



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

(21) **PI 0613200-6 A2**

(22) Data de Depósito: 17/05/2006
(43) Data da Publicação: 03/01/2012
(RPI 2139)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 67/02
C08K 5/09

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE POLIÉSTER

(30) **Prioridade Unionista:** 18/05/2005 US 60/682,247

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

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

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006062384 de
17/05/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2006/122950de
23/11/2006

(57) **Resumo:** Composição de poliéster. O presente invento descreve uma composição de poliéster contendo um poliéster, um composto sensível a oxigênio, tal como uma poliamida, e um promotor que leva o composto sensível a oxigênio a se tornar reativo com o oxigênio e o promotor é estrategicamente posicionado no poliéster ou está presente em menos que a razão de ativação crítica por umidade da quantidade de composto sensível a oxigênio para a quantidade de promotor, pelo que há mais reatividade a oxigênio quando a composição está úmida que quando a composição está seca.

Composição de poliéster.

Refere-se o presente invento a uma composição de poliéster que pode formar um recipiente de alimento ou bebida, cuja parede se tornará reativa com o oxigênio quando o recipiente for preenchido. O presente invento permite que produtos alimentícios sejam armazenados por mais tempo no recipiente.

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

Barreiras a oxigênio podem ser alcançadas usando técnicas de barreira passiva ou ativa. As técnicas de barreira passiva reduzem a taxa de transmissão do vapor ou líquido para dentro da embalagem. Em contraste, as técnicas de barreira ativa incorporam material(ais) dentro da parede da embalagem que reage(m) com o vapor ou líquido em questão e assim evita(m) sua passagem através da parede do recipiente.

A técnica de barreira ativa, como descrito na patente patentes US 5 021 515, envolve a reação de um componente na parede de um recipiente com oxigênio. Tal reação veio a ser conhecida como recuperação de oxigênio. As patentes US 5 021 515, 5 049 624 e 5 639 815 descrevem materiais de embalagem e processos utilizando composições poliméricas capazes de recuperar oxigênio; tais composições incluem um componente polimérico orgânico oxidável, preferencialmente uma poliamida (preferencialmente m-xilileno adipamida ou MXD6) e um promotor de oxidação de metal (tal como um neodecanoato de cobalto).

A patente US 5 529 833 descreve uma composição orgânica compreendendo um recuperador de oxigênio hidrocarboneto etilenicamente insaturado catalisado por um catalisador de metal de transição e um contra-íon cloreto, acetato, estearato, palmitato, 2-etilenohecanoato, neodecanoato ou naftenato. Os sais metálicos típicos são escolhidos dentre 2-etilenohecanoato de cobalto (II) e neodecanoato de cobalto (II).

As patentes US 6 406 766, US 6 558 762, US 6 346 308, US 6 365 247 e US 6 083 585 ensinam a funcionalizar o componente oxidável tal como um oligômero polibutadieno e reagi-lo na espinha dorsal da matriz polimérica principal, tal como um poli(tereftalato de etileno) (PET). Tal composição pode ser incorporada na parede do recipiente como uma camada separada da parede do recipiente ou pode compreender toda a parede.

Os sistemas orgânicos são deficientes porque o recipiente está ativo quando é feito. Ou seja, o recipiente começa a reagir com o oxigênio tão logo o

catalisador é posto em contato com o composto orgânico. A reatividade imediata aumenta os custos logísticos uma vez que o recipiente deve ser preenchido tão logo seja fabricado. Atualmente, os únicos sistemas deflagráveis são baseados na oxidação de partículas metálicas discretas.

5 O uso de recuperadores elementais ou de metal reduzido está encontrando uma popularidade aumentada nas paredes dos recipientes. Beneficamente, estes metais, usualmente na presença de um promotor tal como cloreto de sódio, não são reativos com oxigênio até que sejam expostos a um evento externo que é a umidade que deflagra a reação. Neste caso, o pélete ou parede de recipiente
10 contendo o recuperador baseado em metal não reagirá com oxigênio a menos que seja posto em contato com umidade. Em aplicações de embalagem, o contato com umidade ocorre quando o recipiente é preenchido e a umidade dos bens embalados permeia a matriz polimérica, iniciando assim a reação.

O uso de um agente externo para iniciar a reação torna este
15 um sistema deflagrável enquanto que os sistemas orgânicos prévios são ativos quando o recipiente ou pélete é feito. Enquanto o sistema de metal discreto é deflagrável, ele tem uma funcionalidade limitada com relação ao sistema orgânico porque as partículas metálicas não são finamente dispersadas. Quando as partículas são finamente dispersadas, elas criam uma cor escura ou névoa que torna o recipiente inaceitável para
20 o mercado.

Há portanto a necessidade de um sistema recuperador deflagrável baseado em oxigênio com a reatividade do sistema orgânico.

O presente invento se refere a uma composição para moldagem que pode ser deflagrada para reagir com oxigênio pela exposição da
25 composição à água. A composição é feita ao combinar poliéster, uma poliamida e tipos específicos de catalisadores em razões e locais de fase estabelecidos. Esta composição pode então ser moldada numa folha ou filme, ou pode ser moldada em um recipiente usando técnicas tais como injeção, injeção e sopro, sopro reaquecido ou extrusão-sopro. O material no filme ou recipiente permanecerá relativamente não reativo ao oxigênio até
30 que seja exposto à umidade. A exposição à umidade acontece quando o material toca o produto embalado que é usualmente aquoso. A umidade inicia ou deflagra a reação da composição com oxigênio protegendo assim os ingredientes do oxigênio.

As seguintes formas de realização demonstram como fazer a reação com oxigênio deflagrável com água, algo que se acredita não ter sido
35 previamente descrito. A composição das formas de realização de exemplo consiste de um poliéster, freqüentemente um poli(tereftalato de etileno) e seus copolímeros cristalizáveis, uma poliamida, freqüentemente um poli(adipamida de m-xilileno), também conhecido comercialmente como MXD6, e um metal de transição tal como um acetilacetonato de

cobalto (II) ou cobalto (III). Nylon 6 e Nylon 66 são poliamidas também consideradas nas formas de realização.

Os polímeros termoplásticos para uso no presente invento incluem qualquer homopolímero ou copolímero. Os polímeros termoplásticos para uso no presente invento incluem qualquer homopolímero ou copolímero. Exemplos destes incluem poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas e aromáticas, poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e seus copolímeros, poli(tereftalato de trimetileno) e seus copolímeros, e poli(naftalato de etileno) e seus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, poli(cloreto de vinilo), poli(dicloreto de vinilideno) poliacrilamida, poliacrilonitrila, poli(acetato de vinilo), poli(ácido acrílico), poli(éter vinilmetílico) copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de metila, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, poli(hexeno-1), poli(4-metil-penteno-1) e poli(vinilciclohexeno). Alguns exemplos de polímeros termoplásticos inertes a oxigênio incluem poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e seus copolímeros, poli(tereftalato de trimetileno) e seus copolímeros, e poli(naftalato de etileno) e seus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, poli(cloreto de vinilo), poli(dicloreto de vinilideno), poliacrilamida, poliacrilonitrila, poli(acetato de vinilo), poli(ácido acrílico), poli(éter vinilmetílico), copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de metila.

Tipicamente, o polímero termoplástico usado nas formas de realização não limitativas compreende um polímero ou copolímero de poliéster tal como o poli(tereftalato de etileno) ou um copolímero cristalizável de poli(tereftalato de etileno). O copolímero de poli(tereftalato de etileno) também é expresso como um copolímero de poli(tereftalato de etileno). Para esclarecimento, o termo PET não modificado se refere a poli(tereftalato de etileno) ou copolímero de poli(tereftalato de etileno). O termo cristalizável se refere à capacidade do polímero em ser cristalizado em alguma extensão, como medido por calorimetria de análise diferencial (DSC). Os níveis típicos de cristalinidade variam de 5 a cerca de 65% dependendo do tipo de tratamento térmico e de técnica de nucleação usada. Além de um certo nível, o poliéster ficará não cristalizável. Uma vez que normativamente este limite é 15% molar, o nível real variará com base no tipo de comonômero usado.

Será entendido que o polímero termoplástico adequado para uso no presente invento pode ser extrusado em um filme, folha ou outro artigo moldado tal como uma preforma. Se desejado, a preforma, folha ou filme pode ser então estirado no formato do recipiente final.

Os polímeros empregados no presente invento podem ser preparados por virtualmente qualquer procedimento de polimerização. Os polímeros e os

copolímeros de poliéster podem ser preparados por polimerização em fase fundida envolvendo a reação de um diol com um ácido dicarboxílico, ou com seu correspondente diéster. Vários copolímeros resultantes do uso de múltiplos dióis e diácidos também podem ser usados. Os polímeros contendo unidades de repetição de uma única composição química são homopolímeros. Os polímeros com duas ou mais unidades de repetição quimicamente diferentes na mesma macromolécula são chamados de copolímeros. Por esclarecimento, um polímero de tereftalato, isoftalato e naftalato com etileno glicol, dietileno glicol e ciclohexanodimetanol contém seis monômeros distintos e é considerado um copolímero. A diversidade das unidades de repetição depende do número de tipos diferentes de monômeros presentes na reação de polimerização inicial. No caso de poliésteres, os copolímeros incluem reagir um ou mais dióis com um ou mais diácidos, e são algumas vezes chamados de terpolímeros. Adicionalmente, a randomização dos monômeros não é necessária. Um copolímero ou terpolímero também se refere a um polímero com diferentes monômeros, estejam eles em bloco ou em distribuição estatística.

Os ácidos dicarboxílicos adequados incluem aqueles compreendendo de cerca de 6 a cerca de 40 átomos de carbono. Os ácidos dicarboxílicos específicos incluem, mas não se limitam a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilenodioxidiacético, ácido 1,2-fenilenodioxidiacético, ácido 1,4-fenilenodioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam aos ésteres ftálico e diésteres naftálicos.

São também incluídos os monômeros que criam ionômeros de poliéster tais como metalo-sulfonatos. São incluídos nestes os sais isoftalato sulfonato de lítio, de enxofre e de fósforo.

Estes ácidos ou ésteres podem ser reagidos com um diol alifático tendo de cerca de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um diol cicloalifático tendo de cerca de 7 a cerca de 14 átomos de carbono, um diol aromático tendo de cerca de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, ou um éter glicol tendo de 4 a 10 átomos de carbono. Os dióis adequados incluem mas não se limitam a 1,4-butanodiol, trimetilenoglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenoglicol, resorcinol, e hidroquinona.

Os comonômeros polifuncionais também podem ser usados, tipicamente em quantidades de cerca de 0,1 a cerca de 3% molar. Os comonômeros adequados incluem mas não se limitam a anidrido trimelítico, trimetilpropano, dianidrido piromelítico (PMDA) e pentaeritritol. Poliacidos ou polióis formadores de poliésteres também podem ser usados.

Um exemplo não limitativo de poliéster é o poli(tereftalato de

etileno) (homopolímero PET) formado a partir da reação aproximadamente estequiométrica 1:1 de ácido tereftálico, ou de seu éster, com etilenoglicol. Um outro poliéster preferido é poli(naftalato de etileno) (homopolímero PEN), formado pela reação aproximadamente estequiométrica de 1:1 a 1:1.6 de ácido naftaleno dicarboxílico, ou de seu éster, com etilenoglicol. Um outro poliéster preferido é o poli(tereftalato de butileno) (PBT). Os copolímeros de PET, copolímeros de PEN e copolímeros de PBT também são preferidos. Os co- e terpolímeros específicos de interesse são PET com combinações de ácido isoftálico ou de seu diéster, ácido 2,6-naftálico ou de seu diéster, e/ou ciclohexanodimetanol.

A reação de esterificação ou policondensação do ácido carboxílico ou éster com glicol tipicamente ocorre na presença de um catalisador. Os catalisadores adequados incluem, mas não se limitam a, óxido de antimônio, triacetato de antimônio, etilenoglicolato de antimônio, organo-magnésio, óxido de estanho, alcóxidos de titânio, dilaurato de dibutil-estanho, e óxido de germânio. Estes catalisadores podem ser usados em combinação com acetatos ou benzoatos de zinco, manganês, ou magnésio. Os catalisadores compreendendo antimônio são preferidos.

Um outro exemplo não limitativo de poliéster é o poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Ele pode ser preparado, por exemplo, reagindo 1,3-propanodiol com pelo menos um diácido aromático ou éster alquila dele. Os diácidos preferidos e os alquil-ésteres incluem ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT). Conseqüentemente, o PTT compreende preferencialmente pelo menos cerca de 80% molar de TPA ou de DMT. Outros dióis que podem ser copolimerizados em tal poliéster incluem, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclohexano dimetanol e 1,4-butanodiol. Os ácidos aromáticos e alifáticos que podem ser usados simultaneamente para compor um copolímero incluem, por exemplo, ácido isoftálico e ácido sebáico.

Os catalisadores úteis para preparar PTT incluem compostos de titânio e de zircônio. Os compostos catalíticos adequados de titânio incluem, mas não se limitam a, alquilatos de titânio e seus derivados, sais complexos de titânio, complexos de titânio com ácidos hidroxicarboxílicos, co-precipitados de dióxido de titânio-dióxido de silício, e dióxido de titânio contendo alcalino hidratado. Exemplos específicos incluem titanato de tetra-(2-etilhexila), titanato de tetraestearila, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titânio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titânio, titanato de tributilmonoacetila, titanato de triisopropilmonoacetila, titanato do ácido tetrabenzóico, oxalatos e malonatos alcalinos de titânio, hexafluorotitanato de potássio, e complexos de titânio com ácido tartárico, ácido cítrico ou ácido láctico. Os compostos catalíticos preferidos de titânio são tetrabutylato de titânio e tetraisopropilato de titânio. Os compostos correspondentes de zircônio também podem ser usados.

Os polímeros desta invenção também pode conter pequenas

quantidades de compostos de fósforo, tais como fosfatos, e um catalisador tal como um composto de cobalto, que tende a conferir uma tonalidade azul. Outros agentes que podem ser incluídos são absorvedores de infravermelho, tais como negro de fumo, grafite e vários compostos de ferro.

5 A polimerização em fase fundida descrita acima pode ser seguida por uma etapa de cristalização e então uma etapa de polimerização em fase sólida (SSP) para aumentar o peso molecular, como medido pela viscosidade intrínseca, necessário para a fabricação de garrafas. A cristalização e a polimerização podem ser realizadas em uma reação em secador de tambor em um sistema do tipo em lote.
10 Alternativamente, a cristalização e a polimerização podem ser efetuadas em um processo de fase sólida contínuo pelo qual o polímero flui de um recipiente para outro após seu tratamento térmico predeterminado em cada recipiente.

As condições de cristalização freqüentemente incluem uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 150°C. As condições de polimerização em fase sólida usualmente incluem uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 235°C, e
15 mais usualmente de cerca de 215°C a cerca de 235°C. A polimerização em fase sólida pode ser executada por um tempo suficiente para elevar o peso molecular até o nível desejado, que dependerá da aplicação e da viscosidade intrínseca inicial. Para uma aplicação típica de garrafa, o peso molecular preferido corresponde a uma viscosidade
20 intrínseca de cerca de 0,68 a cerca de 0,88 dL/g, como determinado pelos métodos descritos na seção de métodos. Enquanto o tempo comum exigido para alcançar este peso molecular pode variar de cerca de 8 até cerca de 45 horas, sabe-se que outros tempos tem sido usados.

Em uma forma de realização do presente invento, a matriz
25 polimérica termoplástica do presente invento pode compreender poliéster reciclado ou materiais derivados de poliéster reciclado, tais como monômeros de poliéster, catalisadores e oligômeros.

Para os fins da presente descrição, o componente que reage com oxigênio é conhecido como componente reativo a oxigênio ou recuperador de
30 oxigênio. A reação do componente com oxigênio é freqüentemente promovida por um componente adicional que também está presente na parede do recipiente. Um componente que se torna reativo com o oxigênio quando na presença de um promotor é chamado de componente sensível a oxigênio. O promotor usualmente inicia e freqüentemente catalisa a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio.
35 Quando usado nas reivindicações para expressar a presença do composto, os termos componente sensível a oxigênio e componente reativo a oxigênio significarão o mesmo composto. O promotor também pode ser uma combinação de compostos de oxidação de metal e a palavra promotor portanto se refere à composição de materiais usada para

catalisar e iniciar a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio, tornando-o assim um componente reativo a oxigênio.

O composto reativo a oxigênio pode ser um dentre muitos compostos. O composto reativo a oxigênio desta forma de realização particular é um componente sensível a oxigênio que requer um promotor de reação para iniciar ou catalisar a reação com oxigênio. A publicação "Active Food Packaging", M.L. Rooney ed., 1995, p74-110, descreve vários tipos de compostos orgânicos oxidáveis sensíveis a oxigênio. Os compostos sensíveis a oxigênio são geralmente compostos orgânicos etilenicamente insaturados e têm pelo menos um hidrogênio alílico que é clivado na presença de oxigênio e um promotor que é um iniciador ou catalisador. Neste contexto, um catalisador pode ser um iniciador, mas um iniciador nem sempre é um catalisador. Geralmente, a reação com o oxigênio é muito lenta ou inexistente sem a presença do iniciador ou catalisador. Um iniciador é qualquer coisa que inicie a reação rápida do composto com oxigênio. Um catalisador pode tanto iniciar a reação e aumentar a taxa da reação mas não participa da reação.

Deve ser notado que as poliamidas, assim como as poliolefinas, se tornam reativas com oxigênio na presença de um catalisador de metal de transição e portanto são também componentes sensíveis a oxigênio. Assim, as poliamidas são também um dos exemplos não limitativos de compostos sensíveis a oxigênio. Especificamente, as poliamidas descritas na forma de realização anterior são componentes sensíveis a oxigênio adequados. daquelas poliamidas, a porção m-xilileno adipamida é a mais comum. Polibutadieno, oligômeros de polibutadieno e terpenos são outros exemplos de materiais sensíveis a oxigênio que são promovidos (iniciados e/ou catalisados) por um catalisador de metal de transição.

As poliamidas adequadas para o presente invento podem ser descritas como compreendendo a unidade de repetição ácido amino-capróico, ou A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes. Estas poliamidas podem variar em peso molecular numérico médio de 2000 a 60000 como medido por titulação de grupo terminal. Estas poliamidas podem também ser descritas como o produto de reação de ácido amino-capróico consigo mesmo e/ou o produto da reação de um resíduo de ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinoldicarboxílico, ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura destes, com um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina,

hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

Os técnicos da área reconhecerão que muitas das combinações são poliamidas bem conhecidas disponíveis no mercado. O produto de reação dos resíduos de ácido sebácico com hexametileno diamina é nylon 610 e o produto de reação dos resíduos de ácido adípico e hexametileno diamina é nylon 66. O nylon 612 é um outro nylon que se beneficia do presente invento. O nylon 6 é um tipo especial de poliamida que é feito pela abertura de caprolactama e então polimerização do ácido amino-capróico resultante que tem uma fórmula $H_2N-(CH_2)_5-COOH$. A poliamida mais útil é o produto da reação dos resíduos de ácido adípico e de m-xilileno diamina, conhecido como poli(m-xilileno adipamida). Este produto é comercialmente conhecido como MXD6 ou nylon MXD6 e pode ser comprado de Mitsubishi Gas Chemical Company, Japão.

Outros exemplos de compostos orgânicos oxidáveis estão listados na patente US 6 406 766, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. Exemplos específicos incluem polibutadieno, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno, e compostos aromáticos com substituintes metila. Além de ser fisicamente misturada com o componente principal, a porção sensível a oxigênio pode ser quimicamente funcionalizada em uma ou mais áreas e reagida com um material compatível com o componente principal. Usualmente, a melhor compatibilidade é obtida quando o material recuperador de oxigênio é reagido com o próprio componente principal. A patente US 6 406 766 descreve como isso pode ser obtido. O recuperador de oxigênio funcionalizado é reagido com o mesmo tipo de material do componente principal. Em outras palavras, a melhor compatibilidade com tereftalato de polietileno é obtida quando o recuperador de oxigênio funcionalizado é reagido com tereftalato de polietileno ou com um copolímero de poli(tereftalato de etileno).

O promotor é um iniciador ou catalisador e é qualquer composto ou combinação de compostos que inicia ou acelera a reação do composto sensível a oxigênio com o oxigênio. No estado da técnica, o promotor é usualmente um metal de transição, mais preferencialmente um sal de cobalto, tal como neodecanoato de cobalto e não é consumido pela reação do material sensível a oxigênio com o oxigênio. Adicionalmente, o componente sensível a oxigênio é suficientemente não reativo ao oxigênio a menos que o promotor esteja presente em quantidades suficientes e como foi descoberto esteja na fase do composto sensível a oxigênio.

Portanto, uma forma de realização do presente invento é a de pré-composição do promotor e do componente inerte a oxigênio. Por clareza, a frase componente inerte a oxigênio se refere a um componente que se torna reativo a oxigênio

quando posto em contato com o promotor nos níveis que tornam o componente sensível a oxigênio num componente reativo a oxigênio. O componente inerte a oxigênio com o promotor poderiam alternativamente estar combinados com o componente sensível a oxigênio num pélete de resina compartimentalizado tal como o descrito no pedido de patente internacional WO 2005/110694 intitulado "Compartimentalized Resin Pellets" e publicado em 24 de Novembro de 2005. O pélete compartimentalizado de resina mantém o promotor afastado do componente sensível a oxigênio até que os materiais são misturados homogeneamente numa extrusora de fundido.

Se o componente inerte a oxigênio, o promotor e o componente sensível a oxigênio não estiverem combinados na forma compartimentalizada, eles podem ser combinados homogeneamente na extrusora e moldados por injeção numa preforma ou na parede de um recipiente. O sistema pode exibir baixa reatividade a oxigênio neste ponto, mas o componente sensível a oxigênio não está completamente reativo.

Uma vez que o recipiente está feito, ele é preenchido com água e a umidade entrará na parede do recipiente. No caso de poliéster-poliamida, acredita-se que a maior absorção de água da poliamida significa que a água migra através da fase PET para a poliamida. A migração transporta o promotor da fase poliéster para a fase poliamida, iniciando ou aumentando assim a taxa da reação do composto sensível a oxigênio (poliamida) com o oxigênio. Este é particularmente o caso quando o metal de transição é altamente solúvel em água. Os compostos de metal de transição mais úteis são aqueles que são altamente solúveis em água e preferem a fase poliéster quando o poliéster e a poliamida são combinados no estado líquido.

Uma forma de realização portanto compreende um componente inerte a oxigênio, um componente sensível a oxigênio e um promotor, em que o componente inerte a oxigênio e o componente sensível a oxigênio estão em fases separadas. O promotor está desejavelmente presente somente na fase inerte a oxigênio, entretanto, um técnico da área pode prontamente determinar que o promotor pode estar situado entre as duas fases. É portanto somente uma questão de experimentação para determinar a fração do promotor que pode estar presente na fase sensível a oxigênio e ainda manter a reatividade aumentada a oxigênio após a exposição a umidade. Quando o promotor está presente em ambas as fases, haverá uma taxa de recuperação não ativável por água que é a quantidade de oxigênio consumida por um período de tempo fixo, usualmente 7 dias, 50°C e condições secas (50% de R.H.). A taxa de recuperação ativável por água é a quantidade de oxigênio consumida pelo mesmo período de tempo, na mesma temperatura, mas com a composição em contato com solução aquosa (100% de R.H.) como descrito mais tarde.

Se a quantidade de promotor presente na fase inerte a

oxigênio é OIP e a quantidade de promotor presente na fase sensível a oxigênio é OSP, então a quantidade entre as fases pode ser expressa como OIP/OSP. A razão será maior quando uma quantidade maior do promotor estiver na fase inerte a oxigênio que quando estiver na fase sensível a oxigênio. Para uma quantidade fixa de promotor, existe uma razão OIP/SIP em que uma percentagem suficiente do promotor foi colocada na fase inerte a oxigênio de tal modo que a taxa de recuperação não ativada por água seja de 75% da taxa de recuperação de oxigênio não ativada por água quando OIP é 0. Esta razão pode ser expressa como OIPc/OSPc em que OIPc é a quantidade de promotor na fase inerte a oxigênio nesta razão, e OSPc é a quantidade de promotor na fase sensível a oxigênio nesta razão. A frase a taxa de recuperação não ativada por água em OIPc/OSPc é 75% da taxa da recuperação de oxigênio não ativada por água quando OIP é 0, compara a taxa de recuperação de oxigênio da composição seca quando o promotor é dividido entre as duas fases com a taxa de recuperação de oxigênio seca máxima ocorre quando todo o promotor que está presente no componente sensível a oxigênio ou OIP é 0,0.

Tipicamente, a quantidade total de promotor não é maior que 1000 ppm com base no metal em relação à quantidade de material sensível a oxigênio. Níveis maiores que cerca de 300 ppm não mostram aumento significativo na reatividade seca a oxigênio. A fórmula e a relação acima respondem por esta relação. Assume-se por exemplo que 100 ppm de promotor na fase sensível a oxigênio tenham uma taxa 75% daquela a 300 ppm na fase sensível a oxigênio e que não havia aumento na atividade acima de 300 ppm. Se a quantidade total de promotor era 300 ppm, então a razão OIPc/OISc seria 200/100 ou 2,0. Para um sistema com 500 ppm de promotor, a razão seria 400/100 ou 4,0.

O promotor pode opcionalmente ser uma combinação de compostos de metal de transição. Em tal caso, os promotores são combinados e tratados como um promotor para os fins da fórmula. Por exemplo, cloreto de cobalto e neodecanoato de cobalto são ambos promotores altamente ativos. Porque a equação trata da quantidade com base na quantidade de metal, a contribuição em peso ou moles de outro componente não metálico é ignorada.

Uma forma de realização de exemplo do invento acima é o pélete compartimentalizado cerne-bainha em que o PET com o promotor de cobalto é extrusado na bainha e o MXD6, outra poliamida ou composto orgânico sensível a oxigênio é extrusado no cerne. O pélete permanece inerte até que seja exposto a água que aciona o catalisador no nylon e ativa a reação do nylon com o oxigênio. Mesmo após a extrusão em fundido final e os componentes serem combinados em um artigo, a maioria do catalisador permanece na fase PET. Enquanto pode ocorrer uma ativação limitada do nylon, uma vez apresentado à água, o nylon se torna muito mais ativo. O nível

exato de material sensível a oxigênio e promotor pode ser facilmente determinado por técnicas iterativas.

Uma outra forma de realização é baseada na descoberta de que altos níveis de cobalto em relação à quantidade de nylon se comportam de maneira exatamente oposta à que seria esperada. Foi descoberto que para uma quantidade fixa de recuperador, a quantidade de recuperação que é iniciada quando a amostra é mantida seca (condições ambientes de 50% R.H. a 25°C) diminui enquanto a quantidade de catalisador aumenta e a quantidade de recuperação que é iniciada quando em contato com a água aumenta quando aumenta a quantidade de catalisador. Há então uma razão crítica de ativação por umidade, chamada nas reivindicações de razão de ativação crítica de umidade, que é a razão da quantidade de material sensível a oxigênio para a quantidade de metal catalisador, em que a quantidade de recuperação sob condições secas é igual à quantidade de recuperação sob condição úmida (100% R.H.). Esta razão é diferente para temperaturas diferentes e portanto 25°C é a temperatura ambiente mais apropriada. A razão de ativação crítica por umidade para qualquer sistema a 25°C é então a O/P em que O é a quantidade de material recuperador de oxigênio em %p dos polímeros na composição e P é a quantidade de metal expressa em 100 ppm dos polímeros na composição.

A recuperação de oxigênio ativável por água ocorre quando a razão é menos de 2,8, com menos de 2,0 exibindo uma melhor ativação e menos de 1,5 exibindo ativação melhor ainda.

Estas composições podem ser manufaturadas na parede de um recipiente, em que a parede do recipiente é a porção da embalagem que está em contato com os conteúdos embalados. Copos, bolsas, caixas, garrafas, tampas, preformas e filmes de embalagem também são exemplos de tais paredes. Os filmes estirados e não estirados estão incluídos na definição de paredes de recipientes.

Como demonstrado na tabela 1 dos resultados experimentais, um sistema de PET e MXD6 foi misturado com quantidades variadas de MXD6 e cobalto como acetilacetato de cobalto. A quantidade de ativação por atua diminuiu enquanto aumentou a razão de MXD6/Co²⁺, aumentando o nylon ou baixando o Co²⁺.

Resultados experimentais

Os compostos de PET, MXD6 e cobalto foram misturados secos e então moldados por injeção em preformas e soprados em garrafas. Uma parede lateral foi cortada da garrafa e submetida a condições úmida e seca colocando a parede numa garrafa de cromatografia gasosa. As condições secas são umidade ambiente. As condições úmidas foram estabelecidas injetando 2 mL de HOAc 0,001N no frasco para simular um suco ou cerveja. O frasco foi selado e posto num forno operando a 50°C e

então o espaço superior do frasco foi analisado no 7o. dia para os níveis de oxigênio. A diferença de oxigênio entre o espaço superior e a quantidade no ar é considerado a quantidade de oxigênio recuperada. O resultado é dividido pelo peso da parede para considerar qualquer diferença de área superficial ou massa nas amostras.

5 A parede foi analisada para a quantidade de nylon na amostra real. Isto é feito para considerar misturas imperfeitas que podem ocorrer. A quantidade de Co^{2+} é a quantidade de Co^{2+} adicionada à mistura, expressa em ppm.

Tabela I - Recuperação úmida e seca a 50°C

MXD6 medido na parede (%p)	Co^{2+} - (ppm da mistura)	Recuperação de O_2 ($\text{cm}^3_{\text{O}_2}/\text{g}$ parede)		O/P - Razão de MXD6 para 100 ppm de Co^{2+}	Delta de recuperação (úmida - seca)
		úmida	seca		
0,89	100	0,611	0,187	0,89	0,428
2,4	100	0,801	0,643	2,4	0,151
4,98	100	0,865	1,067	4,98	-0,210
0,18	200	0,343	0,072	0,09	0,266
1,96	200	0,685	0,216	0,98	0,464
6,31	200	1,051	1,179	3,155	-0,133
0,53	300	0,591	0,079	0,177	0,512
2,76	300	0,848	0,334	0,920	0,514
6,58	300	1,079	1,048	2,193	0,032
5,0	1000	0,338	0,057	0,5	0,281
5,0	1000 (como Co^{3+})	0,153	0,064	N/A - Co^{3+}	0,89

10 Deve estar aparente que as formas de realização não limitativas são composições compreendendo poli(tereftalato de etileno) e/ou seus copolímeros cristalizáveis com MXD6 e um promotor baseado em cobalto, poli(tereftalato de etileno) e/ou seus copolímeros cristalizáveis com nylon 6 e um promotor baseado em cobalto, poli(tereftalato de etileno) e/ou seus copolímeros cristalizáveis com nylon 66 e um promotor baseado em cobalto, poli(tereftalato de etileno) e/ou seus copolímeros cristalizáveis com polibutadieno e um promotor baseado em cobalto ou poli(tereftalato de etileno) e/ou seus copolímeros cristalizáveis com polibutadieno funcionalizado e um promotor baseado em cobalto.

Métodos de Teste

20 A viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) de peso molecular intermediário e baixa cristalinidade e dos polímeros relativos que são solúveis em uma solução 60/40 de fenol/tetracloroetano foi determinada pela dissolução de 0,1 g de polímero ou pélete moído em 25 mL de solução 60/40 de fenol/tetracloroetano e determinação da viscosidade da solução a $30^\circ\text{C} \pm 0,05$ com

relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde 1B. A viscosidade intrínseca foi calculada usando a equação de Billmeyer com base na viscosidade relativa.

- 5 A viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular ou alta cristalinidade e dos polímeros relativos que não são solúveis numa solução de fenol/tetracloroetano foi determinada pela dissolução de 0,1 g de polímero ou pélete moído em 25 mL de solução 50/50 de ácido trifluoroacético e diclorometano e determinação da viscosidade da solução a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde Tipo OC.
- 10 A viscosidade intrínseca foi calculada usando a equação de Billmeyer e convertida usando uma regressão linear para obter resultados que fossem consistentes com aqueles obtidos usando a solução 60/40 de fenol/tetracloroetano. A regressão linear foi

$$IV \text{ (em 60/40 fenol/tetracloroetano)} = 0,8229 \times IV \text{ (em 50/50 ácido trifluoroacético/diclorometano)} + 0,0124$$

Reivindicações

1. "Composição de poliéster", **caracterizada** pelo fato de compreender um poliéster aromático cristalizável contendo pelo menos 85% molar de unidades de ácido derivadas de ácido tereftálico ou do diéster de ácido tereftálico, um
5 componente sensível a oxigênio e um promotor de metal de transição, em que a quantidade de oxigênio recuperada pela composição após sete dias a 50°C quando úmido é menos que a quantidade de oxigênio recuperada após sete dias a 50°C quando seco.

2. "Composição", de acordo com a reivindicação 1,
10 **caracterizada** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é uma poliamida compreendendo a unidade de repetição de ácido amino-capróico, ou A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina,
15 compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

3. "Composição", de acordo com a reivindicação 2,
caracterizada pelo fato que a razão da quantidade de componente sensível a oxigênio para a quantidade de promotor é expressa como O/P em que O é a quantidade de material recuperador de oxigênio em %p dos polímeros na composição e P é a
20 quantidade de metal expressa em 100 ppm dos polímeros na composição, e O/P é menor que a razão de ativação crítica de umidade.

4. "Composição", de acordo com a reivindicação 3,
caracterizada pelo fato que o componente sensível a oxigênio é o nylon MXD6.

5. "Composição", de acordo com a reivindicação 3,
caracterizada pelo fato que o promotor é um sal de cobalto.

6. "Composição", de acordo com a reivindicação 3,
caracterizada pelo fato que a razão da quantidade de poliamida para a quantidade de promotor é de menos de 2,8.

7. "Composição", de acordo com a reivindicação 3,
caracterizada pelo fato que a razão da quantidade de poliamida para a quantidade de promotor é de menos de 2,0.

8. "Composição", de acordo com a reivindicação 3,
caracterizada pelo fato que a razão da quantidade de poliamida para a quantidade de
35 promotor é de menos de 1,5.

9. "Parede de recipiente", **caracterizada** pelo fato de compreender a composição de acordo com as reivindicações de 1 a 8.

10. "Composição de resina recuperadora de oxigênio

ativável por água", **caracterizada** pelo fato de compreender um poliéster aromático cristalizável contendo pelo menos 85% molar de unidades de ácido derivadas de ácido tereftálico ou do diéster de ácido tereftálico, um componente sensível a oxigênio e um promotor de metal de transição, em que o poliéster aromático cristalizável e os componentes sensíveis a oxigênio estão presentes como fases separadas e os locais do promotor podem ser expressos como a equação OSP/OIP , em que OSP é a quantidade de promotor presente na fase sensível a oxigênio, OIP é a quantidade de promotor presente na fase inerte a oxigênio, em que OSP/OIP é menos que a razão crítica OSP_c/OIP_c em que OSP_c é a quantidade de promotor na fase inerte a oxigênio na razão crítica, e OIP_c é a quantidade de oxigênio na fase inerte a oxigênio na razão crítica, em que $OSP + OIP$ é igual a $OSP_c + OIP_c$, e a razão crítica OSP_c/OIP_c é a razão em que a taxa de recuperação de oxigênio é três quartos da taxa de recuperação de oxigênio quando $OSP_c = OIP_c$.

11. "Composição", de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é compreende uma poliamida; em que a poliamida compreende a unidade de repetição de ácido amino-capróico, ou A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

12. "Composição", de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é o nylon MXD6.

13. "Composição", de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada** pelo fato que o promotor é um sal de cobalto.

14. "Parede de recipiente", **caracterizada** pelo fato de compreender a composição de acordo com as reivindicações de 10 a 13.

15. "Composição de resina recuperadora de oxigênio ativável por água", **caracterizada** pelo fato de compreender um poliéster aromático cristalizável contendo pelo menos 85% molar de unidades de ácido derivadas de ácido tereftálico ou do diéster de ácido tereftálico, um componente sensível a oxigênio e um promotor de metal de transição, em que o poliéster aromático cristalizável e os componentes sensíveis a oxigênio estão presentes como fases separadas e o promotor está localizado substancialmente na fase inerte a oxigênio.

16. "Composição", de acordo com a reivindicação 15, **caracterizada** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende uma poliamida contendo a unidade de repetição de ácido amino-capróico, ou A-D, em que A é

o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

17. "Composição", de acordo com a reivindicação 16, **caracterizada** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é o nylon MXD6.

18. "Composição", de acordo com a reivindicação 16, **caracterizada** pelo fato que o promotor é um sal de cobalto.

19. "Parede de recipiente", **caracterizada** pelo fato de compreender a composição de acordo com as reivindicações de 15 a 18.

Resumo.

- Composição de poliéster.** O presente invento descreve uma composição de poliéster contendo um poliéster, um composto sensível a oxigênio, tal como uma poliamida, e um promotor que leva o composto sensível a oxigênio a se tornar reativo com o oxigênio e o promotor é estrategicamente posicionado no poliéster ou está presente em menos que a razão de ativação crítica por unidade da quantidade de composto sensível a oxigênio para a quantidade de promotor, pelo que há mais reatividade a oxigênio quando a composição está úmida que quando a composição está seca.
- 5.