



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

(11) PI 1009680-9 B1



(22) Data do Depósito: 11/06/2010

(45) Data de Concessão: 24/03/2020

(54) Título: RECIPIENTE DE MISTURAS DE POLIAMIDA-POLIBUTADIENO COM REATIVIDADE A OXIGÊNIO

(51) Int.Cl.: B32B 27/36; B65D 81/26; C08K 5/42.

(30) Prioridade Unionista: 11/06/2009 US 61/186,271.

(73) Titular(es): APG POLYTECH, LLC.

(72) Inventor(es): RICARDO KNUDSEN; JEFFREY D. BLACK.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010058221 de 11/06/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/142782 de 16/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/12/2011

(57) Resumo: RECIPIENTE DE MISTURAS DE POLIAMIDA-POLIBUTADIENO COM REATIVIDADE A OXIGÊNIO O presente invento descreve o uso de misturas de poliamida-polidieno em recipiente para melhorar a reatividade ao oxigênio na presença de compatibilizantes iônicos de poliéster.

RECIPIENTE DE MISTURAS DE POLIAMIDA-POLIBUTADIENO COM REATIVIDADE A OXIGÊNIO

[001] O presente pedido de patente reivindica a prioridade do pedido de patente provisório US 61/186271, depositado em 11 de junho de 2009, cujos ensinamentos são aqui incorporados na sua totalidade.

[002] O uso de compatibilizantes iônicos para compatibilizar nylons em garrafas de barreira PET é conhecido do estado da técnica. O uso de cobalto com nylon é conhecido do estado da técnica, bem como o uso de compatibilizantes iônicos, cobalto e nylon em garrafas de barreira PET.

[003] Também é conhecido o uso de sais de cobalto na presença de polibutadieno reagido com PET para criar garrafas de barreira.

[004] O pedido de patente internacional WO0183318 descreve a reação de nylon com polibutadieno para criar um composto recuperador de oxigênio para ser misturado com PET e cobalto.

[005] Entretanto, é sabido a partir da publicação eletrônica "Evaluation of polybutadiene scavengers and nylon scavengers in the presence of sulfoisophthalic acid" em Research Disclosures 25 de fevereiro de 2009, que a mistura de poliamida e sais de cobalto tem um período de indução muito longo para a reação com o oxigênio quando na presença de compatibilizantes iônicos. Também é sabido que os polibutadienos na presença de sais de cobalto e compatibilizantes iônicos não reagem muito bem com o oxigênio. De acordo com a descrição, o SIPA extingue a reação do oxigênio com polibutadieno e a reação de oxigênio com o nylon MXD6.

[006] Há, portanto, a necessidade de um sistema que reaja bem com oxigênio quando na presença de um compatibilizante iônico com tempos de indução mais rápidos.

[007] É descrita uma composição compreendendo um poliéster, um compatibilizante iônico, uma poliamida, um composto polidieno, e um composto de metal de transição. É ainda descrito que o compatibilizante iônico pode ser derivado do sal do ácido sulfoisoftálico ou é éster dimetila. É adicionalmente descrito que a razão da poliamida para

o composto polidieno está na faixa de 4:1 a 1000:1. O polidieno pode ter grupos funcionais e pelo menos alguns destes grupos reagidos com a poliamida. O poliéster pode estar presente numa faixa de cerca de 9 a 99,8% em massa da composição total.

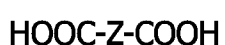
[008] É adicionalmente descrito que o composto de metal de transição pode estar presente numa faixa de cerca de 100 a 15.000 ppm de metal para a poliamida mais o composto polidieno e que o composto de metal de transição pode ser um composto de cobalto.

[009] A Fig. 1 é um gráfico mostrando a quantidade de ingresso de oxigênio num pacote feito com várias formas de realização do presente invento e controles.

[010] A Fig. 2 é um gráfico mostrando a quantidade de ingresso de oxigênio num pacote feito com várias formas de realização do presente invento e controles.

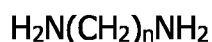
[011] O presente invento descreve uma composição poliéster-poliamida aperfeiçoada preparada pela combinação de um homopolímero, copolímero ou suas misturas, de poliamida, e um polidieno ou poliéter oxidáveis na presença de um poliéster e um compatibilizante iônico. Preferencialmente, a composição também compreende um catalisador de sal carboxilato de metal. O polidieno também pode ser considerado um composto a partir de um monômero dieno.

[012] O homopolímero ou copolímero de poliamida preferido é escolhido dentre as poliamidas alifáticas e poliamidas alifáticas/aromáticas tendo uma massa molecular média de cerca de 2.000 a cerca de 100.000. Os procedimentos gerais úteis para a preparação de poliamidas são bem conhecidos do estado da técnica. Os diácidos úteis para a fabricação de poliamidas incluem ácidos dicarboxílicos que são representados pela fórmula geral:



em que Z representa um radical alifático divalente contendo pelo menos 2 átomos de carbono, tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido octadecanóico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido dodecanodióico e ácido glutárico. Os ácidos

dicarboxílicos podem ser ácidos alifáticos ou ácidos aromáticos tais como ácido isoftálico e ácido tereftálico. As diaminas adequadas para fazer as poliamidas incluem aquelas tendo a fórmula:



em que n tem um valor inteiro de 1 a 16, e inclui compostos tais como trimetilenodiamina, tetrametilenodiamina, pentametilenodiamina, hexametilenodiamina, octametilenodiamina, decametilenodiamina, dodecametilenodiamina, hexadecametilenodiamina, diaminas aromáticas tais como *p*-fenilenodiamina, 4,4'-diaminodifenil éter, 4,4'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-diaminodifenil metano, diaminas alquiladas tais como 2,2-dimetilpentametilenodiamina, 2,2,4-trimetilhexametilenodiamina, e 2,4,4-trimetilpentametilenodiamina, bem como diaminas cicloalifáticas, tais como diaminod ciclohexilmetano e outros compostos. Outras diaminas úteis incluem heptametilenodiamina, nonametilenodiamina e similares.

[013] Os homopolímeros alifáticos úteis de poliamida incluem poli(ácido 4-aminobutírico) (nylon 4), poli(ácido 6-aminohexanóico) (nylon 6, também conhecido como poli(caprolactama)), poli(ácido 7-aminoheptanóico) (nylon 7), poli(ácido 8-aminooctanóico) (nylon 8), poli(ácido aminononanóico) (nylon 9), poli(ácido 10-aminodecanóico) (nylon 10), poli(ácido 11-aminoundecanóico) (nylon 11), poli(ácido 12-aminododecanóico) (nylon 12), poli(hexametileno adipamida) (nylon 6,6), poli(hexametileno sebacamida) (nylon 6,10), poli(heptametileno pimelamida) (nylon 7,7), poli(octametileno suberamida) (nylon 8,8), poli(hexametileno azelamida) (nylon 6,9), poli(nonametileno azelamida) (nylon 9,9), poli(decametileno azelamida) (nylon 10,9), poli(tetrametileno adipamida) (nylon 4,6), copolímero de caprolactama/hexametileno adipamida (nylon 6,6/6), copolímero de hexametileno adipamida/caprolactama (nylon 6/6,6), copolímero de trimetileno adipamida/hexametileno adipamida (nylon trimetil 6,2/6,2), copolímero de hexametileno adipamida/hexametileno azelamida/caprolactama (nylon 6,6/6,9/6), poli(tetrametilenodiamina-co-ácido oxálico) (nylon 4,2), a poliamida de

ácido n-dodecanodióico e hexametilenodiamina (nylon 6,12), a poliamida de dodecametilenodiamina e ácido n-dodecanóico (nylon 12,12), bem como suas misturas e seus copolímeros e outras poliamidas que não foram particularmente delineadas aqui.

[014] Destas poliamidas, as poliamidas preferidas incluem policaprolactama, que também é frequentemente chamada de nylon 6, e poli(hexametileno adipamida), que é frequentemente chamada de nylon 6,6, bem como suas misturas. Destas, a policaprolactama é a mais preferida.

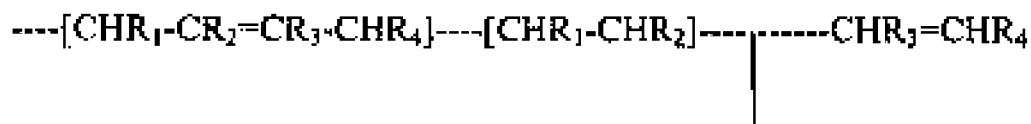
[015] As poliamidas usadas na prática do presente invento podem ser obtidas a partir de fornecedores comerciais ou preparada de acordo com técnicas preparatórias conhecidas. Por exemplo, a poli(caprolactama) pode ser obtida de Honeywell International Inc., Morristown, N.J., sob a marca CAPRON®. As variantes adequadas de CAPRON® para uso como uma primeira poliamida no presente invento incluem nylon CAPRON® 8200, um nylon 6 balanceado tendo uma viscosidade em ácido fórmico (FAV) de 75, nylon CAPRON® 1767, um nylon 6 balanceado tendo um FAV de 35, e nylon CAPRON® 8224HSL, um nylon termo-estabilizado lubrificado tendo um FAV de 60. Uma variante adequada de nylon CAPRON® para uso como segunda poliamida inclui nylon CAPRON® 1250, um nylon 6 terminado em amina com um FAV de 60 e tendo grupos amino terminais de 70 a 78 miliequivalentes por grama.

[016] Exemplos de poliamidas alifáticas/aromáticas incluem poli(2,2,2-trimetil hexametileno tereftalamida), poli(m-xilileno adipamida) (MXD6), poli(p-xilileno adipamida), poli(hexametileno tereftalamida) (nylon 6,T), poli(hexametileno isoftalamida) (nylon 6,I), poli(dodecametileno tereftalamida), poliamida 6T/6I, poli(tetrametilenodiamina-co-ácido isoftálico) (nylon 4,I), poliamida 6/MXDT/I, poliamida MXDI, hexametileno adipamida/hexametileno isoftalamida (nylon 6,6/6I), hexametileno adipamida/hexametileno tereftalamida (nylon 6,6/6T), bem como outras que não foram particularmente delineadas aqui.

[017] Misturas de duas ou mais poliamidas alifáticas/aromáticas e/ou poliamidas alifáticas

também podem ser usadas. As poliamidas alifáticas/aromáticas podem ser preparadas por técnicas preparativas conhecidas ou podem ser obtidas a partir de fontes comerciais. Outras poliamidas adequadas são descritas nas patentes US 4 826 955 e 5 541 267.

[018] A composição do presente invento também contém um polidieno ou poliéster oxidável funcional reativo a nylon, como recuperador de oxigênio. Estes são partículas pequenas de baixa massa molecular que são compatíveis e uniformemente dispersáveis na poliamida. Preferencialmente, o polidieno ou poliéster oxidável funcional reativo a nylon compreende uma funcionalidade epóxi ou anidrido tal que ela reaja com os grupos terminais carboxila ou amino da poliamida. A funcionalidade no polidieno ou poliéster também pode reagir com o grupo amida na cadeia principal da poliamida. Os polidienos funcionais preferidos são oligômeros polialcadieno funcionais que podem ter a seguinte estrutura geral de cadeia principal:



em que R₁, R₂, R₃ e R₄ podem ser iguais ou diferentes e podem ser escolhidos dentre hidrogênio ou quaisquer outros grupos alquila inferiores (metila, etila, propila, butila, etc.). R₂ e R₃ também podem ser um grupo cloro (-Cl). Exemplos ilustrativos da estrutura da cadeia são polibutadieno (1,4 ou 1,2 ou misturas de ambos), poliisopreno (1,4 ou 3,4), poli(2,3-dimetilbutadieno), policloropreno, poli(2,3-diclorobutadieno), polialeno, poli(1,6-hexatrieno), etc.

[019] Exemplos específicos não limitativos de polidienos oxidáveis funcionais como recuperadores adequados de oxigênio incluem polibutadieno (1,4 e/ou 1,2) funcionalizado com epóxi, polibutadieno (1,4 e/ou 1,2) graftizado ou copolimerizado com anidrido malêico, poliisopreno funcionalizado com epóxi, e poli-isopreno graftizado ou copolimerizado com anidrido malêico.

[020] Exemplos específicos não limitativos de poliésteres oxidáveis funcionais como

recuperadores de oxigênio incluem amina, poli(óxido de propileno) funcionalizado com epóxi ou anidrido, poli(óxido de butileno) (2,3 ou 1,2) e poli(óxido de estireno). O recuperador de oxigênio preferido é um oligômero de polibutadieno funcionalizado com epóxi. O recuperador de oxigênio está presente na composição de poliamida como um grande número de partículas pequenas. A massa molecular média (M_n) do oligômero de polidieno ou poliéter funcional pode variar de 500 a 7000, preferencialmente de cerca de 750 a cerca de 3000, e mais preferencialmente de cerca de 1000 a cerca de 2000.

[021] Ele está presente como uma razão para a poliamida de cerca de 0,1% a cerca de 10% em massa com relação à poliamida, preferencialmente de cerca de 1% a cerca de 10% e mais preferencialmente de cerca de 0,5% a cerca de 5% com relação à massa da poliamida. O polidieno ou poliéter oxidável funcional está na forma de partículas cujo tamanho médio de partícula está na faixa de cerca de 10 nm a cerca de 1000 nm, em que as partículas estão substancialmente uniformemente distribuídas na poliamida. Preferencialmente, o tamanho de partícula deveria ser de entre 10 nm e 400 nm, com de 10 nm a 300 nm mais preferido, e de 10 nm a 200 nm ainda mais preferido, com de 5 nm a 150 nm sendo o mais preferido.

[022] A composição pode compreender ou uma mistura da poliamida e do polidieno ou poliéter, ou um produto de reação da poliamida com o polidieno ou poliéter oxidável.

[023] A razão de poliamida para dieno na composição é de cerca de 4:1 a cerca de 1000:1 em massa, preferencialmente de cerca de 10:1 a cerca de 100:1 e mais preferencialmente de cerca de 18:1 para cerca de 49:1.

[024] Preferencialmente, a composição compreende adicionalmente um catalisador sal de ácido graxo metal tal como um catalisador sal carboxilato de metal de baixa massa molecular. Catalisadores sal de ácido graxo metal adequados tem um contra-íon que é um acetato, estearato, propionato, hexanoato, octanoato, benzoato, salicilato e cinamato ou suas combinações. Preferencialmente, o catalisador sal de ácido graxo metal é um acetato, estearato, propionato, hexanoato, octanoato, benzoato, salicilato ou cinamato de

cobalto, cobre ou rutênio, ou suas combinações. O carboxilato de metal preferido é o carboxilato de cobalto, manganês, rutênio ou cobre. Destes, o mais preferido é o carboxilato de cobalto ou manganês e o mais preferido é o carboxilato de cobalto. Ele está presente na composição global numa quantidade de cerca de 0,0001 a cerca de 10% em massa da massa da poliamida mais a massa do dieno, preferencialmente de cerca de 0,001 a cerca de 5% em massa da massa da poliamida mais a massa do dieno e mais preferencialmente de cerca de 0,005 a cerca de 0,5% em massa da massa da poliamida mais a massa do dieno. A faixa mais preferida é de cerca de 0,01 a cerca de 0,1% em massa da massa da poliamida mais a massa do dieno.

[025] Os poliésteres do presente invento podem ser preparados pelos procedimentos de polimerização bem conhecidos do estado da técnica. Uma vez que a indústria está sempre avançando, o poliéster pode ser preparado por invenções ou inovações ainda não conhecidas. Uma forma tradicional de preparar os polímeros e copolímeros de poliéster é a polimerização em fase fundida envolvendo a reação de um diol com um ácido dicarboxílico, ou com seu éster correspondente. Vários copolímeros de múltiplos dióis e diácidos também podem ser usados.

[026] Em geral, os polímeros e copolímeros de poliéster podem ser preparados, por exemplo, por polimerização em fase fundida envolvendo a reação de um diol com um ácido dicarboxílico, ou com seu diéster correspondente. Podem ser usados vários copolímeros resultantes do uso de múltiplos dióis e diácidos. Polímeros contendo unidades de repetição de uma única composição química são homopolímeros. Polímeros com duas ou mais unidades de repetição quimicamente diferentes na mesma macromolécula são denominados copolímeros. A diversidade das unidades de repetição depende do número de tipos diferentes de monômeros presentes na reação de polimerização inicial. No caso dos poliésteres, os copolímeros incluem reagir um ou mais dióis com um diácido ou com múltiplos diácidos, e são chamados algumas vezes de terpolímeros.

[027] Como registrado acima, os ácidos dicarboxílicos adequados incluem aqueles

compreendendo de cerca de 4 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 azeláico, ácido sebáico e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam a, ésteres ftálicos e diésteres naftálicos. Como explicado mais tarde, os ácidos sulfoisotálicos de um sal metálico tal como lítio, sódio e cálcio são também ácidos dicarboxílicos adequados.

[028] Estes ácidos ou ésteres podem ser reagidos com um diol alifático tendo preferencialmente de cerca de 2 a cerca de 24 átomos de carbono, um diol cicloalifático tendo de cerca de 7 a cerca de 27 átomos de carbono, um diol aromático tendo de cerca de 6 a cerca de 24 átomos de carbono, ou um glicol éter tendo de 4 a 24 átomos de carbono. Os dióis adequados incluem, mas não se limitam a, etilenoglicol, 1,4-butanodiol, trimetilenoglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenoglicol, resorcinol, 1,3-propanodiol e hidroquinona.

[029] Um poliéster útil é um poliéster cristalizável com mais de 85% de suas unidades ácidas sendo derivadas de ácido tereftálico. É geralmente aceito que poliéster com mais de 15% de modificação comonomérica são difíceis de cristalizar. Entretanto, o presente invento inclui poliésteres que podem cristalizar e têm mais de 15% de teor de comonômero. O presente invento também inclui poliésteres que não cristalizam e/ou têm mais de 15% de teor de comonômero.

[030] Os comonômeros polifuncionais também podem ser usados, tipicamente em quantidades de cerca de 0,01 a cerca de 3 % molar. Os comonômeros adequados incluem, mas não se limitam a, anidrido trimelítico, trimetilolpropano, dianidrido piromelítico (PMDA), e pentaeritritol. Os poliácidos ou polióis formadores de poliéster também podem ser usados. As misturas de poliésteres e copoliésteres também podem ser úteis no

presente invento.

[031] Um poliéster cristalizável adequado é o poli(tereftalato de etileno) (PET) ou um copolímero modificado com sulfoisofталato de lítio formado a partir do diéster ou ácido dicarboxílico de sulfoisofталato de lítio na reação aproximadamente estequiométrica 1:1 de ácidos, ou seus diésteres, com etilenoglicol. Os copolímeros também são adequados. Os copolímeros e terpolímeros específicos de interesse são poliésteres cristalizáveis compreendendo sulfoisofталato de lítio em combinações de ácido isoftálico ou de seu diéster, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico ou seu diéster, e/ou ciclohexano-dimetanol. Os níveis ótimos de sulfoisofталato de lítio estão dentro da faixa de 0,1 a 2,0 % molar com base nas porções ácidas no polímero. Enquanto mais que 2,0% molar não é deletério para a dispersão da poliamida no poliéster, mais que 2,0% molar alcança pouca ou nenhuma melhoria adicional.

[032] A quantidade de sulfonato de lítio, em particular de sulfoisofталato de lítio (derivado do sal monolítio de ácido 5-sulfoisofталico) é de cerca de 0,05 a 10,0% molar, com uma quantidade ótima estando na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2,0% molar, com a faixa de cerca de 0,1 a cerca de 1,1% molar sendo mais ótima, e de cerca de 0,18 a cerca de 0,74% molar sendo ainda melhor, com a faixa de cerca de 0,18 a cerca de 0,6% molar sendo a faixa mais ótima.

[033] A reação de esterificação ou de policondensação dos ácidos carboxílicos ou ésteres com glicol ocorre tipicamente na presença de um catalisador. Os catalisadores adequados incluem, mas não se limitam a, óxido de antimônio, triacetato de antimônio, etilenoglicolato de antimônio, organomagnésio, 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.

[034] Uma outra base de poliéster preferida é o poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Ele pode ser preparado, por exemplo, reagindo 1,3-propanodiol com pelo menos um diácido

aromático ou alquil-éster dele. Os diácidos e alquil-ésteres preferidos incluem ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT). Consequentemente, 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, etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol e 1,4-butanodiol. Em adição ao compatibilizador iônico tal como o ácido sulfoisoftálico, outros ácidos aromáticos e alifáticos que podem ser usados simultaneamente para fazer um copolímero incluem, por exemplo, ácido isoftálico e ácido sebáico.

[035] Os catalisadores preferidos 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 hidrato alcalino. Exemplos específicos incluem tetra-(2-etilhexil) titanato, tetraesteril titanato, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titânio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titânio, tributilmonoacetiltitanato, triisopropilmonoacetiltitanato, titanato do ácido tetrabenzóico, oxalatos e malonatos de álcali-titânio, hexafluorotitanato de potássio, e complexos de titânio com ácido tartárico, ácido cítrico e ácido láctico. Os compostos catalíticos de titânio preferidos são tetrabutylato de titânio e tetraisopropilato de titânio. Os compostos correspondentes de zircônio também podem ser usados.

[036] Os poliésteres também podem conter pequenas quantidades de compostos de fósforo, tais como fosfatos e fosfitos, e um catalisador tal como um composto de cobalto, que tende a conferir uma tonalidade azul. Também, pequenas quantidades de outros polímeros tais como poliolefinas podem ser toleradas na matriz contínua. Trietilfosfito é um exemplo de um fosfito.

[037] Após a conclusão da polimerização em fase fundida, o polímero é formatado como um filme ou parte, ou fiado e cortado em pequenos pedaços, tais como péletes. O

polímero é então usualmente cristalizado e submetido a uma etapa de polimerização em fase sólida (estado sólido) (SSP) para alcançar a viscosidade intrínseca necessária para a manufatura de certos artigos tais como garrafas. A cristalização e a polimerização podem ser realizadas num reator secador tombador em um sistema do tipo lote. A polimerização em fase sólida pode continuar no mesmo secador enquanto o polímero é submetido a alto-vácuo para extrair os subprodutos da polimerização.

[038] Alternativamente, a cristalização e a polimerização podem ser realizadas num processo de polimerização de estado sólido contínuo em que o polímero flui de um recipiente para outro após seu tratamento predeterminado em cada recipiente. As condições de cristalização são relativas à cristalização e tendências de adesão do polímero. Entretanto, as temperaturas preferíveis são de cerca de 100°C a cerca de 235°C. No caso de poliésteres cristalizáveis, as condições de polimerização em fase sólida são geralmente de 10°C abaixo do ponto de fusão do polímero. No caso de poliésteres não cristalizáveis, a temperatura de polimerização em fase sólida é geralmente de cerca de 10°C abaixo da temperatura em que o polímero começa a aderir a ele mesmo. Enquanto as temperaturas de polimerização em fase sólida tradicionais para polímeros cristalizáveis varia de cerca de 200 a 232°C, muitas operações são de cerca de 215°C a cerca de 232°C. Os técnicos da área irão perceber que a temperatura ótima de polimerização em fase sólida é específica do polímero e depende do tipo e da quantidade de copolímeros do produto. Entretanto, a determinação das condições ótimas de polimerização em fase sólida é frequentemente feita na indústria e pode ser feita facilmente sem experimentação exagerada.

[039] A polimerização em fase sólida pode ser executada por um tempo suficiente para elevar a viscosidade intrínseca ao nível desejado, que dependerá da aplicação. Para uma aplicação típica de garrafa, a viscosidade intrínseca preferida (I.V.) é de cerca de 0,65 a cerca de 1,0 dL/g. O tempo exigido para atingir esta I.V. é de cerca de 8 a cerca de 21 horas.

[040] Numa forma de realização do presente invento, o poliéster cristalizável do presente

invento pode compreender poliéster reciclado ou materiais derivados de poliéster reciclado, tais como monômeros de poliéster, catalisadores e oligômeros.

[041] O termo cristalizável significa que o poli(tereftalato de etileno) pode se tornar semi-cristalino, seja através de orientação ou de cristalinidade termo-induzida. É bem sabido que nenhum plástico é completamente cristalino e que as formas cristalinas são mais precisamente descritas como semi-cristalinas. O termo semi-cristalino é bem conhecido no estado da técnica e se destina a descrever um polímero que exhibe padrões de raios-X que têm características agudas típicas de regiões cristalinas e características difusas típicas de regiões amorfas. Também é bem conhecido no estado da técnica que o estado semi-cristalino deve ser distinguido dos estados cristalino puro e amorfo.

[042] Um polímero tereftalato que não pode se tornar cristalino é um poliéster não cristalizável e acredita-se que ele é também adequado para uso no presente invento.

[043] A quantidade preferida de poliamida é de entre 1 e 15 partes por 100 partes do poliéster mais poliamida, preferencialmente de entre 3 e 8 partes por 100 partes de poliéster mais poliamida, com a maior utilidade ocorrendo entre 4 e 7 partes de poliamida por 100 partes de poliéster mais poliamida.

[044] Também é preferido que a poliamida contenha um estabilizante tal como hipofosfito de sódio ou outro estabilizante fosfito inorgânico. Os níveis do estabilizante devem estar entre 10 e 500 ppm com base na poliamida. Entretanto, a poliamida também pode estar isenta de estabilizante fosfito.

[045] Preferencialmente, o compatibilizante iônico é derivado de um comonômero que foi reagido na cadeia polimérica. Para ser um comonômero, o compatibilizante iônico é funcionalizado com pelo menos um grupo terminal que permite que o compatibilizante iônico reaja com pelo menos um dos outros polímeros ou comonômeros na composição.

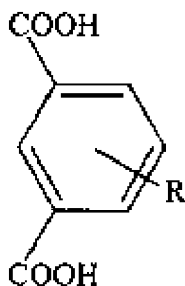
[046] No caso de poliésteres, estes podem ser os comonômeros polares usados para criar ionômeros PET. No caso de poliamidas, o compatibilizador iônico pode ser os comonômeros polares usados para criar os ionômeros poliamida. Exemplos destes

comonômeros são os sais monovalentes e/ou divalentes do sulfonato respectivo descritos na patente US 6 500 895 (B1), cujos ensinamentos são aqui incorporados. São também incluídos os sais metálicos monovalentes e divalentes descritos nas fórmulas seguintes encontradas no pedido de patente japonesa 0 328126 A.

[047] Uma forma de descrever os vários sais metálicos é usar o termo metal-sulfonato funcionalizado para descrever um composto da forma $R-SO_3M$, em que M é o íon metálico e R é um composto alifático, aromático, ou cíclico com pelo menos um grupo funcional que permite ao sal metálico funcionalizado reagir com o poliéster ou poliamida, ou seus respectivos monômeros ou oligômeros em que M designa o íon metálico. Os metal-sulfonatos funcionalizados incluídos no presente invento são os sais de lítio, sódio e potássio de comonômeros sulfonatados, incluindo álcoois alifáticos e aromáticos, ácidos carboxílicos, dióis, ácidos dicarboxílicos, e álcoois multifuncionais, ácidos carboxílicos, aminas e diaminas. Em contraste, os metal-sulfonatos não funcionais são aqueles da forma $R-SO_3M$, e R não tem grupo funcional. A frase metal-sulfonato portanto se refere a ambos metal-sulfonatos funcionalizado e não funcionalizado. Um exemplo disto é o poliestireno ou as poliolefinas sulfonatadas que são conhecidos por agirem como agentes redutores de tensão interfacial nos sistemas poliéster-poliamida.

[048] Em geral, o compatibilizante iônico é incorporado a partir de uma forma funcionalizada da forma X-R, em que X é um álcool, ácido carboxílico ou epóxi, mais preferencialmente um ácido dicarboxílico ou diol, e R é $-SO_3M$, $-COOM$, $-OM$, $-PO_3(M)_2$, com M sendo um metal num estado de valência +1 ou +2 que pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de Li, Na, Zn, Sn, K e Ca, e X-R é copolimerizado no polímero poliéster para modificar a tensão interfacial. A quantidade de X-R necessária excederá 0,01% molar com relação ao número total de moles de ácido dicarboxílico ou diol na composição polimérica. É possível que o X-R inclua ambos diol ou ácido dicarboxílico. Neste caso, a percentagem molar é baseada no número total de moles dos respectivos dióis, ácidos dicarboxílicos ou unidades de repetição poliméricas.

[049] O compatibilizante iônico funcionalizado pode conter dois ou mais grupos R. R é combinado diretamente ao anel aromático de X, que pode ser um diol, um ácido dicarboxílico, ou uma cadeia lateral tal como um grupo metileno.

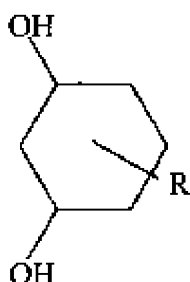


em que R é $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$, $-\text{OM}$, $-\text{PO}_3(\text{M})_2$, com M sendo um metal num estado de valência +1 ou +2 que pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de Li, Na, Zn, Sn, Ca e K.

[050] Os ácidos dicarboxílicos representados por X podem estar nas estruturas orto, meta ou para. Eles compreendem, por exemplo, ácidos dicarboxílicos aromáticos tais como o ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difenileterdicarboxílico, ácido difenil-4,4-dicarboxílico, etc.

[051] X também pode ser alifático. Nesse caso, são adequados os ácidos alifáticos dicarboxílicos tais como o ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, etc. Ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos tais como ácido ciclohexanodicarboxílico e uma ou mais espécies destes podem ser usados. Também está incluído o ácido isetiônico. São da mesma forma especificamente contempladas as misturas dos ácidos dicarboxílicos.

[052] X também pode representar um álcool, preferencialmente um diol de estrutura:



em que R é $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$, $-\text{OM}$, $-\text{PO}_3(\text{M})_2$, em que M é um metal num estado de

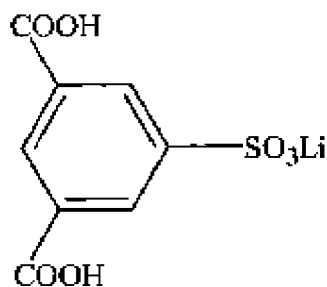
valência +1 ou +2 que pode ser escolhido dentre o grupo que consiste de Li, Na, Zn, Sn, K e Ca.

[053] Os dióis representados por X também podem ser, por exemplo, glicóis alifáticos tais como etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, dietilenoglicol, trimetilenoglicol, e dióis cicloalifáticos tais como ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol e podem ser usadas uma ou mais espécies em combinação. Dentre estes, são preferidos etilenoglicol, dietilenoglicol e ciclohexanodiol.

[054] Outros compatibilizantes iônicos funcionalizados que podem ser usados para diminuir a tensão interfacial incluem poliéteres terminados em hidroxila, tais como polietilenoglicol (Carbowax) e amidas cíclicas tais como hidantoína dimetiletoxilada. Em adição, os poliésteres podem ser reagidos com compostos terminados em epóxi, incluindo poliéteres terminados em epóxi, para produzir uma cadeia lateral poliéter anexada ao polímero.

[055] Enquanto muitos metais funcionam e o estado da técnica ensina que são preferidos os bi-metais, foi inesperadamente descoberto que o lítio, um metal monovalente, tem desempenho muito melhor que o do sódio. De fato, o sal de lítio produz uma dispersão com domínios médios inferiores aos níveis previamente medidos. Como descrito abaixo, o sulfoisoftalato de lítio sem um composto de cobalto tem uma cor melhor que o sulfoisoftalato de sódio misturado com a mesma quantidade de MXD6 na presença de um sal de cobalto como descrito no pedido de patente WO 2005/023530 A1.

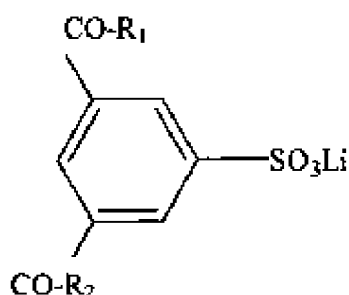
[056] A estrutura molecular do ácido sulfoisoftálico de lítio é:



Ácido sulfoisoftálico de lítio (LiSIPA), ou ácido isoftálico modificado por sal de lítio do ácido

sulfônico

[057] Como é evidente a partir do diagrama acima, o ácido sulfoisoftálico de lítio é um sulfonato de lítio e compreende sulfoisoftalato de lítio. O sulfoisoftalato de lítio se refere ao composto como ele aparece incorporado na cadeia polimérica. Este é também conhecido como a unidade de repetição do ácido sulfoisoftálico de lítio. O sulfoisoftalato de lítio, portanto, é o ácido sulfoisoftálico de lítio menos uma molécula de água, com um grupo hidroxila removido de um dos grupos terminais carboxila, e um hidrogênio removido do outro grupo terminal carboxila. Esta molécula é então anexada a um ou mais monômeros (R_1 e R_2) na cadeia principal do polímero.



[058] O sulfonato, neste caso sulfoisoftalato de lítio, é a molécula entre os dois grupos R. Novamente, R poderia ser o mesmo monômero, no caso de PET, os R's são provavelmente iguais sendo a porção etileno glicol como reagida na cadeia polimérica.

[059] Das formas de sal, são preferidas o ácido dicarboxílico, diéster ou oligômeros pré-reagidos de baixa massa molecular tais como o éster bis-hidroxietila de sulfoisoftalato de lítio. Também é possível que o compatibilizador iônico, neste caso o sulfonato de lítio, ocorra também na forma de diol. As alternativas possíveis são etilenoglicol com o grupo sulfonato no final da cadeia pendente. Foi proposto colocar o sulfonato no final da molécula de poliéster. Isto pode ser realizado reagindo ou copolimerizando o poliéster com o sal sulfonato de ácido benzóico ou outras espécies monofuncionais tais como ácido isetiônico, seja no reator de fundido ou numa extrusora.

[060] A fim de ser reagido no polímero, o agente modificante deve ter pelo menos um grupo funcional. Estes grupos funcionais são ácido carboxílico ($-COOH$), álcool ($-OH$), o

éster do ácido carboxílico, terminação epóxi, grupos terminais diamina ou amina.

[061] Porque um poliéster de alta I.V. teria dois grupos terminais funcionais, um poliéster de alta I.V. contendo um sulfonato metálico em sua espinha dorsal é um compatibilizante iônico quando misturado com uma poliamida e poliéster que não contém um sulfonato metálico. Caso o poliéster de alta I.V. tenha ambas as extremidades terminadas, ele é considerado um compatibilizante iônico não funcionalizado.

[062] Os compatibilizantes iônicos não funcionalizados são aqueles compostos que contêm um grupo polar, em particular o sal de lítio, mas não têm quaisquer grupos funcionais terminais que permitem que o compatibilizador iônico reaja com o poliéster ou com a poliamida. O sal de lítio de poliestireno sulfonado é um exemplo. No sistema de três componentes, o percentual molar do compatibilizador iônico é o percentual molar baseado em todos os grupos ácido do poliéster.

[063] Como ensinado abaixo, o polímero é preferencialmente modificado com o compatibilizante iônico. Esta modificação é feita pela copolimerização do compatibilizante iônico na cadeia do polímero.

[064] A composição pode existir numa forma de dois componentes. Na forma de dois componentes, o compatibilizante iônico é incorporado na cadeia principal do poliéster para fazer tanto um poliéster quanto um compatibilizante iônico. Assim, uma única molécula de poliéster contém dois elementos da reivindicação – um poliéster e um compatibilizante iônico.

[065] A composição também pode existir com mais de dois componentes. Por exemplo, um poliéster sem o compatibilizante iônico, um poliéster com o compatibilizante iônico, e a poliamida.

[066] Os níveis do compatibilizante iônico necessários para diminuir a tensão interfacial variam de 0,01 a 15% molar com relação ao número total de moles da respectiva porção ácido ou diol na composição. Por exemplo, um homopolímero de poliéster típico tem 100% molar de tereftalato derivado de ácido tereftálico e quase 100% molar de etileno

derivado de etileno glicol, com o restante do glicol sendo derivado de dietilenoglicol que é gerado *in situ* durante o processo de fabricação. 100 moles de polímero com 5% molar de comonômero ácido dicarboxílico iônico, tal como ácido sulfoisoftálico de lítio, conteria 95 moles de tereftalato derivado de ácido tereftálico, 5 moles de sulfoisoftalato de lítio e aproximadamente 100 moles de etileno derivado de etilenoglicol. Similarmente, pode ser vantajoso usar um outro comonômero tal como o ácido isoftálico. Por exemplo, se alguém pudesse substituir 2 moles de tereftalato com 2 moles de isoftalato e criar um polímero com 2 moles de isoftalato, 93 moles de tereftalato, 5 moles de sulfoisoftalato e aproximadamente 100 moles de etileno para fazer 100 moles de uma unidade de repetição polimérica.

[067] No sistema de mistura de três componentes, os moles de ácido são os moles de ácido no polímero modificado mais os moles de ácido no polímero não modificado compatível. Por exemplo, se houvesse dois poliésteres presentes, um contendo sulfoisoftalato e o outro não, o percentual molar do sulfoisoftalato seria os moles de sulfoisoftalato dividido pelos moles das porções ácidas dos dois poliésteres somados.

[068] Também é bem sabido que o dietilenoglicol é formado *in situ* na fabricação de poliéster e cerca de 1 a 3% dos moles totais de unidades de repetição derivadas de glicol serão dietileno derivadas de dietilenoglicol. Portanto, as composições de poliéster são tipicamente 97% molar de etileno e 3% molar de dietileno.

[069] A quantidade necessária de compatibilizador iônico é determinada empiricamente. Geralmente, uma pequena quantidade é necessária e se aproxima de uma quantidade crítica além da qual quantidades adicionais não têm efeito. Diferentemente de outros sais, o sal de lítio em particular exibe um nível ótimo em aproximadamente entre 0,3 e 1,0% moles por 100 moles de unidade de repetição do polímero. Isto também pode ser expresso como de 0,4 a 1,0% molar da porção ácido ou glicol à qual o sal de lítio está anexado.

[070] Os poliésteres modificados com compatibilizante iônico empregado no presente

invento podem ser preparados por procedimentos de polimerização. As técnicas tradicionais podem ser divididas em processo de éster, ácido e processos modificados. No processo de éster, o éster dimetila do ácido ou ácidos carboxílicos é reagido com o glicol ou glicóis na presença de calor e o metanol é removido produzindo o éster bis-hidroxieta dos ácidos. O éster bis-hidroxieta é então polimerizado na sua forma líquida submetendo o material a vácuo e calor para remover os glicóis e aumentar a massa molecular. Um processo típico para o polímero objeto com um compatibilizante iônico iniciaria com estas razões: 98 moles de tereftalato de dimetila, 2 moles de sal dimetilsódio de sulfoisofalato e 220 moles de glicol, tipicamente etilenoglicol. Dos 220 moles de glicol, 120 estão em excesso e são removidos durante o processamento. Deve ser notado que é possível obter o comonomero sulfonado nas formas éster bis-(hidroxieta) ou dimetila.

[071] Os poliésteres modificados com o compatibilizador iônico empregado no presente invento podem ser preparados por procedimentos de polimerização. As técnicas tradicionais podem ser divididas em processo de éster, ácido e processos modificados. No processo de éster, o éster dimetila do ácido ou ácidos carboxílicos é reagido com o glicol ou glicóis na presença de calor e o metanol é removido produzindo o éster bis-hidroxieta dos ácidos. O éster bis-hidroxieta é então polimerizado na sua forma líquida submetendo o material a vácuo e calor para remover os glicóis e aumentar a massa molecular. Um processo típico para o polímero objeto com um compatibilizador iônico iniciaria com estas razões: 98 moles de tereftalato de dimetila, 2 moles de sal dimetilsódio de sulfoisofalato e 220 moles de glicol, tipicamente etilenoglicol. Dos 220 moles de glicol, 120 estão em excesso e são removidos durante o processamento. Deve ser notado que é possível obter o comonomero sulfonado nas formas éster bis-(hidroxieta) ou dimetila.

[072] Para esclarecimento, a frase copolimerizado com pelo menos X por cento de um ácido específico significa que o composto é considerado como parte do grupo ácido do polímero, tal como o ácido tereftálico ou isoftálico. Isto fornece a referência para determinar quantos moles do composto usar. A frase não significa que o composto deve

ser adicionado ao processo como um ácido. Por exemplo, o ácido lítio-sulfoisoftálico poderia ser copolimerizado no poli(tereftalato de etileno) como o ácido, com dois grupos carboxílicos terminais, o éster dimetila do ácido carboxílico, ou o éster bis-hidróxi do éster dimetila, ou ainda oligômeros de massa molecular muito baixa de um polímero glicol ácido em que as porções ácido são, pelo menos em parte, o sal sulfoisoftalato, ou como o di-álcool.

[073] A frase "sal copolimerizado do ácido" não deve limitar a reivindicação a usar somente a forma ácida, mas deve ser lida para significar que o composto é um dos grupos derivados de ácido do polímero.

[074] A frase "copolimerizado com" significa que o composto foi quimicamente reagido com o polímero, tal como na cadeia polimérica ou como um grupo pendente. Por exemplo, um poliéster copolimerizado com sulfoisoftalato de lítio, ou modificado pela copolimerização de pelo menos 0,01% molar de ácido lítio-sulfoisoftálico no poliéster, significa que o sulfoisoftalato de lítio está ligado ao polímero, incluindo confinamento na cadeia polimérica, com pelo menos uma ligação química. As frases são indiferentes a como o material é incorporado ao polímero. Um poliéster copolimerizado com sulfoisoftalato de lítio, ou modificado pela copolimerização de pelo menos 0,01% molar de sulfoisoftalato de lítio no poliéster se refere a um poliéster contendo o sulfoisoftalato de lítio, esteja o sulfoisoftalato de lítio incorporado usando mas não se limitando a ácido lítio-sulfoisoftálico, ácido lítio-sulfobenzóico, o éster dimetila de ácido lítio-sulfoisobenzóico, o éster metila de ácido lítio-sulfobenzóico, o di-álcool de sulfoisoftalato de lítio, o lítio-sulfohidroxibenzeno, o sal de lítio do ácido hidroxibenzenosulfônico, ou oligômeros ou polímeros contendo o sulfoisoftalato de lítio.

[075] Enquanto o parágrafo anterior usou lítio como exemplo, o mesmo seria verdadeiro para o sódio e outros sais metálicos. Deve ser notado que referências ao lítio nesta descrição não devem limitar as reivindicações ao sal de lítio somente. Enquanto o lítio é o metal preferido, o uso de poliamidas dentro da razão de grupos terminais amino para

carboxila (ácido) tem sido demonstrado efetivamente com outros metais como mostrado nos exemplos.

[076] As frases "e derivados" e "e seus derivados" se referem às várias formas funcionalizadas do compatibilizador iônico que podem ser copolimerizadas no polímero. Por exemplo, sulfoisofталato de lítio "e seus derivados" se refere coletivamente e não está limitado ao ácido lítio-sulfoisofталico, o éster dimetila de ácido lítio-sulfoisobenzóico, o diálcool de sulfoisofталato de lítio, oligômeros de baixa massa molecular e polímeros de alta I.V. contendo sulfoisofталato de lítio na cadeia polimérica.

[077] A mesma nomenclatura se aplica ao glicol ou ao álcool contendo o compatibilizador iônico.

[078] No processo ácido, os materiais de partida são os ácidos dicarboxílicos, com a água estando entre os subprodutos primários. A razão de carga num processo ácido típico é de 98 moles de ácido tereftálico, 2 moles de um sal metálico de ácido sulfoisofталico (p.ex., ácido lítio-sulfoisofталico - LiSIPA), e 120 moles de glicóis, tipicamente etilenoglicol. Após a reação dos glicóis com os ácidos, o material é submetido às mesmas condições de processo de polimerização do processo éster. Na prática, muitos dos sais degradam e são portanto adicionados na forma de um éster bis-hidróxi pré-reagido, como descrito nos exemplos.

[079] Os processos modificados são variações de cada processo: combinando o produto intermediário em certas etapas. Por exemplo, o processo ácido pode ser usado com ácido tereftálico para produzir seu intermediário de baixa massa molecular e o processo éster usado para produzir o éster bis-hidroxietila do poliéster homopolímero sulfonado. Estes dois intermediários são então combinados e polimerizados em um copolímero mais estatístico. Uma outra variação é a de adicionar o polímero modificado acabado ao reator em fusão e deixar o processo em fusão despolimerizar o polímero modificado e então formar um copolímero estatístico. Uma vez que o sistema de três componentes, de PET, PET-ionômero, e poliamida não foi considerado como sendo tão efetivo quanto o

copolímero mais estatístico do sistema de dois componentes (PET-ionômero, poliamida), o sistema de três componentes é considerado uma parte do presente invento.

[080] Uma outra técnica para fabricar o polímero modificado é a de trans-esterificar completamente um poliéster modificado com uma grande quantidade de porções de redutor de tensão interfacial em um poliéster não modificado para criar um copolímero modificado aleatoriamente estruturado. Isto pode ser feito usando outras técnicas tais como um longo tempo de residência e/ou alta temperatura na extrusão.

[081] Outros métodos de incorporação de comonômeros similares são listados nas patentes US 3 936 389, 3 899 470, 5 178 950 e Registro de Invento Estatuído US H1760.

[082] No processo de fabricação da composição, o poliéster, a poliamida e o compatibilizador iônico são misturados em fundido por qualquer uma das técnicas conhecidas e então são moldados, formados ou vazados em um artigo. A mistura em fundido envolve o aquecimento dos materiais separados de modo que pelo menos o poliéster e a poliamida estejam líquidos e exposição dos líquidos a cisalhamento. Isto pode ocorrer numa extrusora ou num recipiente aquecido e pode ser feito continuamente ou numa operação em lote. Se o compatibilizador iônico não estiver ligado à poliamida ou ao poliéster, a temperatura deve ser suficiente para liquefazê-lo também. A mistura real poderia ocorrer num recipiente agitado ou extrusora, tal como uma máquina de moldagem por injeção. Após o material ser misturado em fundido ele é formado em um artigo.

[083] Exemplos de artigos são filmes, fibras, péletes, preformas, e formas moldadas por injeção. Frequentemente estes artigos são adicionalmente tratados para fazer um artigo diferente tal como uma garrafa, recipiente, bandeja ou filme estirado. Em alguns casos, a composição é introduzida como uma camada no artigo e se torna uma camada no artigo produzido final.

[084] Para fazer o artigo, a mistura fundida passará através de um bocal ou fieira. No caso de filmes ou folhas, a composição misturada é empurrada através de uma fieira e usualmente sobre um rolete. No caso de uma preforma ou de uma parte moldada por

injeção, a composição misturada fundida é empurrada para dentro do molde e toma a forma do molde. No caso do pélete, a composição misturada fundida é empurrada através de um furo fazendo um cordão que é cortado. No caso da fibra, o cordão permanece não cortado e é enrolado em torno de uma bobina.

[085] Porque a poliamida e o poliéster são ambos higroscópicos, é preferível secar ambos antes de mistura-los em fundido. Em geral, nenhum material deve conter mais de 30 ppm de água com base na quantidade total de poliéster na composição ao misturar em fundido.

Trabalho experimental:

[086] Ricon® 131MA5, disponível de Sartomer, e Lithene® N4-5000-5MA, disponível de Synthomer, são ambos oligômeros polibutadieno (PBD) modificados com anidrido malêico, e foram usados nestes experimentos. As propriedades são mostradas na Tabela 1.

[087] Para produzir estes materiais modificados, foram feitos diferentes compostos de nylon com os PBDs (dienos) em uma extrusora de rosca dupla Werner ZSK-30. As condições de extrusão e as composições nylon/PBD são mostradas na Tabela 2. Foram testados tipos diferentes de nylon, incluindo nylons alifáticos (nylon 6 e 66) e nylons do tipo MXD6. A Tabela 3 mostra as características dos nylons empregados.

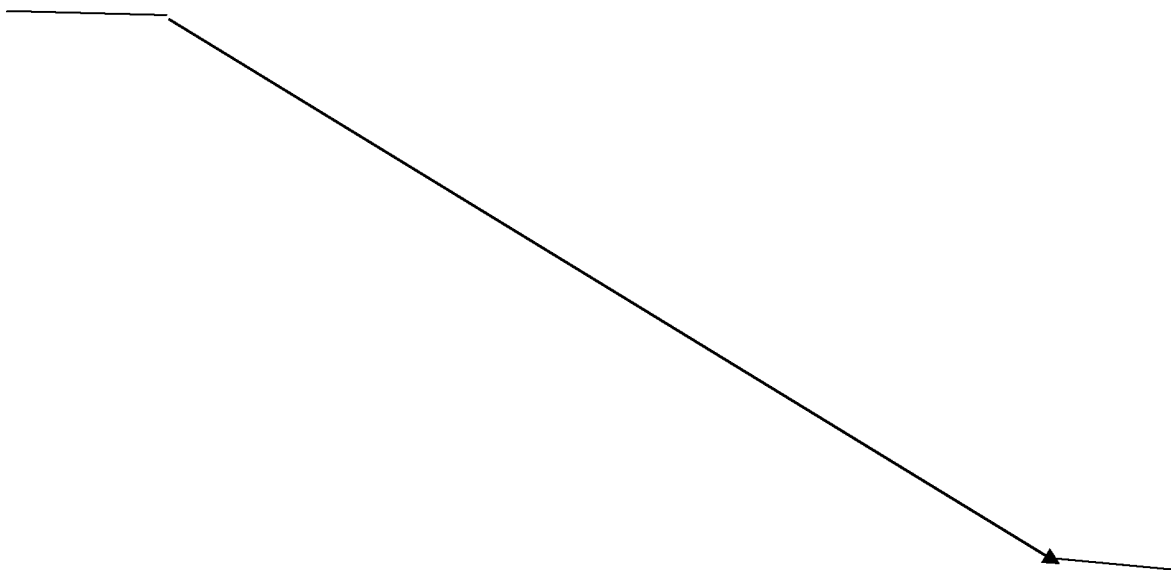


Tabela 1 – PDB modificado com anidrido malêico

Propriedade	RICON® 131MA5	LITHENE® N4-5000-5MA
Mn (massa molecular média)	4700	5250
Média de grupos anidrido por cadeia	2	2,5
Viscosidade a 25°C (poise)	15000	12000
Viscosidade a 50°C (poise)	-	3000
Vinil – 1,2	18 - 33	01/10/20
Trans – 1,4	NI	50 - 60
Cis – 1,4	NI	25 - 35
Fornecedor	Sartomer	Synthomer

Tabela 2 – Misturas de nylon/PBD

ID	PBD	% PBD	Resina base	T (°C) na saída	kg/h	RPM sob vácuo
SC V05	Ricon® 131MA5	10	PET VFR 10538	265	3	100
SC V42B	Ricon® 131MA5	5	MXD6 6007	150/250	4	150
SC V58	Ricon® 131MA5	5	PA 6 Radilon S	240	4	150
SC V59	Ricon® 131MA5	2	MXD6 6007	260	6	150
SC V86	Lithene® N4-5000-	6	Radilon S NH 6,6	260	6	150

ID	PBD	% PBD	Resina base	T (°C) na saída	kg/ h	RPM sob vácuo
	5MA					
SC V87	Lithene® N4-5000-5MA	6	Radilon S Natural 6	260	6	150
SC V88	Ricon® 131MA5	5	MXD6 Ultramid X17	260	6	150

Tabela 3 – Características do nylon

Nome do nylon	Tipo do nylon	RV	AEG (meq/kg)	CEG (meq/kg)	Fornecedor
Radilon S	PA 6	2,6	55	55	Radici
Radilon A-NH	PA 66	2,6	80	28	Radici
Ultramid X-17	MXD-6	1,74	6	195	BASF
MXD6 6007	MXD-6	2,7	18	64	Mitsubishi

[088] Para a produção de garrafas com barreira ativa, os nylons modificados foram misturados com PET e sais de Co diretamente numa máquina de injeção Arburg. A preparação das amostras envolveu a mistura de péletes (PET e nylon modificado), adição de 0,05% de óleo mineral e finalmente a quantidade desejada de neodecanoato de Co (20% de Co, da empresa Shepherd). Em geral, o PET empregado era nominalmente uma resina com 2% molar de LiSIPA e alta IV de 0,84 dL/g. Os exemplos comparativos usaram um copolímero PET modificado com isoftálico tendo uma IV de 0,80 dL/g.

[089] As preformas de 28 g foram sopradas em garrafas de parede reta de 500 mL. As

garrafas foram submetidas a Fibox para avaliação da barreira a oxigênio. O método de teste Fibox mede a quantidade de oxigênio dissolvida num líquido. Baixas taxas de permeação são associadas com baixas quantidades de oxigênio dissolvido com o tempo.

[090] A composição das preformas está anotada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição da preforma e garrafa

ID	Tipo de PET	Tipo de nylon	Aditivo da Tabela 2	Cobalto
1000-4 C-1	PET iso modificado	-	-	-
1016-4 C-2	PET iso modificado	7% MXD6 6007		
1293-1 C-3	PET modificado 2% LiSIPA	3% MXD6 6007		100 ppm
1189-1 C-4	PET iso modificado		1,5% SCV05	100 ppm
1157-5 W-1	PET modificado 2% LiSIPA		3% SCV58	100 ppm
998-3 W-2	PET modificado 2% LiSIPA		3% SCV42B	100 ppm
1157-6 W-3	PET modificado 2% LiSIPA		3% SCV59	100 ppm

C = Exemplo comparativo, W = Exemplo de trabalho

Análise dos resultados:

[091] A figura 1 mostra os resultados do método de teste Fibox para os nylons Radilon® S (PA 6) e MXD6 6007 modificado com quantidades menores de PBD, mais 100 ppm de Co. Alguns materiais de barreira passiva e ativa comparativos foram incluídos para comparação.

[092] As amostra 998-3 e 1157-6 têm um desempenho excelente, com taxa zero de permeação a oxigênio desde o primeiro dia. Ambas estas garrafas foram feitas com 3% de MXD6 6007, contendo 5% e 2% de PBD, respectivamente, como calculado sobre o teor de nylon (correspondendo a 0,15% e 0,06% de PBD total na preforma).

[093] A amostra 1157-5, contendo 3% de PA6 modificado com PBD (5% sobre nylon; 0,15% total) tem uma taxa de permeação muito mais baixa que a amostra preparada só com PBD ou com uma barreira passiva com 7% de 6007.

[094] A figura 2 compara os resultados Fibox das garrafas 3% 6007, com e sem PBD, produzidas estritamente sob as mesmas condições, junto com algumas outras amostras para comparação – incluindo uma contendo PBD/Co sem qualquer nylon.

[095] O comportamento de indução típico de uma garrafa de baixo teor de nylon, com neodecanoato de Co, é visto por exemplo na amostra 1293-1 (sem PBD). Neste caso, somente após 100 dias, e ultrapassando 0,9 ppm, o sistema de recuperação se tornou ativo o bastante para reduzir a concentração de oxigênio dentro da garrafa. Em cerca de 480 dias a concentração do oxigênio atingiu 1 ppm. Para a amostra com PBD e a mesma quantidade de 6007/Co (998-3), não há nenhum ingresso de oxigênio por cerca de 250 dias, alcançando 1 ppm só após 700 dias. A sinergia entre MXD6 e PBD na presença do compatibilizante iônico, LiSIPA, é evidente, uma vez que o resultado não é o que se esperaria por somar os desempenhos individuais de PBD e MXD6.

Reivindicações

1. Recipiente de misturas de poliamida-polibutadieno com reatividade a oxigênio **caracterizado por** ser feito a partir de uma composição compreendendo um poliéster, um compatibilizante iônico, uma poliamida, um composto polidieno e um composto de metal de transição.

2. Recipiente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o compatibilizante iônico ser derivado do sal do ácido sulfoisoftálico ou de seu éster dimetila e ser copolimerizado no poliéster.

3. Recipiente, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** a razão em massa da poliamida para o composto polidieno estar na faixa de 4:1 a 1000:1.

4. Recipiente, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** o polidieno estar presente como uma razão para a poliamida de 0,1% a 10% em massa em relação à poliamida.

5. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado por** o polidieno ter grupos funcionais e pelo menos alguns desses grupos reagirem com a poliamida.

6. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado por** o poliéster estar presente numa faixa de 9 a 99,8% em massa da composição total.

7. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado por** o composto de metal de transição estar presente numa faixa de 100 a 15000 ppm de metal para poliamida mais composto polidieno.

8. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado por** o composto de metal de transição ser um composto de cobalto.

9. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado por** o composto polidieno ser polibutadieno.

10. Recipiente, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado por** o polibutadieno ter uma massa molecular média na faixa de 500 a 7000u.

11. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado por** a poliamida ser escolhida dentre o grupo que consiste de MXD6 e Nylon 6.

12. Recipiente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado por** o poliéster ser um poliéster cristalizável com pelo menos 85% de suas unidades ácido derivadas de ácido tereftálico.

13. Recipiente, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o recipiente compreender uma parede esticada.

Fig. 1 - Sistema PBD/nylon/Co
Co como neodecanoato

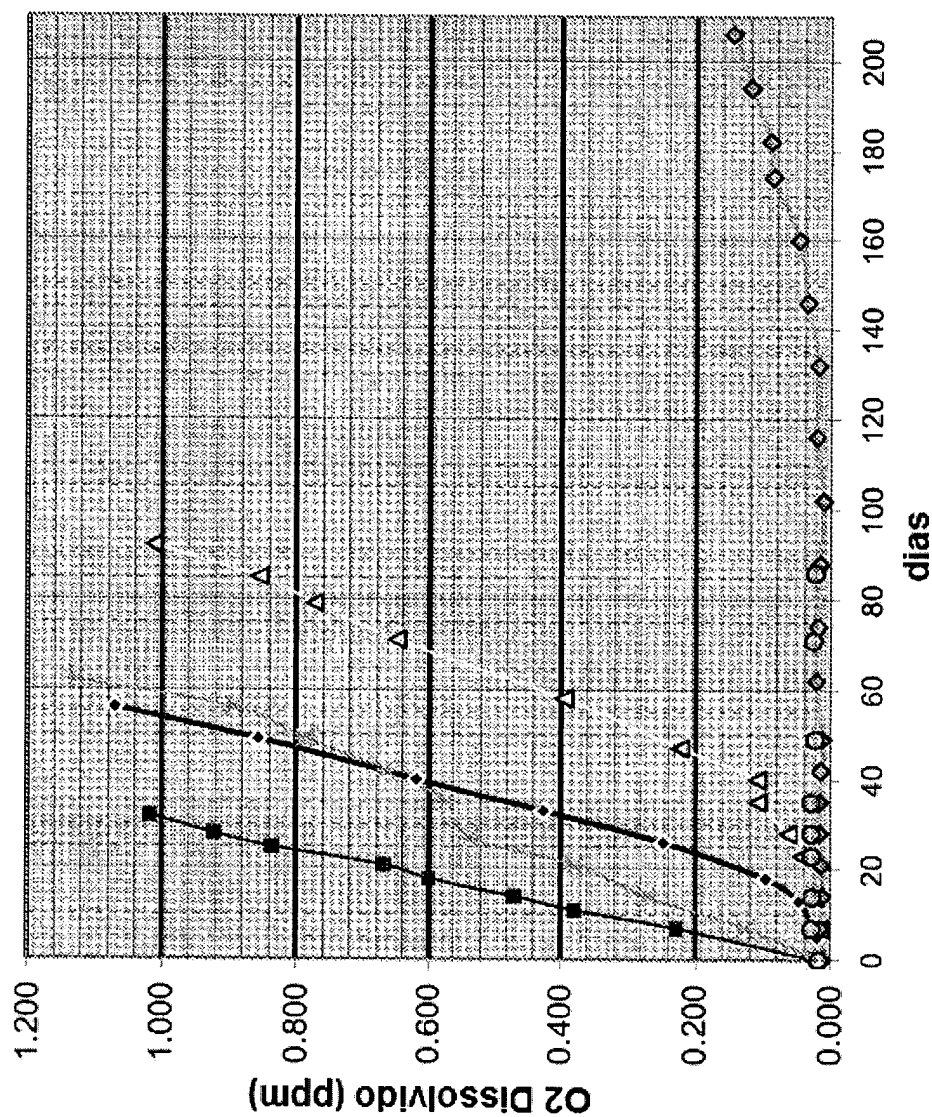


FIG. 1

Fig. 2 - Comparação de MXD6 6007 com e sem PBD
 100 ppm de Co como neodecanoato

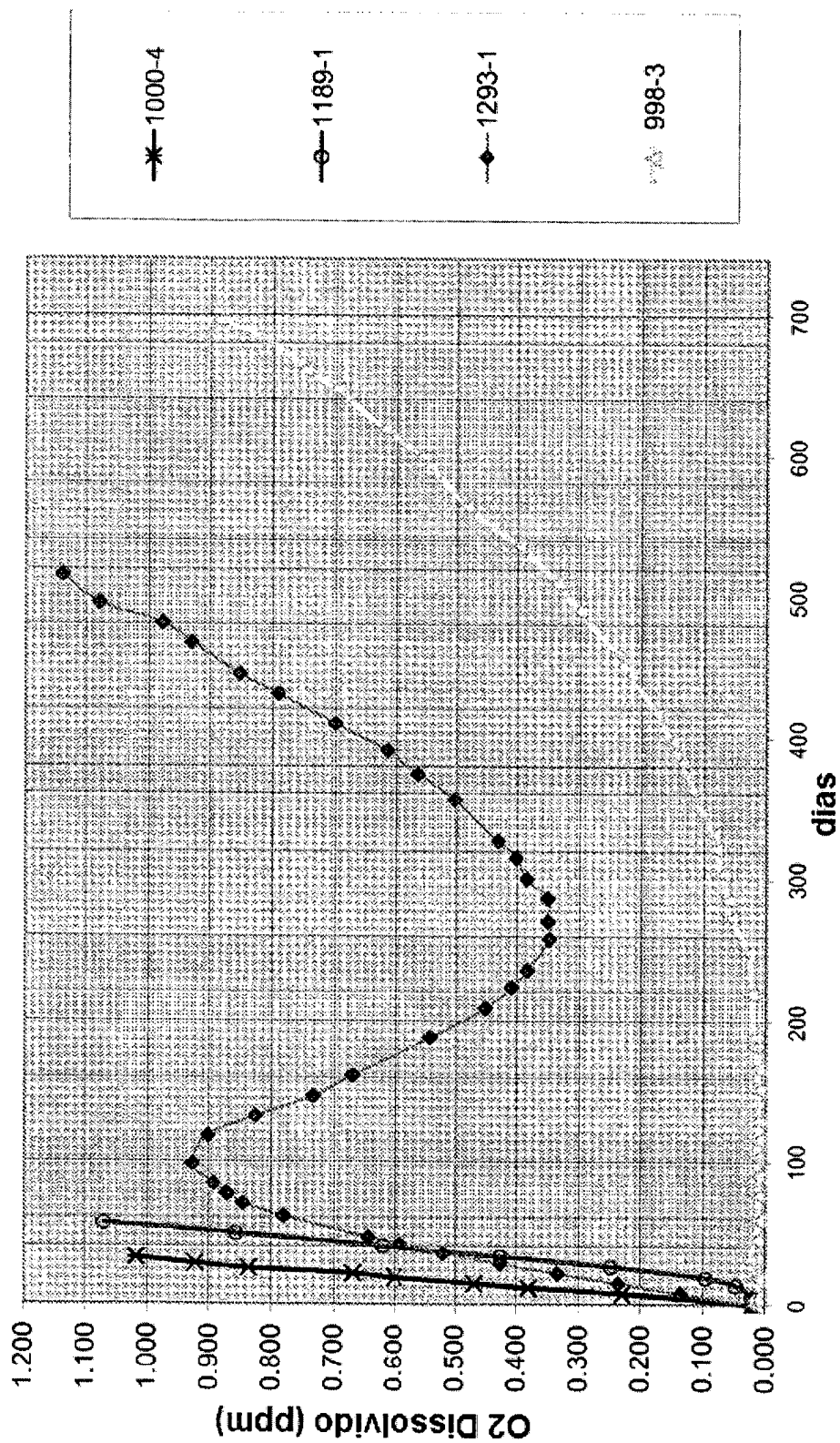


Fig. 2