



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

(11) PI 0606206-7 B1

(22) Data do Depósito: 17/01/2006

(45) Data de Concessão: 31/10/2017



(54) Título: CAVACOS COMPARTIMENTALIZADOS E SEU PROCESSO DE MANUFATURA

(51) Int.Cl.: B29B 9/12; B29B 9/16; B29B 17/00; C08J 3/12; C08J 11/06

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2005 US 60/677,829, 18/01/2005 US 60/644,613, 18/01/2005 US 60/644,622, 24/01/2005 US 60/646,329, 31/10/2005 US 60/731,789

(73) Titular(es): M&G USA CORPORATION

(72) Inventor(es): DELANE N. RICHARDSON; EDWIN A. SISSON; GIANLUCA FERRARI; DAN GASTALDO; FREDDIE L. MASSEY

CAVACOS COMPARTIMENTALIZADOS E SEU PROCESSO DE MANUFATURA

[001] Refere-se geralmente o presente invento a um cavaco ou pélete termoplástico compartimentalizado ou zoneado multicomponente que provê uma composição com um meio tempo de cristalização mais lento que o cavaco homogeneamente dispersado da mesma viscosidade intrínseca. Dito cavaco é útil em processos de moldagem por injeção.

[002] “O homem da técnica já conhece aparelhos e métodos de produção de cavacos compartimentados como ensinam os documentos US 5.627.218, US 5.747.548 ou mesmo o documento US 2005/0196566, do estado da técnica.”

[003] No processo de moldagem por injeção, o polímero é injetado no molde com a parte mais espessa sendo usualmente onde o material é injetado para dentro do molde, chamada de bico. Porque este bico irá cristalizar primeiro, a parte deve ser mantida dentro do molde tempo o bastante para resfriá-lo até uma cristalinidade nula no bico. Se o polímero cristalizar mais lentamente, a parte pode ser retirada mais cedo do molde, reduzindo assim o tempo de ciclo e melhorando a economia da operação de moldagem.

[004] Também é vantajoso combinar materiais, tais como um poliéster de reciclagem pós-consumo e poliéster virgem em um cavaco. Entretanto, quando isto é feito como uma mistura homogênea, o polímero resultante tem uma taxa de cristalização muito mais rápida (ou menor meio tempo de cristalização). Esta taxa de cristalinidade alonga o tempo de ciclo de moldagem por injeção.

[005] Também há a necessidade de uma forma de combinar dois materiais e atingir uma distribuição de Viscosidade Intrínseca (I.V.) mais regular, ou gradiente reduzido de I.V., a partir da superfície do pélete até o seu cerne. As vantagens de uma distribuição de I.V. mais regular são descritas no pedido de patente americana 2005/0196566, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. As vantagens principais para se ter uma distribuição de I.V. mais regular ao longo do cavaco são menor queda no peso molecular durante a extrusão e consumo reduzido de energia.

[006] Entretanto, o pedido de patente americano 2005/0196566 obtém isso extrusando um produto fundido tendo uma Viscosidade Intrínseca de 0,70 dL/g e então aumentando levemente a I.V. via polimerização em fase sólida. Enquanto o pedido de patente 2005/0196566 contempla o uso de poliéster reciclado, ele em nada menciona a sua combinação na estrutura de pélete compartimentalizada ou zoneada.

[007] Há, portanto, a necessidade de se combinar dois polímeros similares de uma forma que se possa alcançar uma taxa de cristalização mais lenta e que proporcione os benefícios de ter um gradiente I.V. reduzido a partir do cerne para a superfície.

[008] O presente invento descreve um cavaco compartimentalizado compreendendo um primeiro compartimento que compreende um primeiro polímero termoplástico cristalizável e um segundo compartimento que compreende um segundo polímero termoplástico cristalizável, em

que o segundo compartimento é situado de modo que pelo menos uma porção do segundo compartimento fique entre o centro do cavaco e o primeiro compartimento, e em que a viscosidade de fundido do primeiro polímero termoplástico cristalizável não seja a mesma da viscosidade de fundido do segundo polímero termoplástico cristalizável.

[009] É adicionalmente descrito que as primeiras e segunda resinas termoplásticas cristalizáveis são de poliéster, e que as resinas também podem ser similares em que pelo menos 85% molar das unidades poliméricas de repetição da segunda resina termoplástica cristalizável são as mesmas da maioria das unidades de repetição da primeira resina termoplástica cristalizável. As formas de realização preferidas são selecionadas dentre o grupo que consiste de polímeros de poli(tereftalato de etileno) cristalizável.

[0010] Também é descrito que o segundo polímero termoplástico cristalizável é escolhido dentre o grupo que consiste de lixo industrial, lixo pós-consumo, ou um poliéster de reciclagem pós-consumo regulado pela FDA (*American Food and Drug Administration*).

[0011] Também é descrito que a segunda resina termoplástica tem uma viscosidade em fundido maior que a viscosidade em fundido da primeira resina termoplástica.

[0012] Também é descrito um processo para a fabricação de um pélete com um gradiente I.V. reduzido compreendendo as etapas de:

- 1) fabricar um cavaco compartimentalizado compreendendo um primeiro compartimento que compreende um primeiro polímero termoplástico cristalizável e um segundo compartimento que compreende um segundo polímero termoplástico cristalizável, em que o segundo compartimento está situado de modo que pelo menos uma porção do segundo compartimento fique entre o centro do cavaco e o primeiro compartimento, em que a viscosidade intrínseca do segundo polímero termoplástico cristalizável é maior que a viscosidade intrínseca do primeiro polímero termoplástico cristalizável,
- 2) cristalizar o primeiro polímero termoplástico cristalizável,
- 3) aquecer o cavaco compartimentalizado na presença de uma força de acionamento até uma temperatura na faixa de 140°C e 1°C abaixo da temperatura em que o primeiro polímero cristalizável se torna líquido; e
- 4) manter o cavaco na faixa de temperatura na presença de uma força de acionamento por um tempo suficiente para aumentar a viscosidade intrínseca do cavaco em pelo menos 0,05 dL/g.

[0013] É adicionalmente descrito que o processo usa um cavaco em que pelo menos 85% das unidades poliméricas de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de pelo menos 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável, e/ou em que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são tereftalato de etileno.

[0014] Também é preferível que o segundo polímero termoplástico cristalizável seja escolhido dentre o grupo que consiste de com pelo menos 85% das unidades poliméricas de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável tenha a mesma estrutura química de pelo menos

85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável ou ainda adicionalmente que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável sejam de tereftalato de etileno.

- A fig. 1 ilustra um pélete de resina com dois compartimentos ou zonas na configuração cerne-bainha.

- A fig. 2 ilustra um pélete de resina com dois compartimentos ou zonas na configuração cerne-bainha em que o cerne está encapsulado, envolvido ou encerrado por uma camada de bainha externa.

- A fig. 3 ilustra um pélete de resina com três compartimentos ou zonas em uma configuração multicamadas ou sanduíche.

- A fig. 4 ilustra um pélete de resina de três zonas compartimentalizadas configuradas em duas camadas concêntricas envolvendo um cerne.

[0015] Os polímeros de policondensação de pesos moleculares maiores são tradicionalmente fabricados num processo de duas etapas. O processo em fundido converte as matérias-primas em oligômeros de baixo peso molecular e então eleva o peso molecular dos oligômeros até um polímero removendo os subprodutos de reação do líquido. O peso molecular, ou viscosidade intrínseca, é aumentado até que a viscosidade em fundido atinja o ponto em que seja física ou economicamente difícil demais transportar o líquido ou rejuvenescer a superfície do líquido por remoção de subprodutos. Neste ponto, o polímero é solidificado e cortado em pequenos grânulos, cavacos ou péletes, todos os quais são conhecidos como cavacos. Os cavacos são então submetidos à polimerização em fase sólida que aumenta o peso molecular do material no cavaco pela exposição do cavaco a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do polímero e a uma força de acionamento externa tal como vácuo ou gás inerte. Tipicamente, a temperatura varia de 140°C até 1°C abaixo da temperatura em que o cavaco se torna líquido, ou que o polímero funde.

[0016] O cavaco convencional como produzido a partir da polimerização em fase fundida ou extrusora é homogêneo com uma distribuição de pesos moleculares muito estreita (pequeno gradiente de I.V., por I.V. entenda-se viscosidade intrínseca). A pele do cavaco tem o mesmo peso molecular do centro do cavaco. A viscosidade intrínseca do interior do cavaco e a variação subsequente de viscosidade em fundido podem ser determinadas pelos testes descritos abaixo que medem a variação de viscosidade intrínseca no interior do cavaco.

[0017] Na polimerização em fase sólida, os subprodutos de reação difundem-se através do cavaco e então escapam da pele para um gás inerte ou vácuo. Foi mesmo proposto que o ar pode ser usado como força acionadora. O ar não é preferido porque a presença de oxigênio cria uma reação competidora que degrada a viscosidade em fundido da superfície e provoca a coloração do polímero.

[0018] A reação de polimerização em fase sólida no cavaco é inicialmente cineticamente controlada e rapidamente se move para difusão controlada com a polimerização do material mais próximo da superfície progredindo mais rápido que a polimerização do material interno. Assim,

diferente da polimerização em fundido, a polimerização em fase sólida cria um cavaco com um material de peso molecular maior na superfície que aquele que existe no centro do cavaco. Uma vez que a viscosidade em fundido aumenta quando o peso molecular (viscosidade intrínseca) aumenta, a viscosidade em fundido na superfície é maior que a viscosidade em fundido no cerne.

[0019] Quando os projetos de polimerização em fase sólida se tornaram mais avançados, a indústria mudou para pesos moleculares cada vez menores no cavaco fundido. Quanto menor o peso molecular do fundido, mais longo é o tempo de polimerização em fase sólida exigido para atingir o peso molecular agregado como medido pela viscosidade intrínseca. É crítico entender que a viscosidade intrínseca é meramente a medida do tempo de fluxo da quantidade conhecida de cavacos dissolvidos numa quantidade predeterminada de solvente. Assim, na realidade, a medida de viscosidade intrínseca é apenas um substituto do peso molecular. Como demonstrado nos exemplos descritos abaixo, dois cavacos podem ter a mesma viscosidade intrínseca (ou tempos de fluxo através de um orifício quando dissolvidos num solvente) tendo ainda uma distribuição de viscosidade intrínseca inteiramente diferente dentro do cavaco e, portanto, propriedades térmicas e viscosidades em fundido diferentes. Nota-se que a viscosidade em fundido é medida pelo tempo que leva para a composição polimérica fundida fluir através de um orifício, enquanto a viscosidade intrínseca mede o tempo para uma composição solvatada fluir através de um orifício. O uso de uma alimentação de peso molecular menor cria um diferencial maior de peso molecular do cerne até a pele do cavaco após o cavaco ter sido polimerizado em fase sólida. Em alguns casos, o peso molecular do centro do cavaco pode ainda permanecer inalterado. Este gradiente de peso molecular e a viscosidade em fundido do cavaco são tão grandes para afetar negativamente a operação de moldagem por injeção relativa aos cavacos produzidos a partir do polímero fundido com um peso molecular maior. A razão para a diferença dramática de desempenho é que a viscosidade em fundido aumenta exponencialmente com cada incremento da viscosidade intrínseca.

[0020] As tabelas a seguir demonstram este efeito em resinas comerciais padrão homogeneamente dispersadas. A Tabela I mostra a viscosidade intrínseca de 1 grama de cavacos em que as camadas sucessivas dos cavacos foram dissolvidas a partir dos cavacos como descrito na seção de métodos de teste. Também é listada a viscosidade teórica em fundido em cisalhamento zero do polímero naquela viscosidade intrínseca. A distribuição de pesos moleculares no cavaco pode ser caracterizada como $\Delta I.V.$ (dL/g), que é a viscosidade intrínseca da camada externa menos a viscosidade intrínseca da camada interna e a razão de viscosidade em fundido em cisalhamento zero, que é a viscosidade em fundido em cisalhamento zero da camada de superfície dividida pela viscosidade em fundido em cisalhamento zero da camada do centro. Um $\Delta I.V.$ maior indica uma I.V. muito maior na superfície, como indica uma maior razão de viscosidade em fundido em cisalhamento zero. Em contraste, o cavaco homogeneamente produzido deve ter um $\Delta I.V.$ de quase 0,0 e uma razão de viscosidade em fundido em cisalhamento zero de 1,0 imediatamente após a fabricação em fundido e antes da polimerização

em fase sólida.

Tabela I - 1,0 g de pesos concêntricos de um poliéster partindo de 0,58 dL/g de material polymerizado em fundido e polymerizado em fase sólida até 0,81 dL/g

Tempo de dissolução (min)	Peso da amostra dissolvida (g)	% de amostra dissolvida do 1 g inicial	Peso cumulativo (%)	Viscosidade Intrínseca (dL/g)	Viscosidade teórica em fundido em cisalhamento zero a 290°C (1000 Poise)
0,5	0,0451	4,45	4,45	0,914	15,2
1,0	0,0697	6,88	11,33	0,890	13,3
1,5	0,0865	8,53	19,86	0,886	13,0
3,0	0,1443	14,24	34,1	0,868	11,8
2,0	0,0920	9,08	43,18	0,860	10,6
2,0	0,0858	8,46	51,64	0,832	9,5
2,5	0,0981	9,68	61,32	0,807	8,1
2,8	0,0889	8,77	70,09	0,784	7,1
3,5	0,100	9,87	79,96	0,757	5,9
8,0	0,1265	12,48	92,44	0,789	7,3
*	0,0619	6,11	98,55	0,706	4,2

* Não há tempo de dissolução para esta amostra uma vez que esta é a quantidade remanescente após as dissoluções anteriores.

[0021] A Tabela II mostra o impacto de iniciar com várias viscosidades intrínsecas em fundido e polymerizar em fase sólida o material até 0,81 e 0,84 dL/g. Quanto menor a viscosidade intrínseca inicial e maior a viscosidade intrínseca final, maior se torna a viscosidade intrínseca na superfície e maior a diferença da superfície para o cerne.

Tabela II - Variações da viscosidade intrínseca no interior do cavaco a partir de diferentes viscosidades intrínsecas em fundido

I.V. em fundido inicial (dL/g)	I.V. composta final (dL/g)	I.V. da superfície (dL/g)	I.V. do centro (dL/g)	Viscosidade teórica em fundido em cisalhamento zero da superfície a 290°C (1000 Poise)	Viscosidade teórica em fundido em cisalhamento zero do centro a 290°C (1000 Poise)	Δ I.V. (superfície menos centro)	Razão de viscosidade em fundido em cisalhamento zero da superfície para o centro
0,46	0,79	1,051	0,667	30,7	3,1	0,384	9,8
0,58	0,806	0,967	0,713	20,2	4,4	0,254	4,6

0,46	0,830	1,115	0,693	41,3	3,8	0,422	10,9
0,58	0,808	1,003	0,694	24,3	3,8	0,309	6,4

[0022] O gradiente, e a alta viscosidade em fundido associada na superfície, é reduzido pela extrusão do cavaco do reator em fundido em um cavaco compartimentalizado ou zoneado em que o compartimento ou zona externa compreende um material fundido de baixo peso molecular e o compartimento ou zona interna compreende um polímero similar, mas com um peso molecular ou viscosidade intrínseca maior. A expressão "polímero similar" é definida mais tarde, mas em geral significa que 85% das unidades de repetição do polímero são as mesmas.

[0023] Frequentemente, também é vantajoso combinar materiais da mesma estrutura química, tal como nas operações de reciclagem. Entretanto, ao combinar os materiais, frequentemente se cria uma composição que cristaliza muito mais rápido que um ou outro dos dois materiais de partida. Embora sem se limitar a qualquer teoria, postula-se que isto se deva ao fato de que duas entidades separadas homogeneamente dispersadas por todo o cavaco atuem como agentes nucleantes, uma em relação à outra. Esta observação é demonstrada na Tabela III na seção experimental em que o pélete compartimentalizado tem um meio tempo de cristalização mais longo que a mesma composição num cavaco homogeneamente dispersado. Também é notado que a quantidade total de cristalinidade é menor para o artigo no estado sólido do presente invento, assim menos energia é usada para fundir o material durante a operação de injeção.

[0024] Como descrito abaixo, as seguintes formas de realização demonstram como a estrutura compartimentalizada ou zoneada supera os problemas de produzir um cavaco de baixo peso molecular e de polimerizar em fase sólida o cavaco até viscosidades intrínsecas maiores; combinar dois materiais dentro do mesmo cavaco e alcançar um meio tempo de cristalização mais lento que combinar homogeneamente os materiais dispersados por todo o cavaco.

[0025] As palavras cavaco, pélete e partícula são usadas alternadamente. As formas preferidas e/ou tamanhos dos cavacos são esféricos com diâmetros preferidos de 0,05 cm a 0,3 cm, hemisféricos com uma seção transversal máxima preferida de 0,1 cm a 0,6 cm, ou cilindros circulares com um diâmetro preferido de 0,05 mm a 0,3 mm e um comprimento de 0,1 cm a 0,6 cm. O cavaco não deve ser confundido com uma fibra, que tem uma razão de aspecto (comprimento para diâmetro) grande de pelo menos 15, enquanto que a razão de aspecto do cavaco é de menos de 15, mais preferencialmente de menos de 10.

[0026] A estrutura cerne-bainha é obtida usando dois alimentadores. Se um terceiro anel for desejado, é necessário um alimentador adicional. O alimentador pode ser uma extrusora ou uma bomba descarregando o polímero de um reator em fundido. Qualquer dispositivo adequado que pode forçar o polímero em um bocal irá funcionar. O primeiro alimentador fornece a alimentação líquida que forma o material de cerne que é linearmente extrusado no centro do fio. Ao mesmo tempo, o material da bainha é extrusado no segundo alimentador na camada de bainha que concentricamente cobre o cerne. A patente US 6 669 986 descreve um aparelho de fiação de múltiplos furos para fabricar um cavaco do tipo cerne-bainha.

[0027] Uma forma preferida de realização como ilustrado na fig. 2 é fechar as extremidades do pélete de modo que o cerne interno (21) esteja completamente envolvido e encerrado por uma bainha (22). A patente US 6 669 986 ensina que estes cavacos multicamadas de formato esférico ou elíptico ou discóide com a circunferência global incluindo a face de extremidade do material de cerne revestido com o material de bainha podem ser feitos pelo arredondamento da face de extremidade cortada. Uma forma de fazer um cavaco com uma camada externa de bainha que encerra o conteúdo das camadas internas é cortando o fio do cavaco próximo à feira sob a água.

[0028] Está evidente para um técnico da área que o fio poderia consistir de mais de duas camadas anulares concêntricas. Isto seria obtido pelo uso de um outro alimentador e de uma feira diferente. A fig. 4 ilustra este cavaco tendo 3 zonas compartimentalizadas tendo um cerne (41) que é compreendido de um material termoplástico de viscosidade intrínseca maior em que o cerne é envolvido por uma camada intermediária (42) que compreende um material, que por sua vez é envolvido por uma camada externa (43) que é compreendida de um material termoplástico de peso menor.

[0029] Uma primeira etapa é a extrusão de uma corda multicamadas. O componente de maior viscosidade em fundido é alimentado no centro do cavaco e o componente de menor viscosidade em fundido é extrusado em torno do componente de maior viscosidade em fundido. A corda multicamadas formada por extrusão é cortada antes ou depois de ser resfriada como exigido e formada em cavacos multicamadas.

[0030] Para o resfriamento, é adotado um meio de resfriamento geral. Por exemplo, é adotado um método para imergir a corda multicamadas em água de resfriamento no tanque de água. A corda multicamadas resfriada por água é preferencialmente enviada para o cortador após a remoção da umidade aderida à superfície por um dispositivo gotejador.

[0031] O cortador corta a corda multicamadas num comprimento especificado acionando uma faca rotatória ou similar. Cortando a corda multicamadas como ela é, são obtidos cavacos multicamadas de forma colunar dupla compreendendo um cerne de alta viscosidade em fundido e uma bainha de baixa viscosidade em fundido.

[0032] Em geral, são fabricados cavacos multicamadas com diâmetro externo de cerca de 2 a 8 mm.

[0033] Precisa ser reconhecido que a separação absoluta das zonas compartimentalizadas não é essencial. A falta de separação absoluta é verdade para todas as formas de realização do presente invento.

[0034] Da mesma forma, os polímeros termoplásticos podem ser vazados em folhas camadas que são então cortadas na forma de um cubo. A estrutura mínima é de duas camadas, mas a estrutura preferida para uma estrutura vazada do presente invento é ilustrada na fig. 3. Na construção em camadas ou sanduíche, há pelo menos três camadas em que a camada do meio (33) é interposta entre uma primeira camada externa (31) e uma segunda camada externa (32).

[0035] A zona ou compartimento de cerne é um compartimento do qual uma porção fica entre o

centro do cavaco e a zona com a maior superfície exposta que toca o ar. O centro do cavaco é o centro do plano que passa através do cavaco perpendicular à direção de extrusão da corda a partir da qual o cavaco é cortado. Usualmente esta será a dimensão mais comprida do cavaco. Deve ser óbvio que para uma esfera qualquer plano bastará.

[0036] Os polímeros termoplásticos adequados para uso no presente invento incluem qualquer homopolímero ou copolímero termoplástico cristalizável. O termo "cristalizável" significa que o polímero termoplástico pode se tornar semi-cristalino, seja por cristalinidade induzida por orientação ou por calor. 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 do estado da técnica e se destina a descrever um polímero que exhibe padrões de raios-X que tem características agudas de regiões cristalinas e características difusas que caracterizam regiões amorfas. Também é bem conhecido do estado da técnica que o estado semi-cristalino deve ser distinto dos estados cristalino puro e amorfo.

[0037] Um polímero cristalizável irá formar cristais quando o polímero for gradualmente resfriado a partir do estado fundido. Estes cristais irão gerar uma difração observável por raios-X.

[0038] Preferencialmente, os polímeros termoplásticos usados no presente invento compreendem um polímero de poliéster que significa um homopolímero ou copolímero tal como poli(tereftalato de etileno) ou copolímero cristalizável de poli(tereftalato de etileno). Por clareza, os termos poli(tereftalato de etileno) cristalizável, grupo consistindo de poli(tereftalatos de etileno) cristalizáveis, referem-se a polímeros que são cristalizáveis e compreendem pelo menos 85% de segmentos de repetição de poli(tereftalato de etileno). Os 15% restantes podem ser qualquer outra combinação de unidades repetidoras de ácido-glicol, desde que o polímero resultante seja capaz de alcançar um grau de cristalinidade de pelo menos 5%, mais preferencialmente de 10%.

[0039] O termo poliéster cristalizável se refere a um polímero que é cristalizável e pelo menos 85% de suas porções ácido são escolhidas dentre o grupo que consiste de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico ou seus respectivos ésteres di-metila.

[0040] Na forma preferida de realização, os materiais de alta e baixa viscosidade em fundido são similares. Similar não significa uma réplica de fórmula exata. Por exemplo, um homopolímero de poli(tereftalato de etileno) cristalizável (100% de unidades de repetição sendo tereftalato de etileno) poderia ser posto no cerne e um copolímero de poli(tereftalato de etileno) cristalizável (de 85 a quase 100% de unidades de repetição sendo tereftalato de etileno e o restante das unidades de repetição modificado com unidades de repetição glicol-ácido diferentes) poderia ser posto na bainha. Os glicóis possíveis incluem mas não se limitam a ciclohexano-dimetanol, etilenoglicol, butanodiol, e os ácidos possíveis incluem mas não se limitam a ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido sebáico ou ácido azeláico. Naturalmente, também são previstas misturas das combinações anteriores.

[0041] Por clareza, o uso do termo unidade de repetição do polímero se refere à estrutura química que forma o padrão principal da reação. Por exemplo, para poliésteres, a unidade é a

estrutura química formada pela reação do di-ácido com di-glicol. Portanto, para poli(tereftalato de etileno), a unidade de repetição é o produto de reação do ácido tereftálico com etileno glicol, ou tereftalato de etileno. Frequentemente chamada de "mero" a partir da palavra **polímero**, a unidade de repetição não tem os grupos funcionais terminais anexados uma vez que eles já reagiram dentro da cadeia polimérica.

[0042] É especificamente contemplado que o cerne de alta viscosidade em fundido compreende poliéster industrial reciclado ou poliéster reciclado pós-consumo. Tal material é frequentemente derivado de garrafas de bebidas usadas e está comercialmente disponível por todo o mundo. Para ser reciclado, o material deve ter existido como um sólido pelo menos uma vez antes de ser extrusado no cerne. Um cerne de poliéster reciclado pós-consumo seria de composição variável representativa das resinas usadas nas embalagens de então e, portanto, conteria uma mistura de vários poliésteres de embalagem do mercado.

[0043] Enquanto é preferido que o cerne seja isento de poliésteres não cristalizáveis, é possível que o poliéster pós-consumo possa conter alguma quantidade limitada de poliéster não cristalizável. Isto entretanto representa um problema menor uma vez que quando o cerne é fabricado as resinas cristalizáveis e não cristalizáveis reagem entre si para criar uma composição de cerne cristalizável. Há, portanto, poliéster reciclado pós-consumo isento de poliéster não cristalizável e poliéster reciclado pós-consumo contendo poliéster não cristalizável. Entretanto, a composição de poliéster reciclado pós-consumo ou industrial deve ainda ser cristalizável para ser considerada parte do presente invento.

[0044] Um tipo especial de poliéster reciclado pós-consumo é o tipo conhecido como poliéster reciclado pós-consumo regulado pela FDA. A FDA (*United States Food and Drug Administration*) é o órgão dos Estados Unidos encarregado de promulgar regulamentações quanto ao uso de plásticos em embalagens para alimentos. O termo regulado pela FDA significa que o poliéster reciclado pós-consumo está de acordo com as regulamentações da FDA relativas ao uso de plásticos em embalagens de alimentos e bebidas antes de ser posto no cavaco compartimentalizado. Para estar de acordo com as regulamentações da FDA, a resina deve ser de uma pureza adequada para uso na embalagem de alimentos como exigido pelo Ato de Alimentos, Drogas e Cosméticos e suas regulamentações. Alguns poliésteres reciclados pós-consumo são fabricados usando processos que foram revistos pela FDA e a FDA informou que julga o material proveniente daqueles processos como sendo de pureza adequada de acordo com a regulamentação 21 C.F.R. 174.5, desde que ela esteja por outro lado de acordo com a regulamentação 21 C.F.R. 177.1630. Isto é frequentemente chamado de "carta de não objeção". Estes poliésteres reciclados pós-consumo também são considerados de acordo com a limitação de serem regulados pela FDA e são considerados poliésteres reciclados pós-consumo regulados pela FDA. É importante entender que um poliéster reciclado pós-consumo regulado pode cumprir as exigências e ser regulado pela FDA para os fins da presente especificação e não ter uma "carta de não objeção" quanto ao processo usado para limpar o poliéster.

[0045] Será entendido que o polímero termoplástico adequado para uso no presente invento pode ser formado em um filme, folha ou artigo moldado por injeção. O presente invento não se limita aos cavacos feitos a partir de cordas. Por exemplo, como revelado na patente americana US 5 627 218, os polímeros termoplásticos também podem ser feitos em folhas em camadas que são então cortadas em cubo. Enquanto a estrutura de folha em camadas pode não funcionar como a construção cerne-bainha, espera-se que colocando um material de peso molecular maior numa camada central reduza a viscosidade em fundido global dos cavacos.

[0046] Os polímeros empregados no presente invento podem ser preparados por procedimentos de polimerização convencional bem conhecidos do estado da técnica. Os polímeros de poliéster e os copolímeros 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 múltiplos diácidos, e são algumas vezes chamados de terpolímeros.

[0047] 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 azeláico, ácido sebáico, e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam aos ésteres ftálico e diésteres naftálicos.

[0048] 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-hexenodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenoglicol, resorcinol, e hidroquinona.

[0049] 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. Poliácidos ou polióis formadores de poliésteres também podem ser usados. Também é possível variar a taxa de polimerização em fase sólida de uma das zonas ou compartimentos colocando os níveis

diferentes dos comonômeros polifuncionais em zonas diferentes.

[0050] Um poliéster preferido 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 naftaleno-2,6-dicarboxílico ou de seu diéster, e/ou ciclohexano-dimetanol.

[0051] 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.

[0052] Um outro poliéster preferido é 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.

[0053] Os catalisadores preferidos para preparar PTT incluem compostos de titânio e de zircônio. Os compostos catalíticos de titânio incluem, mas não se limitam a, alquilatos de titânio e seus derivados, sais complexos de titânio, complexos de titânio com ácidos hidroxicarboxílicos, coprecipitados 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 preferidos de titânio são tetrabutylato de titânio e tetraisopropilato de titânio. Os compostos correspondentes de zircônio também podem ser usados.

[0054] O polímero preferido 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.

[0055] 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, 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. 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.

[0056] As condições de cristalização para o PET preferencialmente incluem uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 150°C. As condições de polimerização em fase sólida preferencialmente incluem uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 232°C, e mais preferencialmente de cerca de 215°C a cerca de 232°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 intrínseca de cerca de 0,65 até cerca de 1,0 dL/g, como determinado pela norma ASTM D-4603-86 a 30°C em uma mistura 40/60 em peso de fenol e tetracloreto. O tempo exigido para alcançar este peso molecular pode variar de cerca de 8 até cerca de 45 horas.

[0057] Numa forma de realização, o cavaco pode ser feito pela extrusão do cerne de uma corda polimérica a partir de um poli(tereftalato de etileno) cristalizável de 0,65 dL/g e extrusão de uma bainha sobre o cerne de 95 a 5% em peso da corda de um prepolímero de poliéster de 0,48 dL/g. A corda é então cortada em cavacos sólidos cerne-bainha.

[0058] Em uma outra forma de realização, o cerne pode ser derivado de um poliéster reciclado pós-consumo. O fator importante é que a viscosidade em fundido do polímero no cerne seja maior que a viscosidade em fundido do polímero na bainha.

[0059] Como demonstrado nos dados experimentais, o efeito se torna menos dramático quando menos material é misturado ou colocado no cerne ou a I.V. se torna mais próxima da I.V. da composição principal.

[0060] Os seguintes experimentos demonstram a utilidade do pélete compartimentalizado do presente invento.

[0061] Vários péletes compartimentalizados foram feitos na configuração cerne-bainha descrita acima (fig. 1). Cada pélete compartimentalizado tinha uma bainha consistindo de poli(tereftalato de etileno) cristalizável de baixo peso molecular (I.V. = 0,499 dL/g (0,50 dL/g)) tendo 98,2% molar de ácido tereftálico, 1,8% molar de ácido isoftálico e um cerne de poli(tereftalatos de etileno) cristalizáveis de peso molecular maior consistindo de 98,2% molar de ácido tereftálico, 1,8% molar de ácido isoftálico. A viscosidade intrínseca e a quantidade do material usado no cerne é encontrada no título das tabelas de dados.

[0062] Foi feito um pélete comparativo sem compartimentos em que dois polímeros de poli(tereftalato de etileno) da mesma viscosidade intrínseca e quantidade usada no pélete

compartimentalizado foram dispersados homogeneamente um no outro. As amostras não foram analisadas para qualquer grau de interação química ou transesterificação.

[0063] Cada amostra foi então submetida às condições de polimerização em fase sólida colocando os péletes sobre uma frita num tubo vertical. O tubo foi colocado num banho de óleo quente. O nitrogênio foi aquecido até a temperatura do óleo passando-o através de um conjunto de serpentinas imersas no óleo quente e então introduzindo-o no fundo do tubo vertical abaixo da frita. O nitrogênio quente então passou através da frita e pelos péletes, saindo no topo do tubo vertical. Foram tomadas amostras nos intervalos de tempo indicados.

[0064] A polimerização em fase sólida foi feita em duas temperaturas (215 e 230°C). As amostras de péletes foram tomadas o mais próximo possível do tempo indicado. Todos os péletes foram analisados por DSC para viscosidade intrínseca, nível de cristalinidade e meio tempo de cristalização.

[0065] Como pode ser visto, virtualmente em todos os casos o meio tempo de cristalização do pélete homogeneamente dispersado foi menor que o meio tempo de cristalização da mesma composição no pélete zoneado.

[0066] Como seria esperado, o efeito se torna menos dramático quando menos material é misturado ou colocado no cerne, ou a I.V. se torna mais próxima da I.V. da composição principal. Assim, o invento pode ser considerado como de qualquer quantidade no cerne, enquanto a I.V. for diferente daquela da bainha.

[0067] Numa forma de realização, a I.V. (viscosidade em fundido) do material no cerne é maior que a I.V. do material na bainha. Esta forma de realização descreve o pélete imediatamente após ele ser primeiramente feito, por exemplo, colocando um poliéster virgem de um reator de fundido na bainha e um poliéster reciclado pós-consumo no cerne. Quanto maior a quantidade de material no cerne, maior se torna a diferença para o controle de dispersão homogênea. Enquanto o efeito não é tão grande em baixas quantidades de material no cerne, o efeito ainda irá ocorrer mesmo em 5% no cerne. Portanto, o cerne pode ser tão pequeno quanto 1% em volume do pélete, preferencialmente de pelo menos 5%, com 10% ou mais sendo preferido para o efeito desejado. O volume máximo seria de menos de 50% porque em 50% o cerne deixa de ser um componente menor.

[0068] Esta forma de realização é ilustrada pelos péletes na seção experimental imediatamente após eles terem sido feitos e ainda estando amorfos e pelos mesmos péletes após a cristalização, mas antes de uma polimerização significativa em fase sólida.

[0069] Uma outra forma de realização descrita é um pélete em que o cerne tem uma I.V. menor que a I.V. da bainha. Após a polimerização em fase sólida, a viscosidade intrínseca do material na bainha aumentou de modo que é maior que a viscosidade intrínseca do material do cerne. Entretanto, como mostrado na Tabela VII, a redução no gradiente I.V. é demonstrada pela polimerização em fase sólida do pélete compartimentalizado tendo um cerne com um peso molecular maior que o da bainha.

Tabela III - 25% de poliéster 0,84 dL/g, 75% de poliéster 0,499 dL/g

SSP - Tempo na temperatura indicada (h)	SSP - Temperatura = 215°C						SSP - Temperatura = 230°C					
	Viscosidade Intrinseca (dL/g)		Cristalinidade (%)		Meio tempo de cristalização (s)		Viscosidade Intrinseca (dL/g)		Cristalinidade (%)		Meio tempo de cristalização (s)	
	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle
0	0,585	0,552	23,1	28,5	54,4	48,8	0,574	0,546	26,5	25,9	72	48,9
1,5	0,616	0,575	31,2	33,1	57,9	49,4	0,66	0,634	33,4	34,7	61,4	51
3	0,661	0,626	28,6	38,4	59,8	52,8	0,787	0,754	39,3	34,9	65,8	56,2
4,5	0,708	0,698	36,8	35	63,7	52,7	0,879	0,855	37,7	37,5	73	62,7
6	0,751	0,718	30,4	39,4	65,8	55,1	0,932	0,925	36,8	34,5	75,7	62,7
8	0,764	0,803	39,8	34,2	57,1	84,4	1,036	1,035	36	39,9	78,3	67,2
10	0,869	0,824	32,2	37,3	78,5	60,1	1,111	1,11	37,1	38,5	90,7	75,5
12	0,884	0,861	34,1	36,6	67,4	61,3	1,165	1,176	38	39,6	83,6	75,2
14	0,932	0,9	39,8	34,4	75,7	64,3						
16	0,963	0,932	35,7	39,5	75,6	65,1						
18	1,012	0,979	39,7	35	82,8	71,5						
20	1,021	1,028	40	39,1	76,9	73						
22	1,065	1,066	38,3	41	89,2	75,7						
24	1,101	1,105	37,1	39,3	91	80,5						

Tabela IV - 10% de poliéster 0,84 dL/g, 90% de poliéster 0,499 dL/g

SSP - Tempo na temperatura indicada (h)	SSP - Temperatura = 215°C						SSP - Temperatura = 230°C					
	Viscosidade Intrinseca (dL/g)		Cristalinidade (%)		Meio tempo de cristalização (s)		Viscosidade Intrinseca (dL/g)		Cristalinidade (%)		Meio tempo de cristalização (s)	
	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle
0	0,544	0,513	28,8	29,3	52,4	49,5	0,539	0,514	29,6	29,3	53,2	51,9
1,5	0,583	0,55	34,8	36,9	55,8	50,6	0,688	0,66	39,4	36,9	59,5	49,5
3	0,629	0,599	35,6	37,1	58,2	53,7	0,725	0,739	38,8	37,7	61,9	50,6
4,5	0,671	0,646	35,9	37,7	59,4	53,5	0,788	0,781	40,9	53,5	66,4	56,8
6	0,708	0,687	36,6	30	58,5	56,2	0,902	0,896	39,3	38,3	70,4	53,5
8	0,757	0,72	28,4	39,6	60,6	55,4	0,998	1,023	41,8	55,4	75,2	69,3
10	0,812	0,807	34,7	38,7	67,4	59,2	1,101	1,159	41,2	41,7	80,6	55,4
12	0,86	0,847	40,7	37,9	68,2	63,3	1,141	1,156	40,4	40,3	83,5	78
14	0,894	0,879	31,2	38,8	70,4	65,8						
16	0,918	0,943	40,4	35,4	71,2	70,4						
18	0,954	0,961	38,8	38,8	76,4	71,5						
20	0,993	1,002	38,9	39	74,2	77,6						
22	1,012	1,05	37	39,9	78,2	77,4						
24	1,038	1,082	37,3	36,7	76,9	80,3						

Tabela V - 10% de poliéster 0,72 dL/g, 90% de poliéster 0,499 dL/g

SSP - Tempo na temperatura indicada (h)	SSP - Temperatura = 215°C						SSP - Temperatura = 230°C					
	Viscosidade Intrinseca (dL/g)		Cristalinidade (%)		Meio tempo de cristalização (s)		Viscosidade Intrinseca (dL/g)		Cristalinidade (%)		Meio tempo de cristalização (s)	
	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle	Zoneado	Controle
0	0,533	0,521	28,7	27,2	51,7	48,8	52,8	0,513	30,7	27	52,8	51,7
1,5	0,577	0,56	34	36	55,6	50,3	0,612	0,631	38,6	38,7	57,8	86,8
3	0,623	0,611	35,8	36,9	56,4	51,3	0,715	0,721	39,4	39,1	62,6	54,9
4,5	0,671	0,666	37,1	38,5	59,1	52,3	0,805	0,849	39,9	40	67,9	61,2
6	0,711	0,692	37,6	37,9	62,4	54,8	0	0,985	0	39,6	0	64,2
8	0,758	0,744	39	25,4	63,8	96,4	1	0,995	39,8	41,5	71,7	65,8
10	0,793	0,792	39,8	38,7	64,9	80,2	0	1,089	0	40	0	73,8
12	0,854	0,826	39,6	41,4	65,1	68,8	1,133	1,185	40,9	43,2	83,1	81,6
14	0,884	0,888	40,6	39,6	69,2	68,1						
16	0,928	0,935	40,7	40,4	71,9	68,1						
18	0,961	0,961	39,5	38,2	69,5	66,5						
20	1,002	0,992	39,6	41,2	69,5	74,2						
22	1,027	1,073	42,9	42,2	76,1	73,3						
24	1,052	1,087	0	37,9	74,5	74,6						

Tabela VI - Redução do Gradiente I.V.

	I.V. composta do cavaco (dL/g)		I.V. do centro (dL/g)		I.V. da superfície (dL/g)	
	Mistura	Compartimentalizado	Mistura	Compartimentalizado	Mistura	Compartimentalizado
10% poliéster 0,72 dL/g, 90% poliéster 0,499 dL/g, SSP: 230°C, 6 horas	0,89	0,92	0,76	0,751	1,24	1,03
25% poliéster 0,84 dL/g, 75% poliéster 0,499 dL/g, SSP: 230°C, 6 horas	0,95	0,97	0,74	0,850	1,32	1,23
10% poliéster 0,72 dL/g, 90% poliéster 0,499 dL/g, SSP: 215°C, 10 horas	0,80	0,83	0,69	0,73	1,01	1,07
25% poliéster 0,84 dL/g, 75% poliéster 0,499 dL/g, SSP: 215°C, 10 horas	0,83	0,85	0,71	0,85	1,24	1,09

1. I.V. do centro é a I.V. baseada na quantidade restante do polímero após de 89 a 95% do pélete ter sido dissolvido.

2. I.V. da superfície é a I.V. dos primeiros 5 a 10% do pélete que foram dissolvidos.

I.V. é a média de 3 medidas exceto pelo valor de superfície de 1,03 que é a média de duas medidas.

Métodos de Teste

Determinação da viscosidade intrínseca no interior do cavaco

[0070] Há duas formas de se determinar a viscosidade intrínseca no interior do cavaco. Num procedimento diferente, as amostras consecutivas consistindo de cavacos de 1,0 g de um produto particular são expostas a uma mistura 50/50 de ácido trifluoroacético/diclorometano por quantidades crescentes de tempo resultando em mais e mais do 1,0 g dos cavacos de sendo dissolvido. A porção dissolvida é então analisada para sua Viscosidade Intrínseca. Isto produz dados de viscosidade intrínseca para a superfície e então sempre aumentando as frações em peso dos cavacos. Os dados de viscosidade intrínseca assim iniciam altos (viscosidade intrínseca da superfície) e se aproximam da viscosidade intrínseca da amostra como um todo, chamada de viscosidade intrínseca composta. A viscosidade intrínseca para cada camada sucessiva concêntrica pode ser calculada a partir de uma média ponderada, que infelizmente se torna imprecisa mais próxima ao centro. Isto porque há somente diferenças muito pequenas nos dados de Viscosidade Intrínseca para as frações em direção ao centro. Esta imprecisão pode ser superada pelas medidas reais das frações do centro. A vantagem deste procedimento é que múltiplas amostras de 1,0 g são usadas dando uma descrição muito mais representativa do produto que está sendo analisado. Isto é importante para produtos agregados que têm uma grande variação de viscosidade intrínseca de cavaco para cavaco, e em que 1 g de cavacos não é representativo.

[0071] A outra abordagem é descascar as camadas. O descascamento foi realizado expondo o mesmo 1,0 g de cavacos de um dado produto ao solvente usado no teste de viscosidade intrínseca na mesma temperatura, geralmente na mesma quantidade de tempo em sucessão, resultando em camadas dos cavacos sendo dissolvidas. A técnica produz uma série de viscosidades intrínsecas mostrando a variação de viscosidade intrínseca para cada uma das camadas sucessivas. Este procedimento tem o benefício de dar a viscosidade intrínseca de cada camada e é mais preciso para as camadas internas. Entretanto, ele tem a desvantagem de prover dados para somente 1,0 g de amostra.

[0072] Há técnicas diferentes para tratar a porção dissolvida. Uma é a de precipitar o material do solvente, a outra é a de analisar diretamente a solução. A análise direta da porção dissolvida é preferida porque a precipitação da porção dissolvida introduz etapas extras e uma fração de baixo peso molecular pode tender a ser perdida.

[0073] O isolamento da fração não dissolvida é mais difícil para PET quando comparado com poli(naftalato de etileno) (PEN), devido à solubilidade mais fácil do PET. Os cavacos não dissolvidos podem ser isolados por filtração através de uma peneira de 325 mesh e então imediatamente transferidos para uma bandeja de folha de alumínio revestida com Teflon. A bandeja é pesada antes e depois da transferência e pesada novamente quando os cavacos não dissolvidos são removidos. Geralmente, nada permanece na bandeja. Os cavacos de PET ou PEN precisam ser separados na bandeja para garantir que irão se separar rapidamente uma vez

devolvidos ao solvente. Os cavacos retêm seu formato por todo o processo de dissolução. Usualmente não há indicação de marcas ou de outro ataque irregular pelo solvente.

[0074] A remoção do solvente das porções não dissolvidas das amostras de cavacos é realizada pela filtração dos cavacos do solvente usando uma peneira de 325 mesh, lavagem e secagem por 30 min. em uma placa quente com temperatura de superfície de 150°C. Pode ser feita uma extensão do tempo de secagem, mais a secagem adicional num forno em vácuo a 150°C, mas geralmente nenhuma alteração no peso é mostrada.

Viscosidade em fundido

[0075] A viscosidade em fundido pode ser determinada por qualquer número de técnicas na indústria. A temperatura da viscosidade em fundido é tomada a 40°C acima do ponto de fusão do cavaco. Para um cavaco com dois ou mais polímeros, a temperatura da medida de viscosidade em fundido é de 40°C acima do ponto de fusão do polímero de ponto de fusão mais alto. Por exemplo, a viscosidade em fundido de um cavaco feito de um copolímero de tereftalato de etileno de duas viscosidades em fundido diferentes teria o ponto de fusão do copolímero de tereftalato de etileno, que é de aproximadamente 248 a 252°C, medida por Calorimetria de Análise Diferencial (DSC) com uma taxa de análise de 10°C por minuto. A viscosidade em fundido de um cavaco com ambos polímeros fundindo a 246°C seria medida a 286°C.

[0076] Alternativamente, a viscosidade em fundido de um cavaco compreendendo um copolímero de tereftalato de etileno tendo um ponto de fusão de 246°C e um homopolímero de poli(tereftalato de etileno) tendo um ponto de fusão de 265°C seria medida a 305°C.

Viscosidade Intrínseca

[0077] A viscosidade intrínseca de polímeros de poli(tereftalato de etileno) e relacionados, de pesos moleculares intermediários e baixa cristalinidade que são solúveis numa mistura 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 determinando a viscosidade da solução em 30°C ± 0,05 com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde 1B. A viscosidade intrínseca é calculada usando a equação de Billmeyer com base na viscosidade relativa.

[0078] A viscosidade intrínseca de polímeros de poli(tereftalato de etileno) e relacionados, de altos pesos moleculares e altamente cristalinos que não são solúveis em 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/diclorometano e determinando a viscosidade da solução em 30°C ± 0,05 com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde Type OC. A viscosidade intrínseca é calculada usando a equação de Billmeyer e convertida usando uma regressão linear para obter resultados que sejam consistentes com aqueles obtidos usando o solvente 60/40 fenol/tetracloroetano. A regressão linear é:

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

[0079] Todas as medidas de viscosidade intrínseca das resinas nas tabelas de II a IV foram

feitas usando o método para os poliésteres de alto peso molecular.

Determinação da I.V. de 10% externo e interno dos péletes

[0080] Os 10% externos dos péletes foram analisados como segue. Três telas de 325 mesh foram dobradas num formato de funil, lavadas com de 20 a 30 mL de diclorometano filtrado, secadas sobre uma placa quente por pelo menos 10 minutos, e taradas até peso constante.

[0081] 1 g de péletes ou cavacos foram pesados em cada um de três frascos volumétricos de 25 mL sem barras de agitação.

[0082] 5 mL de solvente I.V. filtrado, a partir do método de determinação de I.V., foram adicionados a um frasco com os funis contendo as telas de 325 mesh taradas e giradas brandamente por de 0,5 a 1 minuto. O tempo varia de amostra para amostra e alguma experimentação pode ser necessária para determinar o tempo correto para produzir de 5 a 11% da superfície da amostra em solução.

[0083] O solvente e os péletes não dissolvidos foram transferidos para os frascos tarados através da tela de filtro. O solvente foi deixado a drenar completamente e tocar a borda do frasco com a tela várias vezes. A tela foi transferida para um suporte sobre uma placa quente a uma temperatura de superfície de 150°C para secagem por 5 minutos.

[0084] O frasco foi rapidamente lavado quatro vezes com cerca de 5 mL de solvente filtrado com as lavagens transferidas para o frasco tarado através do funil, lavando toda a superfície do funil.

[0085] O frasco tarado foi imediatamente vedado com uma rolha e posto de lado para medida I.V. Após ficar no suporte por 5 min., a tela foi transferida para uma frigideira de alumínio sobre a superfície da placa quente e foi secada por pelo menos 30 minutos.

[0086] O frasco foi pesado para determinar o peso do solvente e a I.V. foi determinada da forma usual descrita anteriormente. Quando a amostra não dissolvida foi secada, ela foi pesada para determinar o peso dos péletes não dissolvidos, e o peso da fração dissolvida foi determinado por diferença.

[0087] A I.V. dos 10% internos dos péletes foi determinada como segue: três telas de 325 mesh foram dobradas num formato de funil, lavadas com de 20 a 30 mL de diclorometano filtrado, secadas sobre uma placa quente por pelo menos 10 minutos, e taradas até peso constante.

[0088] 1 g de péletes ou cavacos foram pesados em cada um de três frascos volumétricos de 25 mL com barras de agitação.

[0089] 12 mL de solvente I.V. filtrado, a partir do método I.V., foram adicionados em um frasco e agitados até que de 89 a 95% dos péletes estivessem dissolvidos. Se o peso não estivesse na faixa, a amostra era repetida. O solvente e os péletes não dissolvidos foram transferidos para o frasco de filtro através da tela de filtro.

[0090] O frasco volumétrico foi lavado com cerca de 5 mL do solvente filtrado, transferindo a lavagem através da tela. Foi repetido, se necessário, até transferir toda a amostra não dissolvida para a tela.

[0091] Os péletes não dissolvidos e toda a superfície da tela foram imediatamente lavados com

cerca de 20 mL de diclorometano filtrado.

[0092] A tela foi transferida para uma frigideira de alumínio sobre a superfície de uma placa quente (150°C), deixada a secar por pelo menos 30 minutos, e então foi resfriada até a temperatura ambiente antes de pesar.

[0093] A tela foi pesada e o peso dos péletes não dissolvidos foi determinado. A I.V. dos péletes não dissolvidos foi determinada da maneira usual usando o método descrito anteriormente

Reivindicações

1. "Cavacos compartimentalizados", **caracterizado** pelo fato de compreender dois ou mais compartimentos (1, 2, 21, 22) em que o primeiro compartimento com a maior área de superfície contatando o ar compreende uma primeira resina termoplástica cristalizável, o segundo compartimento (1, 21) compreende uma segunda resina termoplástica cristalizável, em que o segundo compartimento (1, 21) está situado de modo que uma ou mais porções do segundo compartimento (1, 21) fique entre o centro do cavaco e o primeiro compartimento (2, 22), e a segunda resina termoplástica tem uma viscosidade em fundido maior que a viscosidade em fundido da primeira resina termoplástica.

2. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a segunda resina termoplástica tem uma viscosidade em fundido maior em pelo 5% da viscosidade em fundido da primeira resina termoplástica.

3. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a primeira e segunda resinas termoplásticas cristalizáveis são poliésteres.

4. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato que 85% molar das unidades de repetição do polímero da segunda resina termoplástica cristalizável são os mesmos da maioria das unidades de repetição da primeira resina termoplástica cristalizável.

5. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que as primeira e segunda resinas termoplásticas cristalizáveis são escolhidas dentre o grupo que consiste de polímeros cristalizáveis de poli(tereftalato de etileno).

6. "Cavacos compartimentalizados" segundo reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de compreender um primeiro compartimento que compreende um primeiro polímero termoplástico cristalizável e um segundo compartimento que compreende um segundo polímero termoplástico cristalizável, em que o segundo compartimento está situado de modo que uma porção do segundo compartimento fique entre o centro do cavaco e o primeiro compartimento, e em que a viscosidade em fundido do primeiro polímero termoplástico cristalizável não é a mesma da viscosidade em fundido do segundo polímero termoplástico cristalizável.

7. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico.

8. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

9. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável tem sido um sólido e foi refundido uma ou mais vezes desde sua fabricação original.

10. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

11. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

12. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável é escolhido dentre o grupo que consiste de lixo industrial e lixo pós-consumo.

13. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

14. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

15. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável é um poli(tereftalato de etileno) pós-consumo.

16. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

17. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

18. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável é um poliéster de reciclagem pós-consumo regulado pela FDA (American Food and Drug Administration).

19. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura

química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

20. "Cavacos", de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

21. "Processo de Manufatura de Cavacos Compartmentalizados" segundo reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

- fabricar um cavaco compartmentalizado compreendendo um primeiro compartimento que compreende um primeiro polímero termoplástico cristalizável e um segundo compartimento que compreende um segundo polímero termoplástico cristalizável, em que o segundo compartimento está situado de modo que uma ou mais porções do segundo compartimento fique entre o centro do cavaco e o primeiro compartimento, em que a viscosidade intrínseca do segundo polímero termoplástico cristalizável é maior que a viscosidade intrínseca do primeiro polímero termoplástico cristalizável,
- cristalizar o primeiro polímero termoplástico cristalizável,
- aquecer o cavaco compartmentalizado na presença de uma força de acionamento até uma temperatura na faixa de 140°C e 1°C abaixo da temperatura em que o primeiro polímero cristalizável se torna líquido; e
- manter o cavaco na faixa de temperatura na presença de uma força de acionamento por um tempo suficiente para aumentar a viscosidade intrínseca do cavaco em 0,05 dL/g.

22. "Processo", de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

23. "Processo", de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

24. "Processo", de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável tem sido um sólido e foi refundido uma ou mais vezes desde sua fabricação original.

25. "Processo", de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

26. "Processo", de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato que 85% das

unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

27. "Processo", de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável é escolhido dentre o grupo que consiste de lixo industrial e lixo pós-consumo.

28. "Processo", de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

29. "Processo", de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

30. "Processo", de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável é poliéster pós-consumo.

31. "Processo", de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

32. "Processo", de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

33. "Processo", de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato que o segundo polímero termoplástico cristalizável é poliéster de reciclagem pós-consumo regulado pela FDA.

34. "Processo", de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do segundo polímero termoplástico cristalizável têm a mesma estrutura química de 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável.

35. "Processo", de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato que 85% das unidades de repetição do primeiro polímero termoplástico cristalizável são de tereftalato de etileno.

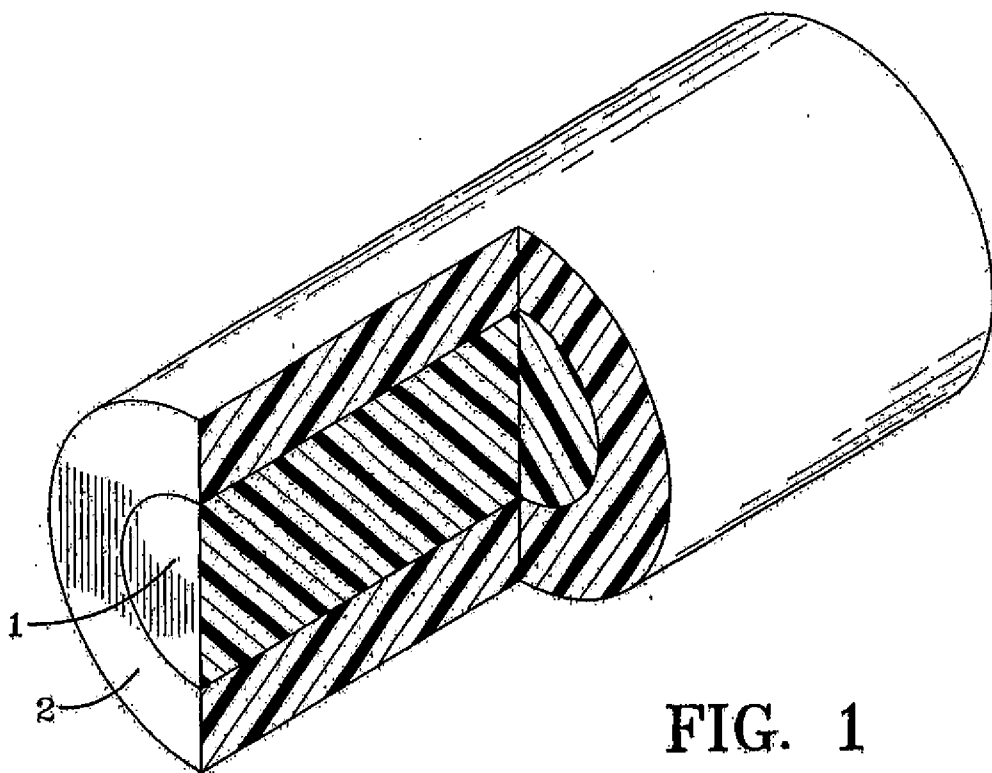


FIG. 1

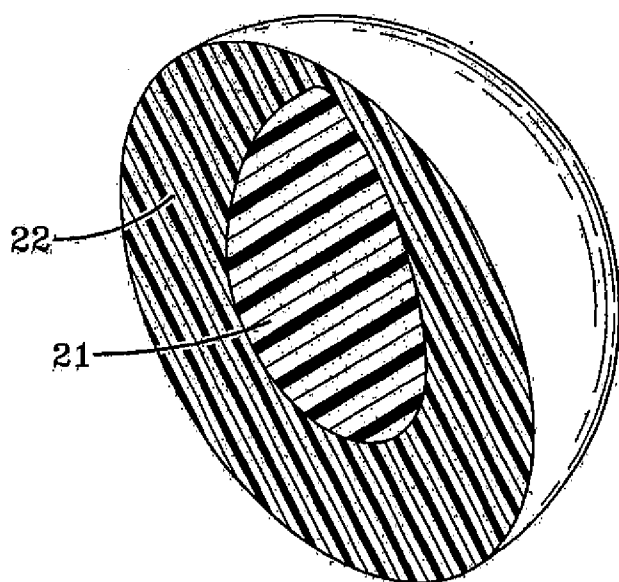
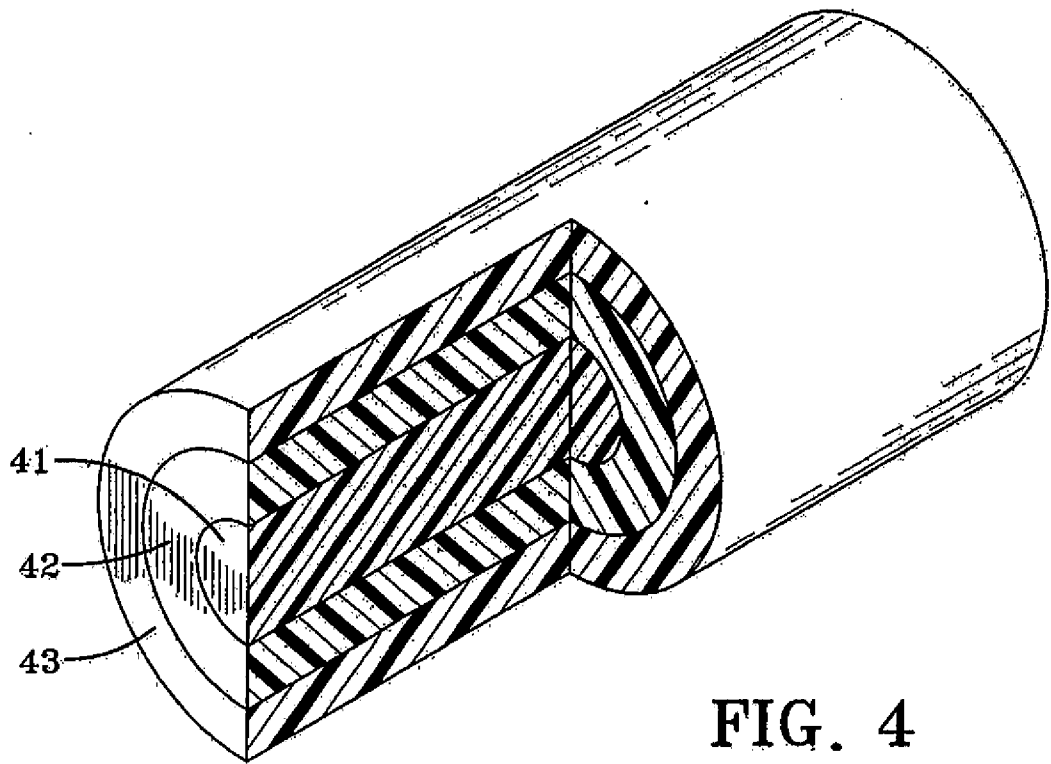
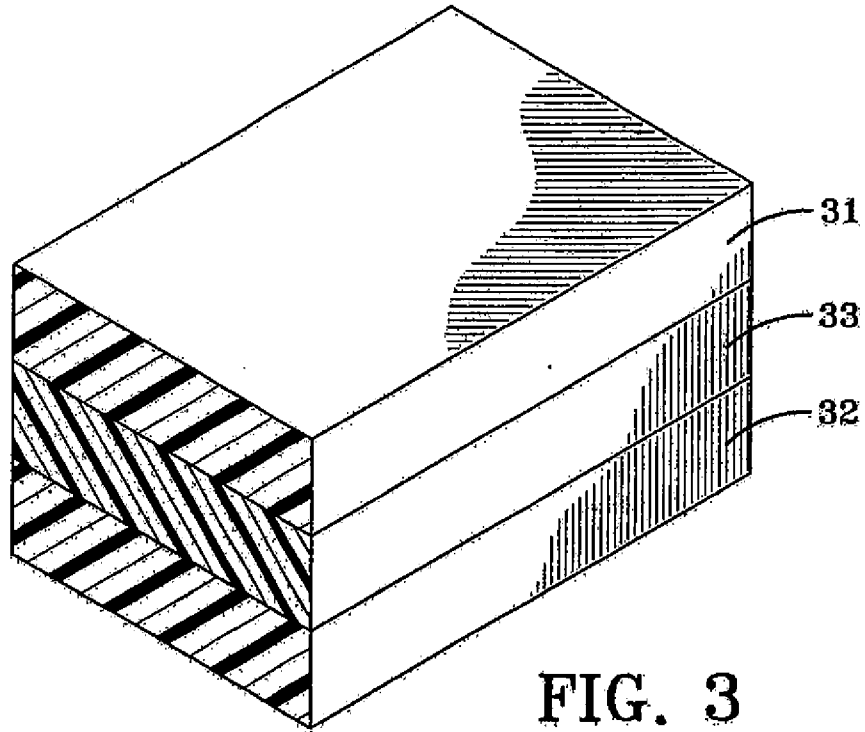


FIG. 2



Resumo

CAVACOS COMPARTIMENTALIZADOS E SEU PROCESSO DE MANUFATURA

O presente invento descreve cavacos compartimentalizados de pelo menos dois polímeros termoplásticos cristalizáveis quimicamente similares, cada qual tendo viscosidade intrínseca diferente, situados em zonas separadas e seu processo de manufatura. O cavaco compartimentalizado segundo a invenção compreende pelo menos dois compartimentos (1, 2, 21, 22) em que o primeiro compartimento com a maior área de superfície contatando o ar compreende uma primeira resina termoplástica cristalizável, o segundo compartimento (1, 21) compreende uma segunda resina termoplástica cristalizável, em que o segundo compartimento (1, 21) está situado de modo que pelo menos uma porção do segundo compartimento (1, 21) fique entre o centro do cavaco e o primeiro compartimento (2, 22), e a segunda resina termoplástica tem uma viscosidade em fundido maior que a viscosidade em fundido da primeira resina termoplástica

Estes cavacos compartimentalizados exibem características térmicas e reológicas que são diferentes das técnicas tradicionais de combinar homoganeamente os dois materiais num cavaco. Estes cavacos compartimentalizados nas suas formas amorfa, cristalina e polimerizada em fase sólida exibem um meio tempo de cristalização mais longo que a mistura homogênea, permitindo assim tempos de ciclo de injeção mais rápidos para uma mistura homogênea equivalente.