combinado por fusão com polímeros de poliéster adicionais para fornecer modificador de impacto suficiente para a combinação de polímero para comunicar a dureza necessária em artigos produzidos da combinação de polímero.

Em um outro aspecto, os polímeros de poliéster podem ser combinados por fusão com o um ou mais modificadores de impacto para produzir as combinações de polímero inventivas, por exemplo alimentando-se o um ou mais modificadores de impacto diretamente em uma máquina de fabricação secundária, tal como uma extrusora de extrusão de película.

Ainda em um outro aspecto, os polímeros de poliéster podem ser combinados com o um ou mais modificadores de impacto para produzir as combinações de polímero inventivas, por exemplo, alimentando-se os modificadores de impacto diretamente no reator de polimerização que produz o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET.

O um ou mais modificadores de impacto podem ser adicionados ao reator de polimerização, puro ou como um concentrado, em locais incluindo, mas não limitados a, no começo da esterificação, próximo à saída de um reator de esterificação (isto é, onde existe mais do que 50% conversão), próximo à entrada para um reator de pré-polímero, próximo à saída para um reator de pré-polímero, em um ponto entre a entrada e a saída de um reator de pré-polímero, próximo à entrada para um reator de policondensação, ou em um ponto entre a entrada e a saída de um reator de policondensação, ou em um ponto entre a saída de um reator de

policondensação e uma matriz para formar pelotas, folhas, fibras, pré-formas de frasco, ou semelhantes.

Ainda em um outro aspecto, o um ou mais modificadores de impacto podem ser introduzidos, puros ou como um concentrado, no reator de policondensação final que produz o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET pertos do final do processo de polimerização, por exemplo em qualquer um dos pontos seguintes:

a. se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização de fase de fusão, adicionar o um ou mais polímeros de poliolefina dentro de um reator final para fabricar o polímero de poliéster, perto de seu ponto de descarga, ou entre o reator final e antes de um cortador para cortar a massa fundida de poliéster; ou

b. depois que a It.V. do polímero elevou a pelo menos 0,5dL/g, ou

c. depois que o vácuo aplicado à massa fundida de poliéster, se algum, é liberado, pelo menos parcialmente; ou

d. se a massa fundida de poliéster está presente em um processo de polimerização de fase de fusão, seguir pelo menos 75% do tempo de policondensação;

e. à massa fundida de poliéster no processo de fase de fusão em um ponto dentro de +/- 0,15dL/g, da It.V. obtida na solidificação; ou

f. em um ponto no máximo 30 minutos antes de solidificar a massa fundida, ou no máximo 20 minutos antes de solidificar a massa fundida.

Em um aspecto, o modificador de impacto pode ser adicionado à massa fundida de poliéster, puro ou como um concentrado, depois que a massa fundida de poliéster obtém uma It.V. de pelo menos 0,50dL/g, ou pelo menos 0,55dL/g, ou pelo menos 0,60dL/g, ou pelo menos 0,65dL/g, ou pelo menos 0,68dL/g, ou pelo menos 0,70dL/g, ou pelo menos 0,72dL/g ou pelo

menos 0,76dL/g, ou pelo menos 0,78dL/g. Quando um processo único de fase de fusão é usado para preparar o poliéster, o polímero que sai da fabricação de fase de fusão tipicamente tem uma It.V. de pelo menos 0,68dL/g, ou pelo menos 0,72dL/g, ou pelo menos 0,76dL/g.

5 Em um outro aspecto, modificador de impacto pode ser adicionado, puro ou como um concentrado, à massa fundida de poliéster durante ou depois da liberação do vácuo da massa fundida de poliéster que passa por reações de policondensação, ou depois de levando a pressão em uma zona de policondensação ou reator de um nível mais baixo de 10 mm Hg
10 ou menos ou de um nível mais baixo de 3 mm Hg ou menos a um nível de 300 mm Hg ou maior, ou 450 mm Hg ou maior, ou 600 mm Hg ou maior, ou até a pressão atmosférica ou maior, e preferivelmente antes que a massa fundida de poliéster seja solidificada.

 Em um outro aspecto, o modificador de impacto pode ser
15 adicionado, puro ou como um concentrado, em um local perto ou no final de um reator final ou entre o reator final e antes de um cortador. Por exemplo, o modificador de impacto pode ser adicionado ao último reator de policondensação em um local proximal à saída do último reator de policondensação, ou a um tubo que conecta direta ou indiretamente o último
20 reator de policondensação e uma bomba de engrenagem ou extrusora que fornece a força motriz para guiar a massa fundida através de uma placa de matriz ao corte em que o dito tubo é guiado de volta ou proximal à saída ou ao fundo do último reator de policondensação, ou a uma entrada de tubo ao último reator de policondensação que é proximal à sua saída.

25 Por proximal à saída do último reator de policondensação, significa que o local de adição está dentro dos últimos 25% ou menos do dito reator ou dentro dos últimos 15% ou menos do dito reator ou preferivelmente nos últimos 10% ou menos do dito reator. A porcentagem pode ser em comprimento ou altura ou volume do último reator de policondensação.

Preferivelmente a porcentagem é em comprimento ou altura. As últimas porcentagens de comprimentos, alturas ou volumes são medidas partindo da saída do último reator de policondensação.

5 Ainda em um outro aspecto, o modificador de impacto, puro ou como um concentrado, pode ser adicionado à massa fundida de poliéster seguindo pelo menos 85%, ou pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, ou pelo menos 98%, ou cerca de 100% do tempo de policondensação médio. O tempo de policondensação médio é uma medida do tempo médio decorrido entre quando uma porção dada da massa fundida entra no início da zona de policondensação a quando esta porção dada da massa fundida atinge a saída da massa fundida de poliéster do último reator de policondensação. O tempo de policondensação médio ou tempo de permanência médio na zona de policondensação pode ser medido por estudos traçadores ou modelagem.

15 Em um outro aspecto, o modificador de impacto, puro ou como um concentrado, pode ser adicionado à massa fundida de poliéster quando a It.V. da massa fundida de poliéster está dentro de 0,15dL/g, ou dentro de 0,10dL/g, ou dentro de 0,05dL/g, ou dentro de 0,030dL/g, ou dentro de 0,02 da It.V. obtida na solidificação. Por exemplo, a massa fundida de poliéster pode ter uma It.V. que é 0,10dL/g abaixo da It.V. obtida na solidificação, ou ela pode ter uma It.V. que é 0,10dL/g acima da It.V. obtida na solidificação.

25 Ainda em um outro aspecto, o modificador de impacto pode ser adicionado, puro ou como um concentrado, à massa fundida de poliéster em um ponto dentro de 30 minutos ou menos, dentro de 20 minutos ou menos, ou dentro de 10 minutos ou menos, ou 5 minutos ou menos, ou 3 minutos ou menos, da solidificação da massa fundida de poliéster. A solidificação da massa fundida de poliéster tipicamente ocorre quando a massa fundida é forçada através de uma placa de matriz em um banho de água e cortada em pelotas, ou em um processo de massa fundida-para-molde

quando a massa fundida é moldada por injeção em um artigo moldado. No sentido mais amplo, a solidificação ocorre quando a temperatura da massa fundida de polímero é esfriada abaixo da temperatura de fusão cristalina do polímero.

5 Quando uma porção de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET é combinada com o modificador de impacto de modo a formar tais concentrados, a quantidade de modificador de impacto em tais concentrados de modificador de impacto pode variar, por exemplo, de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso ou de 10% em peso a 35% em peso,
10 ou de 15% em peso a 30% em peso, em cada caso com base no peso total da combinação de polímero. Estes concentrados depois podem ser combinados ainda com quantidades adicionais de um ou mais homopolímeros ou copolímeros de PET para obter as quantidades de modificador de impacto essencialmente presentes nas composições de poliéster da invenção. O
15 modificador de impacto e suas quantidades são como descrito ainda em outra parte aqui.

A quantidade total do modificador de impacto nas composições de poliésteres inventivas da invenção pode variar amplamente, e dependerá em parte da dureza em temperatura baixa desejada para a aplicação
20 particular. Tipicamente, a quantidade total de modificador de impacto nas combinações de polímero da invenção pode ser, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 20% em peso, ou de 3% em peso a cerca de 15% em peso, ou de 5% em peso a 14% em peso, em cada caso com base no peso total dos polímeros de poliéster e do modificador de impacto. Na escolha da quantidade de
25 modificador de impacto desejado, consideração é dada a vários fatores tais como projeto do artigo (por exemplo, projeto da bandeja), requerimentos de temperatura em uso mínimo para o artigo específico, tipo e composição do modificador de impacto (por exemplo, concentração de GMA em o um ou mais polímeros de poliolefina), e custos do modificador de impacto, que

influenciam a quantidade de modificador de impacto usado.

Em geral, quantidades adequadas de impacto para aplicações de bandeja de alimento variam de cerca de 2,0% em peso, ou de 4% em peso, até cerca de 16% em peso, ou até 13% em peso, ou até 10% em peso.

- 5 Conseqüentemente, em um outro aspecto, a quantidade de modificador de impacto varia de cerca de 2,0% em peso, ou de 4% em peso, até cerca de 14% em peso, ou até 12% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total da combinação de polímero inventiva.

- 10 Bandejas de alimento compreendendo combinações de polímero de PET cristalizado (CPET) têm boa estabilidade dimensional sobre as faixas de temperatura comumente encontradas durante o cozimento tanto em microondas quanto em forno convencional. Bandejas de alimento de CPET são convenientemente fabricadas primeira extrusando-se uma película de combinação de polímero, depois termoconformação da película (vitrificada
- 15 ou fundida) em bandejas em uma matriz aquecida. Dois processos estão em uso para a termoconformação de bandejas de alimento de combinações de polímeros de poliéster cristalizáveis, entretanto as propriedades físico-químicas das combinações de polímero usadas nestes processos são
- 20 significativamente diferentes. No primeiro processo, algumas vezes denominado o processo “alimentado por rolo” ou “em linha”, como divulgado na Patente U.S. 3.496.143, o processo de termoconformação tanto forma a forma da bandeja quanto cristaliza a combinação de película de polímero, que é fornecido como uma película vitrificada (amorfa). O polímero de poliéster obtido da fusão é amorfo, e o desenvolvimento de cristalinidade
- 25 necessário para obter as propriedades físicas desejadas. Neste primeiro processo, uma película amorfa (a.k.a., folha amorfa) de combinação de polímero é aquecida, e depois fornecida a um molde aquecido, por exemplo um molde formado entre duas prensas de platina aquecidas. A película quente pode ser fabricada para adaptar-se ao molde aquecido, por exemplo, por

aplicação de um vácuo. A cristalização depois é realizada mantendo-se a película de poliéster termoconformada em uma temperatura entre sua temperatura de transição vítrea, T_g , e sua temperatura de fusão cristalina, T_m , durante uma quantidade suficiente de tempo mantendo-se a película termoconformada em contato com o molde aquecido. A cristalização da película em sua forma líquida produz a estabilidade em temperatura alta desejada do artigo termoconformado, e permite sua remoção do molde sem dano. Um nível desejado de cristalinidade é, por exemplo, pelo menos cerca de 20%, ou pelo menos 24%, ou pelo menos 28%, ou pelo menos 32%, ou até cerca de 34%. Assim, neste primeiro processo, a película de poliéster é aquecida de abaixo sua temperatura de transição vítrea a uma faixa de temperatura em que a cristalização pode ocorrer.

Nos processos de termoconformações secundários, uma película de combinação de polímero fundida é extrusada e a combinação de polímero fundida é termoconformada em um artigo retirando-se a película fundida em um molde antes da vitrificação completa da película de combinação de polímero fundida. Como com o primeiro processo, a película é retirada na cavidade do molde, por exemplo, por aplicação de um vácuo e mantida em contato com o molde aquecido até que o artigo exibe pelo menos 20%, ou pelo menos 24%, ou pelo menos 28%, ou pelo menos 32%, ou até cerca de 34% de cristalinidade. Este processo é denominado o processo de massa fundida-para-molde. Ao contrário do processo alimentado por rolo onde a película de poliéster é aquecida de abaixo de sua T_g , no processo de massa fundida-para-molde, a película fundida de poliéster está em ou acima de sua T_g . Assim, o processo de cristalização é completamente diferente, e foi verificado, em geral, que os nucleadores de cristalização eminentemente adequados para o processo alimentado por rolo são inadequados para o processo de massa fundida-para-molde. As diferenças na cristalização devido à história térmica do poliéster são debatidas por D.W. van Krevelen,

CHIMIA, 32 (1978), página 279, onde grandes diferenças na densidade de nucleação são observadas com diferenças em história térmica, isto é dependendo de se o polímero é aquecido de abaixo da temperatura de transição vítrea ou esfriado da massa fundida até a temperatura de fusão.

5 Poliésteres cristalizáveis não modificados tais como tereftalato de polietileno (PET) cristalizam lentamente quando esfriados da massa fundida ou aquecidos de abaixo da temperatura de transição vítrea. Para obter economia de fabricação aceitável, é necessário que a taxa de cristalização térmica no molde seja rápida.

10 A taxa de cristalização de PET e outros poliésteres foi aumentada através do uso de aditivos. Um método bem conhecido para aumentar a taxa de cristalização é incorporar um nucleador de cristalização no poliéster. Estes realçadores de taxa de cristalização tipicamente são sólidos inorgânicos ou orgânicos finamente dispersos por todo o poliéster. Exemplos
15 de nucleadores inorgânicos incluem talco, TiO_2 , negro-de-fumo, e zeólitos, enquanto exemplos de nucleadores orgânicos incluem poliolefinas tais como polietileno de densidade baixa, polietileno de densidade alta, polipropileno, polibuteno, e polimetil penteno. Uma lista mais extensiva de nucleadores opcionais é divulgada na Patente U.S. 7.015.267 incorporada aqui por
20 referência. Tais nucleadores tipicamente são usados em uma concentração, em relação ao poliéster que é nucleado, em quantidades de cerca de 0,01% em peso a cerca de 5% em peso. A grande maioria da técnica anterior que esforça-se para aumentar a taxa de cristalização de artigos de poliéster é relacionada com a cristalização durante o resfriamento do polímero,
25 especialmente em processos de moldagem por injeção. Uma característica de muitos nucleadores de cristalização bem conhecidos na técnica, tais como talco, é que eles promovem a cristalização durante o resfriamento da massa fundida assim como durante o aquecimento de abaixo da temperatura de transição vítrea. Estes tipos de nucleadores podem ser apropriados para o

segundo processo debatido acima (isto é, um processo de massa fundida-para-molde) onde a película fundida extrusada é formada na forma de um artigo e cristalizada antes que a película fundida é esfriada a uma temperatura abaixo da T_g da combinação de polímero fundida compreendendo a película fundida.

5 O Pedido US 20050261463 (incorporado aqui por referência em sua totalidade) divulga composições de poliéster cristalizáveis contendo um nucleador de cristalização de poliamida alifática exibindo taxas de cristalização controlável e ajustável no resfriamento da massa fundida e são adequadas em processos de massa fundida-para-molde. Nucleadores
10 divulgados incluem mas não são limitados a polibutilenoadipamida, poliexilenoadipamida, polioctilenoadipamida, policaprolactama, poliamida-11, poliamida-12, e outras poliamidas alifáticas que são conceitualmente o produto de condensação de uma alquilenodiamina C4-12 e um ácido dicarboxílico C4-12, ou de um ácido aminocarboxílico ou lactama cíclica.
15 Embora a poliamida também possa conter uma porção menor de resíduos aromáticos, estes devem ser menos do que 20 por cento em mol com base na quantidade total de todos os resíduos presentes, mais preferivelmente menos do que 10 por cento em mol, e ainda mais preferivelmente menos do que 5 por cento em mol. O mais preferivelmente, resíduos aromáticos estão
20 ausentes.

Se entretanto, o objetivo for para produzir uma parte amorfa, tal como uma película vitrificada extrusada como é o caso para o primeiro processo (isto é, o processo de alimentação por rolo), cristalização da massa fundida é censurável porque ela pode interferir com operações subsequentes,
25 tais como termoconformação. Os melhores aditivos de nucleação para processos que requerem a cristalização em aquecimento da película vitrificada de abaixo da temperatura de transição vítrea, como no caso como descrito para um processo de alimentação por rolo, idealmente têm pouco ou nenhum realce (ou ainda supressão) da taxa de cristalização quando resfriando da

massa fundida. O polietileno, é frequentemente usado em operações de alimentação por rolo, entretanto, a Patente US 6.986.864 (incorporada aqui por referência em sua totalidade) divulga composições de poliéster compreendendo um poliéster termoplástico, um modificador de impacto e um
5 componente realçador da taxa de cristalização de poliéster selecionado de homo- e co-polímeros de poli(tereftalato de tetrametileno). As composições de poliéster exibem taxas de cristalização melhoradas quando comparado a composições similares não incluindo modificador de impacto ou composições usando outros tipos de componentes realçadores de taxa de cristalização tais
10 como polímeros com base em poliolefina.

As combinações de polímero fornecidas pela presente invenção também podem conter um ou mais aditivos para melhorar a estabilidade térmica. A presença de um ou mais aditivos para melhorar a estabilidade térmica pode ser desejável quando a combinação de polímero ou
15 bandeja produzida deste experiencia temperaturas altas durante um período significativo de tempo durante o processamento ou em uso. Tais estabilizadores térmicos tipicamente funcionam através da inibição da oxidação durante a exposição a uma atmosfera de oxidação em temperaturas altas. Vários tipos de estabilizadores térmicos podem ser utilizados com os
20 mais úteis para a presente invenção incluindo fenóis substituídos alquilados, bisfenóis, tiobisacrilatos, aminas aromáticas, fosfitos orgânicos, e polifosfitos. Aminas aromáticas específicas que demonstram capacidades de estabilização térmica incluem poliaminas primárias, diarilaminas, bisdiarilaminas, diarilaminas alquiladas, produtos de condensação de cetona diarilamina, e
25 aldeído iminas.

Um exemplo de um estabilizador térmico útil nesta invenção é o antioxidante Irganox 1010 (Ciba-Geigy Corporation) que acredita-se que seja um estabilizador de polifenol impedido compreendendo tetrakis-[metileno 3-(3,5-di terc-butil-4-hidroxifenilpropionato)]metano. Um outro

estabilizador térmico que pode ser usado é 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil)benzeno. Ainda um outro exemplo é o aditivo PEP-Q disponível da Sandoz Chemical, o ingrediente primário do qual acredita-se que seja tetrakis-(2,4-di-terc-butil-fenil)-4,4' bifenil fosfonita. Outros aditivos

5 estabilizadores comuns incluem estearato de cálcio ou estearato de zinco. Ainda outros estabilizadores comumente usados incluem o antioxidante Ultrinox 626 (General Electric), o ingrediente primário do qual acredita-se que seja difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol, e o antioxidante Ultrinox 627A acredita-se que seja o Ultrinox 626 contendo cerca de 7 por

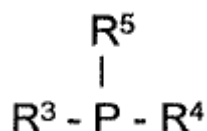
10 cento em peso de um hidrocarbonato de magnésio alumínio. Aquelas pessoas habilitadas na técnica podem determinar facilmente a quantidade de estabilizador que deve ser adicionado para melhorar a estabilidade térmica. Esta quantidade tipicamente é cerca de 0,001 a cerca de 5 partes por cem partes em peso de polímero de poliéster compreendendo a combinação de

15 polímero.

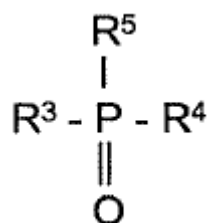
As novas combinações de polímero também podem conter um ou mais aditivos que suprimem reações de transesterificação entre o um ou mais polímeros de poliéster. Tais aditivos de inibição de transesterificação comumente são utilizados para combinações de poliésteres ou copoliésteres e

20 policarbonatos, tal como é descrito na Patente U.S. 4.088.709. Estabilizadores de combinação diferem em sua capacidade para controlar estabilidade de massa fundida e transesterificação da combinação. Estabilizadores eficazes para poliéster/poliéster assim como combinações de poliéster/policarbonato são conhecidos na técnica e estão comercialmente disponíveis. Inibidores de

25 transesterificação com base em fósforo adequados que podem estar presentes nas combinações de polímero da presente invenção incluem, mas não são limitados, aos seguintes compostos de fósforo:

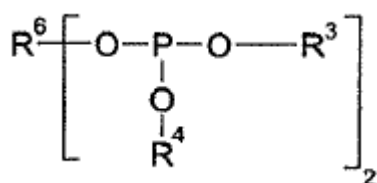


ou

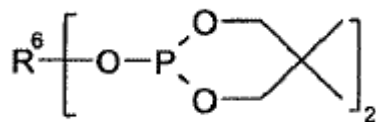


em que cada um de R^3 , R^4 , e R^5 representa um átomo de hidrogênio, um grupo alquila contendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila contendo 6 a 20 átomos de carbono, um grupo aralquila contendo 7 a 20 átomos de carbono, ou um grupo OR em que R é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila contendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila contendo 6 a 20 átomos de carbono, e grupo aralquila contendo 7 a 20 átomos de carbono; R^3 , R^4 , e R^5 podem ser diferentes um do outro, ou pelo menos dois de R^3 , R^4 , e R^5 podem ser os mesmos, ou pelo menos dois de R^3 , R^4 , e R^5 podem formar um anel, e sais metálicos destes compostos fosforosos.

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



em que R^6 representa um grupo alquila bivalente tendo 2 a 12 átomos de carbono ou um grupo arila bivalente tendo 6 a 15 átomos de carbono; R^3 e R^4 são grupos alquila monovalentes tendo 2 a 18 átomos de carbono, ou um grupo arila monovalente ou arila substituído tendo 6 a 15 carbonos;



em que R^6 representa um grupo alquila bivalente ou poli(óxido de alquilenos) tendo 2 a 12 átomos de carbono ou um grupo arila bivalente ou arila substituído tendo 6 a 15 átomos de carbono.



em que R^3 e R^4 representam grupos alquila monovalentes tendo 2 a 18 átomos de carbono, ou um grupo arila monovalente ou arila substituído tendo 6 a 15 átomos de carbono.

Estes inibidores de transesterificação contendo fósforo tipicamente são usados em concentrações de cerca de 0,01 a 3 por cento em peso com base no peso total da combinação de polímero. Estes estabilizadores podem ser usados sozinhos ou em combinação e podem ser adicionados ao polímero de poliéster ou ao modificador de impacto antes ou durante o processo de formação das combinações de polímero desta invenção. A adequação de um composto particular para o uso como um estabilizador combinação de polímero e a determinação de quanto deve ser usado como um estabilizador de combinação de polímero podem ser facilmente determinadas preparando-se uma combinação de polímero e determinando-se o efeito sobre a taxa de cristalização.

Outros aditivos normalmente usados em poliésteres tais como pigmentos, corantes, plastificantes, retardantes de chama, agentes de liberação de molde, agentes deslizantes e semelhantes podem ser opcionalmente incluídos conforme desejado. Alguns destes aditivos podem aumentar a cristalização das combinações de polímero da massa fundida. Fibras de vidro ou outras cargas inorgânicas também podem ser incluídas.

Em um aspecto, as combinações de polímero inventivas contém menos do que 60% em peso, ou menos do que 40% em peso, ou menos do que 20% em peso, ou menos do que 10% em peso, ou menos do que

5% em peso, ou nenhum polímero de poliéster reciclado pós-consumo (“PCR”) presente na composição, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster. Em um outro aspecto, a composição contém PCR em uma quantidade de mais do que zero e até 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster.

Ainda em um outro aspecto, as combinações de polímero inventivas podem conter combinações de polímero inventivas recicladas obtidas da película da qual bandejas foram termoconformadas e cortadas. As combinações inventivas recicladas podem ser adicionadas às combinações de polímero da invenção em uma quantidade de até cerca de 60% em peso, ou até 40% em peso, ou até 20% em peso, ou até 10% em peso, com base no peso total de todas as combinações de polímero. Em um outro aspecto, as combinações de polímero inventivas podem conter combinações de polímero inventivas recicladas em uma quantidade menor do que 60% em peso, ou menor do que 40% em peso, ou menor do que 20% em peso, ou menor do que 10% em peso, ou menor do que 5% em peso, ou nenhuma combinação de polímero inventiva reciclada está presente na composição, com base no peso total de todos os polímeros de poliéster. Ainda em um outro aspecto, as combinações de polímero inventivas, especialmente quando intencionadas a serem usadas como concentrados de modificador de impacto, podem conter combinações de polímero inventivas recicladas em uma quantidade suficiente para fornecer 100% em peso de polímero de poliéster à combinação inventiva.

As combinações de polímero desta invenção podem ser preparadas por tecnologia de composição convencional, tal como o uso de extrusoras de rosca única ou dupla. As combinações resultantes são facilmente extrusadas em película ou folha ou moldadas por injeção, moldadas por compressão ou termoconformadas em formas ou objetos desejados.

Um outro aspecto da presente invenção pertence a novos artigos moldados, especialmente bandejas de alimento, fabricadas das

combinações de polímero inventivas. Bandejas de alimento preparadas das combinações inventivas possuem boa dureza em temperatura baixa para resistir à quebra de falhas acidentais durante o armazenamento ou transporte. As bandejas também retêm resistência razoável e estabilidade dimensional em uma faixa de temperaturas de -34°C a cerca de 230°C.

Esta invenção pode ser ilustrada ainda pelos seguintes exemplos das formas de realização preferidas desta, embora seja entendido que estes exemplos são incluídos meramente para propósitos de ilustração e não são intencionados a limitar o escopo da invenção a menos que de outro modo especificamente indicado.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Efeito do Tipo de Polímero de Poliéster sobre a Dureza de Combinação do Polímero

O polímero de poliéster A (PET-A) foi um homopolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico e etileno glicol. O polímero conteve cerca de 250ppm de Sb e 25ppm de P, fornecido como um sistema de catalisador. PET-A foi preparado polimerizando-se por fusão os ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de antimônio e fósforo a uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,72dL/g, depois de que o PET fundido depois foi solidificado, pelletizado, e polimerizado no estado sólido a uma viscosidade intrínseca de 0,95dL/g.

Polímero de poliéster B (PET-B) foi um copolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico, etileno glicol, e ácido isoftálico, com resíduos de ácido isoftálico representando cerca de 2,5% em mol dos resíduos de ácido dicarboxílico. O polímero conteve cerca de 250ppm de Sb e 25ppm de P, fornecido como um catalisador do sistema de catalisador. O PET-B foi preparado polimerizando-se por fusão os ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de antimônio e fósforo a uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,66dL/g, depois de que o PET fundido depois foi

solidificado, pelletizado, e polimerizado no estado sólido a uma viscosidade intrínseca de 0,84dL/g.

O polímero de poliéster C (PET-C) foi um copolímero de PET contendo resíduos de ácido tereftálico, etileno glicol, e ácido isoftálico, com
5 resíduos de ácido isoftálico representando cerca de 2,9% em mol dos resíduos de ácido dicarboxílico. O polímero conteve cerca de 12ppm de Al, cerca de 9ppm de Li, e cerca de 55ppm de fósforo, fornecido como um sistema de catalisador; e incluiu um aditivo reaquecido e toners vermelho e azul. O PET-C foi preparado polimerizando-se por fusão os ácidos dicarboxílicos e resíduos de
10 diol na presença dos catalisadores de alumínio e lítio, aditivo reaquecido, e toners a uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,82dL/g, depois de que o fósforo foi adicionado e o PET fundido depois foi pelletizado e solidificado.

Os polímeros de PET também contiveram níveis baixos (menos do que 5% em mol) de resíduos de DEG, presentes como um
15 subproduto natural do processo de polimerização por fusão, ou intencionalmente adicionado como um modificador, por exemplo para controlar a quantidade de DEG presente no polímero final.

Modificador de impacto: foi uma combinação de 25% em peso/75% em peso de um copolímero aleatório de etileno e 28% de acrilato de metila tendo um índice de fusão (ASTM D-1238) de 7 g/10 minutos
20 (LOTRYL 28MA07 da Arkema) e um terpolímero aleatório de etileno, 23,5% de acrilato de metila e 7,25% de metacrilato de glicidila tendo um índice de fusão (ASTM D-1238) de 6,5 g/10 minutos (LOTADER AX8900 da Arkema).

O nucleador foi um copolieteréster de poli(tetrametileno/tereftalato de polioxitetrametileno) da DuPont - Hytrel 5556
25

Combinação Comparativa do Polímero 1 (isto é, Corrida 10), Combinação Comparativa do Polímero 2 (isto é, Corrida 11), e Combinação do Polímero 3 (isto é, Corrida 12), foram preparadas combinando-se os componentes acima como apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composições do Experimento 1 de Passos Múltiplos para produzir as Combinações de Polímero 1 a 3 (Corridas 10, 11, e 12, respectivamente):

Dia	Corrida	% em peso de PET A (Virgem)	% em peso de PET A (Reciclado)	% em peso de PET B (Virgem)	% em peso de PET B (Reciclado)	% em peso de PET C (Virgem)	% em peso de PET C (Reciclado)	% em peso de Nucleador	% em peso de Modificador de Impacto	Espessura da Película (Polida)
1	1	89						1	10	22 mil (0,056cm)
1	2			89				1	10	22 mil (0,056cm)
1	3					89		1	10	22 mil (0,056cm)
2	4	44,5	50 (do dia 1)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
2	5			44,5	50 (do dia 1)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
2	6					44,5	50 (do dia 1)	0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	7	44,5	50 (do dia 2)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	8			44,5	50 (do dia 2)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	9					44,5	50 (do dia 2)	0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	10	44,5	50 (do dia 3)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	11			44,5	50 (do dia 3)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	12					44,5	50 (do dia 3)	0,5	5	22 mil (0,056cm)
5	13	44,5	50 (do dia 4)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
5	14			44,5	50 (do dia 4)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
5	15					44,5	50 (do dia 4)	0,5	5	22 mil (0,056cm)

As Combinações de Polímero foram preparadas combinando-se seus componentes respectivos como definido na Tabela 1 acima, misturando-se por fusão os componentes e extrusando-se as combinações do polímero fundidas nas películas, depois de que as películas foram aquecidas até uma temperatura de cerca de 150°C, termoconformadas nas bandejas, e mantidas no molde da bandeja aquecida até que as películas termoconformadas obtivessem cerca de 28% de cristalinidade. Amostras de teste depois foram cortadas do fundo das bandejas termoconformadas de cada combinação do polímero.

Protocolo de Extrusão:

O PET é um material higroscópico e como um resultado, sua viscosidade intrínseca diminui como uma função da quantidade de água

absorvida. Inicialmente, polímero de PET foi colocado em um alimentador de secagem a 150°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto; o modificador de impacto foi seco a 40°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto, e o nucleador foi seco a 120°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto. Em passos de extrusão subsequentes, reciclado (isto é, apara de borda cortada da película extrusada anterior junto com o excesso de película remanescente depois de que as bandejas termoconformadas foram cortadas da película) foram secos a 150°C durante 8 horas com um fluxo de ar de 1 pé cúbico padrão por minuto. Antes de combinar os componentes individuais, as temperaturas do secador foram reduzidas até 65°C. No processo da presente invenção, o polímero de PET seco, modificador de impacto, nucleador, e reciclado para os 2 a 5 foram pesados e pré-combinados usando um misturador Maguire (Modelo: WSB-140R) montado ao funil de alimentação de uma extrusora de rosca simples Davis-Standard de 2" (Modelo: Mark V) e introduzido no canal de alimentação da extrusora, combinado por fusão, e extrusado através de um molde da película para formar uma película vítrea. Ligado à extremidade da extrusora foi um molde para extrusar película termoplástica. As condições da extrusora e molde da película são fornecidas na Tabela 2:

Tabela 2: Condições de Extrusão Standard-Davis

RPM da Extrusora: 80
Temperaturas das Zonas da Extrusora 1 a 4: 575°F (301,67°C), 595°F (312,78°C), 540°F (282,22°C), 540°F (282,22°C)
Temp. do Adaptador da Extrusora-para-Molde 540°F (282,22°C)
Temperatura do Trocador de Malha: 540°F (282,22°C)
Pacotes de Tela: malha 24, malha 60, malha 24
Blocos de Alimentação: 530°F (276,67°C)
Zona do Molde 1: 520°F (271,11°C)
Zona do Molde 2: 515°F (268,33°C)
Zona do Molde 3: 520°F (271,11°C)

A película extrusada na forma de uma combinação de polímero fundida foi extinta ou esfriada para solidificar a película fundida

usando uma pilha vertical de 3 rolos frios (Modelo Davis-Standard: Sistema de Folha EX-M-PLAR) com a película apertada entre os rolos superiores e intermediários e a película enrolando em torno dos rolos intermediários e inferiores. A combinação de polímero fundida extrusada deve ser levada em contato com a pilha de rolo frio de modo que nenhuma orientação ou substancialmente nenhuma orientação seja introduzida na película acabada e existe uma cristalinidade média termicamente introduzida na película acabada de menos do que cerca de 10% e preferencialmente menos do que cerca de 5%. As condições da corrida dos respectivos rolos são apresentadas na Tabela 3. A pilha de 3 rolos foi posicionada relativamente próxima ao molde da extrusora, a distância sendo dependente em fatores tais como a temperatura dos rolos, a taxa de extrusão da película, a espessura da película, e a velocidade do rolo. Geralmente, a distância do molde para o rolo é cerca de 0,25 a 5 cm.

Tabela 3: Condições da Pilha de 3 Rolos

Temperatura do Rolo Superior: 110°F (43,33°C)
Temperatura do Rolo Intermediário: 110°F (43,33°C)
Temperatura do Rolo Inferior: 110°F (43,33°C)
Intervalo do Rolo 0,0230 in (0,06 cm)
Pressão do Rolo: 2000 psi (13,8 MPa)
Velocidade da Linha: 7,4 ft/min (225,6 cm/min)
Velocidade do Rolo Superior: 7,4 ft/min (225,6 cm/min)
Velocidade do Rolo Intermediário: 7,4 ft/min (225,6 cm/min)
Velocidade do Rolo Inferior: 7,4 ft/min (225,6 cm/min)
Calibre da Película Alvo: 22 mil (0,056 cm)

Protocolo de Termoconformação: A película vitrificada foi termoconformada em um Hidrotrim Modelo: 1620 usando um molde retangular de alumínio de 6" (15,24 cm) por 11" (27,94 cm) com um extrator de $\frac{3}{4}$ " (1,905 cm). A película foi aquecida até aproximadamente 150°C e cristalizada em um molde tendo uma temperatura superficial de cerca de 163°C durante 12 a 15 segundos.

A temperatura do molde foi monitorada por meio de um termopar que foi fixado dentro do bloco de alumínio em que o molde é

montado. A temperatura superficial do molde foi monitorada e controlada por um controlador de temperatura digital. A relação entre o molde e estrutura foi tal que quando o molde foi movido em contato com a película de PET mantida na estrutura, um selo foi formado entre a película aquecida e o molde. Um sistema de vácuo foi ligado ao molde. O sistema de vácuo obteve um vácuo de cerca de 25 in Hg.

A dureza em temperatura baixa das Combinações de Polímero foram avaliadas usando um protocolo de teste modificado com base na ASTM D1790-02 (isto é, “Método de Teste Padrão para Temperatura de Fragilidade de Laminado Plástico por Impacto”). Este método de teste modificado oferece uma medição quantitativa da temperatura em que uma amostra cortada do fundo das bandejas formadas de cada transição de combinações de polímero respectivas de um modo de falha dúctil a um modo de falha quebradiço. Com o teste de fragilidade de folha modificado, a bandeja termoconformada cristalizada é exposta à diminuições gradativas na temperatura desse modo induzindo a bandeja atravessar uma temperatura em que a bandeja não falha mais em uma maneira dúctil (isto é, resistente) e começa a falhar em um comportamento quebradiço. A temperatura em que 50% das amostras da bandeja exibem falha quebradiça é relatada como a temperatura de transição de dúctil-para-quebradiço (DBTT).

Teste de Impacto Dúctil-para-Quebradiço: Espécimes de teste de 2” (5,08 cm) por 5 3/4” (9,525 cm) foram cortados do fundo das bandejas termoconformadas. Na temperatura ambiente, as duas extremidades de cada espécime foram coletadas juntas formando um ciclo fechado, gradual. As extremidades coletadas do espécime foram empilhadas na extremidade estreita de um cartão de 2” (5,08 cm) por 5” (12,7 cm) de modo que o corpo da alça instala-se no cartão. (O cartão de 2” (5,08 cm) por 5” (12,7 cm) foi cortado de um cartão de índice.) A extremidade da alça foi ligada à extremidade do cartão por intermédio de dois grampos de 1/2” (1,27 cm) de, e

paralelo à extremidade de 2" (5,08 cm) da pilha.

Para cada amostra, cinco espécimes foram preparados como descritos e introduzidos em uma câmara de teste refrigerada com o aparelho de teste de impacto. (A câmara de teste foi previamente deixada estabilizar durante 20 minutos na temperatura de teste desejada.) Depois de 15 minutos cada um dos cinco espécimes de teste foram colocados individualmente na bigorna do equipamento de teste de impacto com a extremidade fixa dos grampos na parte posterior do cartão ajustada na ranhura da bigorna. Nesta maneira, a alça de amostra da película é centralizado na bigorna com a alça faceando sempre da extremidade giratória do braço de impacto. O braço de impacto é depois deixado cair livre da vertical na amostra de alça que está em repouso na bigorna. As amostras depois são removidas e examinadas por falha. Fratura parcial é interpretada como falha assim como divisão completa em duas ou mais partes.

A temperatura da câmara de teste depois foi reduzida até 5°C, deixada estabilizar durante 20 minutos, e um outro grupo de cinco espécimes colocados na câmara durante 15 minutos. O procedimento de teste e examinação foram repetidos como descrito acima. Uma faixa de temperatura é testada no aumento de 5°C para incluir as temperaturas onde todos os modos são dúcteis e uma temperatura baixa onde todas os modos de falha são quebradiços. O número de intervalos por falha quebradiça (de 5 espécimes) foi registrado. A “% de falha” *versus* “dados de temperatura foi analisado usando um modelo de regressão logístico não linear e a temperatura em que o modelo de regressão prognosticou que 50% das amostras falhariam foi registrado na temperatura de transição de dúctil para quebradiço (DBTT). Portanto, a temperatura de fragilidade foi definida como a temperatura em que o modelo de regressão logístico não linear prognosticou que 50% das amostras testadas falhariam em um modo quebradiço.

Carga do Modificador de Impacto: A % em peso de

modificador de impacto para as combinações de polímero foi determinada por hidrólise (com base) nas combinações de polímero, seguido por filtração. O filtro foi pesado para determinar a massa do componente que não de PET (isto é, o modificador de impacto), que foi comparado à massa total da amostra da combinação do polímero hidrolisada.

Viscosidade intrínseca: Os valores da viscosidade intrínseca (It.V.) descritos por toda esta descrição são apresentados na unidade dL/g como calculado da viscosidade inerente (Ih.V.) medida a 25°C em 60/40 p/p de fenol/tetracloroetano. A viscosidade inerente é calculada da viscosidade da solução medida. As seguintes equações descrevem estas medições da viscosidade da solução, e cálculos subsequentes para Ih.V. e de Ih.V. para It.V:

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

onde η_{int} = viscosidade inerente a 25°C em uma concentração de polímero de 0,50 g/100ml de 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano

$\ln$ = Logaritmo Natural

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

t_o = Tempo de fluxo em branco do solvente através de um tubo

capilar

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

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

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

onde

η_{int} = Viscosidade intrínseca

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

$$\eta_{sp} = \text{Viscosidade específica} = \eta_r - 1$$

A calibração do instrumento envolve duplicar o teste de um material de referência padrão e depois aplicar as equações matemáticas apropriadas para produzir os valores de I.V. “aceitos”.

$$\text{Fator de Calibração} = \frac{\text{Ih.V. aceita do Material de Referência}}{\text{Média de Determinações de Triplicata}}$$

$$5 \quad \text{IhV Corrigida} = \text{IhV Calculada} \times \text{Fator de Calibração}$$

A viscosidade intrínseca (It.V. ou η_{int}) pode ser estimada usando a equação de Billmeyer como segue:

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

10 As viscosidades intrínsecas relatadas são calculadas com base no peso da combinação de polímero dissolvida no solvente de fenol/tetracloretano e não são corrigidas para a proporção relativa do modificador de impacto contido nas respectivas combinações de polímero.

Cristalinidade em Porcentagem: A cristalinidade da película é determinada usando Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). O peso da amostra para esta medição é de $10 \pm 1 \text{mg}$. A primeira varredura do aquecimento foi realizada. A amostra foi aquecida de aproximadamente 25°C até 290°C em uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$, e o valor absoluto da área dos endotermas de fusão (um ou mais) menos a área de qualquer exotermas de cristalização é determinado. Esta área corresponde ao calor do líquido de fusão e é expressada em Joules. O calor de fusão de 100% do PET cristalino foi tomado ser 119Joules/grama , assim a porcentagem em peso de cristalinidade da amostra é calculado como o calor do líquido de fusão dividido pela quantidade de 119 vezes da porcentagem em peso de um ou mais polímeros de poliéster na combinação do polímero (isto é, o 119J/g é ajustado para refletir a quantidade de polímero de poliéster cristalizável na combinação do polímero), e depois multiplicado por 100. A menos que de outro modo estabelecido, o ponto de fusão inicial em cada caso também foi determinado usando a mesma varredura DSC.

Espessuras da Película: Espessuras da Película Relatadas estão na média de 20 medições.

A viscosidade intrínseca (não corrigida para o componente que não de PET) para a Combinação do Polímero A através de C e seus respectivos antecedentes seguindo cada um dos passos de extrusão múltiplos são mostrados na Tabela 1.

Por exemplo, para a Combinação do Polímero 1:

Passagem 1 para a Combinação do Polímero 1 é a Corrida 1 na Tabela 1,

Passagem 2 para a Combinação do Polímero 1 é a Corrida 4,
Passagem 3 para a Combinação do Polímero 1 é a Corrida 7,
Passagem 4 para a Combinação do Polímero 1 é a Corrida 10,
Passagem 5 para a Combinação do Polímero 1 é a Corrida 13,
Para a Combinação do Polímero 2:

Passagem 1 para a Combinação do Polímero 2 é a Corrida 2,
Passagem 2 para a Combinação do Polímero 2 é a Corrida 5,

Etc.

Tabela 4: Viscosidades Intrínsecas (não corrigidas) para as Combinações de Polímero 1 a 3 e os Passos de Extrusão Antecedentes.

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

O aumento na viscosidade intrínseca para a passagem 4 até a passagem 5 foi inesperada e indicativo de erros na preparação das combinações de polímero. Portanto, a película para a 4ª passagem de extrusão foi termoconformada nas bandejas para o teste. Espécimes de teste foram cortados do centro da bandeja para o teste.

Tabela 5: Propriedades da Película das Amostras Cortadas das Bandejas Termoconformadas compreendendo Combinações de Polímero 1 a 3

		Espessura Média (mm)	Espessura Média MIL	Temperatura de Falha em 50% ° C	% de Cristalinidade por DSC	% em peso de Modificador de Impacto por Hidrólise
Combinação Comparativa do Polímero 1	4ª passagem (Corrida 10)	0,502	19,7	-25	30,4	10,82
Combinação Comparativa do Polímero 2	4ª passagem (Corrida 11)	0,509	20,04	-18	27,9	10,75
Combinação do Polímero 3	4ª passagem (Corrida 12)	0,524	20,8	-28	30,6	11,18

Tabela 6: Frequência de Falha *versus* Temperatura para as Amostras Cortadas de Bandejas Termoconformadas Compreendendo Combinações de Polímero 1 a 3.

	Combinação Comparativa do Polímero 1		Combinação Comparativa do Polímero 2		Combinação do Polímero 3	
Temp	# de Intervalos	# de Espécimes	# de Intervalos	# de Espécimes	# de Intervalos	# de Espécimes
-10°C	0	5	1	5	0	5
-15°C			1	5		
-20°C	0	5	4	5	0	5
-25°C	2	5	4	5	0	5
-30°C	5	5	5	5	4	5
-35°C					5	5

Amostras adicionais das bandejas previamente termoconformadas para as Combinações Comparativas do Polímero 1 e 2, e Combinação do Polímero 3 foram testadas quanto à temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço:

Tabela 7: Repetição da Análise das Propriedades da Película de Amostras Adicionais Cortadas das Bandejas Termoconformadas Compreendendo Combinações de Polímero 1 a 3.

		Espessura Média (mm)	Espessura Média mil (0,00254 cm)	Temperatura de Falha em 50% °C
Combinação Comparativa do Polímero 1	4ª passagem (Corrida 10)	0,501	19,9	-29
Combinação Comparativa do Polímero 2	4ª passagem (Corrida 11)	0,516		-18
Combinação do Polímero 3	4ª passagem (Corrida 12)	0,525	21,3	-28

Tabela 8: Repetição da Análise da Frequência de Falha *versus* Temperatura para as Amostras Adicionais Cortadas das Bandejas Termoconformadas Compreendendo Combinações de Polímero 1 a 3.

	Combinação Comparativa do Polímero 1		Combinação Comparativa do Polímero 2		Combinação do Polímero 3	
Temp	# de Intervalos	# de Espécimes	# de Intervalos	# de Espécimes	# de Intervalos	# de Espécimes
-10°C						
-15°C			1	5		
-20°C	0	5	4	5	1	5
-25°C	0	5	5	5	2	5
-30°C	3	5			4	5
-35°C	5	5			5	5

Surpreendentemente, bandejas de CPET preparadas da
 5 Combinação do Polímero 3 compreendendo PET-C teve uma temperatura de
 transição de dúctil-a-quebradiço inferior (isto é, melhor) do que aquelas
 preparadas do PET-B, apesar de que a partida do IV do PET-C foi menor do
 que do PET-B. Especialmente surpreendente, as amostras cortadas das
 bandejas de CPET compreendendo PET-C (isto é, Combinação do Polímero
 10 3) realizadas assim como aquelas preparadas da It.V. de PET-A superior.

Exemplo 2: Efeito da Carga de Fósforo do Polímero de PET
 sobre a Dureza de Combinação do Polímero

Polímero de Poliéster A (PET-A) foi o mesmo como
 previamente descrito no Exemplo 1

15 Polímero de Poliéster B (PET-B) foi o mesmo como
 previamente descrito no Exemplo 1

Polímero de Poliéster C (PET-C) foi o mesmo como
 previamente descrito no Exemplo 1

20 Polímero de Poliéster D (PET-D) foi um copolímero de PET
 contendo resíduos de ácido tereftálico, etileno glicol, e ácido isoftálico, com
 resíduos do ácido isoftálico representando cerca de 2,9% em mol dos resíduos
 de ácido dicarboxílico. O polímero conteve cerca de 12 ppm de Al, cerca de 9
 ppm de Li, e cerca de 25 ppm de fósforo, fornecido como um sistema de
 catalisador; e incluiu um aditivo reaquecido e toners vermelho e azul. PET-D

foi preparado polimerizando-se por fusão os ácidos dicarboxílicos e resíduos de diol na presença dos catalisadores de alumínio e lítio, aditivo reauecido, e toners a uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,82dL/g, depois de que o fósforo foi adicionado e o PET fundido depois foi pelotizado e solidificado.

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

10 Modificador de Impacto: foi o mesmo como previamente descrito no Exemplo 1.

Nucleador: foi o mesmo como previamente descrito no Exemplo 1.

15 Combinação Comparativa do Polímero 4 (isto é, Corrida 28), Combinação Comparativa do Polímero 5 (isto é, Corrida 29), Combinação do Polímero 7 (isto é, Corrida 30), e Combinação do Polímero 7 (isto é, Corrida 31), foram preparados combinando-se os componentes acima como apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Composições de Combinação de Polímero do Experimento 2

Dia	Corrida	% em peso PET A (Virgem)	% em peso PET A (Reciclado)	% em peso PET B (Virgem)	% em peso PET B (Reciclado)	% em peso PET C (Virgem)	% em peso PET C (Reciclado)	% em peso PET D (Virgem)	% em peso PET D (Reciclado)	% em peso Nucleador	% em peso de Modificador de Impacto	Espessura (Polida)
1	16	89								1	10	22 mil (55,88cm)
1	17			89						1	10	22 mil (0,056cm)
1	18					89				1	10	22 mil (0,056cm)
1	19							89		1	10	22 mil (0,056cm)
2	20	44,5	50 (do dia 1)							0,5	5	22 mil (0,056cm)
2	21			44,5	50 (do dia 1)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
2	22					44,5	50 (do dia 1)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
2	23							44,5	50 (do dia 1)	0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	24	44,5	50 (do dia 2)							0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	25			44,5	50 (do dia 2)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	26					44,5	50 (do dia 2)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
3	27							44,5	50 (do dia 2)	0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	28	44,5	50 (do dia 3)							0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	29			44,5	50 (do dia 3)					0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	30					44,5	50 (do dia 3)			0,5	5	22 mil (0,056cm)
4	31							44,5	50 (do dia 3)	0,5	5	22 mil (0,056cm)

Combinções de Polímero do Exemplo 2 foram preparadas como descrito acima no Exemplo 1 combinando-se seus componentes respectivos como definidos na Tabela 5 acima. Corridas 28 a 31 foram termoconformadas para o teste e correspondem as Combinções de Polímero 4 a 7, respectivamente.

Combinções de Polímero 4 a 7 do Exemplo 2 foram termoconformadas nas bandejas e testadas quanto à dureza em temperatura baixa usando o protocolo DBTT como descrito acima no Exemplo 1.

Viscosidade intrínseca (It.V.): Dados de ItV (não corrigidos para o componente que não PET) seguindo cada um dos passos de extrusão múltiplos para as Combinções de Polímero e seus antecedentes foram como segue:

Tabela 10: Viscosidades Intrínsecas (não corrigidas) para as Combinções de Polímero 4 a 7 e os Passos de Extrusão Antecedentes.

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

Película da 4^a passagem de extrusão foi termoconformada nas bandejas. Espécimes foram cortadas do centro das bandejas para o teste.

Tabela 11: Propriedades da Película das Amostras Cortadas das Bandejas Termoconformadas Compreendendo Combinações de Polímero 4 a 7

		Espessura Média (mm)	Espessura Média mil (0,00254 cm)	50% de Temperatura de Falha °C	% de Cristalinidade por DSC	% em peso de Impacto Modificador por Hidrólise
Combinação Competitiva do Polímero 4	4ª passagem (Corrida (28))	0,539	20,2	-37	30	8,89
Combinação competitiva de Polímero 5	4ª passagem (Corrida (29))	0,532	20,9	-24	27	8,94
Combinação do Polímero 6	4ª passagem (Corrida (30))	0,51	20,0	-34	26	9,72
Combinação do Polímero 7	4ª passagem (Corrida (31))	0,507	19,6	-36	29	8,97

Tabela 12: Frequência de Falha *versus* Temperatura para as Amostras cortadas das Bandejas Termoconformadas Compreendendo Combinações de Polímero 4 a 7.

	Combinação Comparativa do Polímero 1		Combinação Comparativa do Polímero 2		Combinação do Polímero 3	
Temp	# de Intervalos	# de Espécimes	# de Intervalos	# de Espécimes	# de Intervalos	# de Espécimes
-15°C	0	5	0	5	0	5
-20°C	0	5	0	5	0	5
-25°C	0	5	3	5	0	5
-30°C	1	5	4	5	0	5
-35°C	0	5	5	5	3	5
-40°C	4	5			5	5
-45°C	4	5				
-50°C	5	5				

Houve menos perda de IV durante a extrusão para as resinas apenas de fase de fusão comparado às resinas estabelecidas sólidas.

Bandejas fabricadas de polímeros de PET apenas de fase de fusão catalisados Li/Al (isto é, PET C e D) exibiu menos perda de IV durante a extrusão comparado às resinas estabelecidas sólidas (isto é, PET A e B) e surpreendentemente mostrou temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço inferior (melhor) do que do PET B que tem uma It.V comparável. Além disso, o desempenho de impacto das bandejas produzidas das combinações de polímero inventivas usando os polímeros de PET apenas de fase de fusão aproximaram-se daqueles fabricados do homopolímero 12822 de It.V. alta. Ambos os níveis de fósforo nos materiais apenas de fase de fusão forneceram bom desempenho.

REIVINDICAÇÕES

1. Combinação de polímero, caracterizada pelo fato de que compreende:

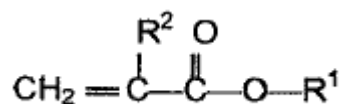
a. cerca de 2 a cerca de 33 por cento em peso de um ou mais polímeros de modificação de impacto, com base no peso total da combinação de polímero e

b. um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo átomos de alumínio em uma quantidade de cerca de 3ppm a cerca de 60ppm e um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali em uma quantidade de cerca de 1ppm a cerca de 25ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

2. Combinação de polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os polímeros de modificação de impacto estão presentes em uma quantidade de 5% em peso a 15% em peso, com base no peso total da combinação de polímero.

3. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 2, caracterizada pelo fato de que os polímeros de modificação de impacto são selecionados de copolímeros, terpolímeros, e misturas destes tendo as fórmulas gerais E/X, E/Y e E/X/Y respectivas em que:

X representa resíduos derivados de



em que R¹ é alquila de até cerca de 8 átomos de carbono, e R² é hidrogênio, metila ou etila, e X constitui cerca de 10 a 40 por cento em peso de terpolímero E/X/Y;

Y representa resíduos derivados de metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila, éter alil glicidílico, 3,4-epóxi-1-butenos, e misturas destes,

que constituem cerca de 0,5 a 20 por cento em peso de copolímero E/Y ou terpolímero E/X/Y.

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

5 4. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o um ou mais polímeros de modificação de impacto são selecionados de:

10 copolímeros de etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila, e etileno/acrilato de butila contendo cerca de 20 a cerca de 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquila, com base no peso do copolímero;

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

15 terpolímeros de etileno/acrilato de metila/GMA, etileno/acrilato de etila/GMA, e etileno/acrilato de butila/GMA contendo cerca de 20 a 35 por cento em peso de resíduos de acrilato de alquila e cerca de 2 a 10 por cento em peso de resíduos de GMA, em cada caso com base no peso total do terpolímero,

20 e misturas destes, em que o peso total de o um ou mais polímeros de modificação de impacto compreende cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso de resíduos contendo epóxi derivados de monômero de metacrilato de glicidila.

25 5. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que os átomos de alumínio estão presentes em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno em uma quantidade de cerca de 5ppm a cerca de 35ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

 6. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendem metal alcalino terroso

ou metais alcalinos, em que a razão molar dos átomos de metal alcalino terroso ou metal alcalino para os átomos de alumínio é de 0,1 a 75.

5 7. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendem um ou mais de átomos de lítio, átomos de sódio, ou átomos de potássio, presentes em uma quantidade de cerca de 5ppm a cerca de 18ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

10 8. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendem átomos de lítio, presentes em uma quantidade variando de cerca de 7ppm a cerca de 15ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

15 9. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendem ainda átomos de fósforo presentes em uma quantidade de cerca de 10ppm a cerca de 200ppm, com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno.

20 10. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendem ainda átomos de fósforo tal que a razão de moles de fósforo para os moles totais de alumínio, metais alcalinos terrosos, e metais alcalinos é de 0,1 a 3.

25 11. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno têm uma viscosidade intrínseca de pelo menos 0,72dL/g obtida através de uma polimerização de fase de fusão.

12. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 11, caracterizada pelo fato de que o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendem:

(i) pelo menos 90 por cento em mol de resíduos de ácido tereftálico, com base na quantidade total de resíduos de ácido dicarboxílico em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo 100 por cento em mol, e

(ii) pelo menos 90% em mol de resíduos de etileno glicol, com base na quantidade total de resíduos de diol em o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno compreendendo 100 por cento em mol.

13. Combinação de polímero de acordo com as reivindicações de 1 a 12 caracterizada pelo fato de que compreende ainda um nucleador presente em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso, com base no peso total da combinação de polímero.

14. Combinação de polímero de acordo com as reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o nucleador é selecionado de talco, negro-de-fumo, polietileno, uma poliamida alifática, ou homo- e co-polímeros de poli(tereftalato de tetrametileno).

15. Bandejas termoconformadas, caracterizadas pelo fato de terem um valor de temperatura de transição de dúctil-a-quebradiço de -25°C ou menos em uma espessura variando de 18 mil a 22 mil (0,045 cm a 0,056 cm) e tendo um grau de cristalinidade variando de 25% a 30% obtido da extrusão da combinação de polímero como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 14 compreendendo modificador de impacto presente em uma quantidade variando de 4 a 14% em peso com base no peso da combinação de polímero, o dito polímero de poliéster tendo uma It.V. de 0,88 dL/g ou menos antes da extrusão da combinação de polímero.

RESUMO

“COMBINAÇÃO DE POLÍMERO, E, BANDEJAS
TERMOCONFORMADAS”

Combinções de polímero adequadas para empacotamento são divulgadas que incluem um ou mais modificadores de impacto; e um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno obtidos por uma polimerização de fase de fusão usando um sistema de catalisador compreendendo átomos de alumínio em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 3ppm a cerca de 60ppm e um ou mais átomos de metal alcalino terroso, átomos de metal alcalino, ou resíduos de composto de álcali em uma quantidade, por exemplo, de cerca de 1ppm a cerca de 25ppm, em cada caso com base no peso de o um ou mais homopolímeros ou copolímeros de tereftalato de polietileno As combinações de polímero divulgadas exibem dureza em temperatura baixa melhorada comparado com combinações fabricadas usando polímeros preparados com sistemas de catalisador convencionais.