

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

(21) **PI0612422-4 A2**

(22) Data de Depósito: 05/05/2006
(43) Data da Publicação: 09/11/2010
(RPI 2079)



(51) *Int.Cl.:*
B29B 9/12
B29B 13/02
C08J 3/12
C08K 5/00

(54) Título: **PÉLETES COMPARTIMENTALIZADOS DE RESINA PARA RECUPERAÇÃO DE OXIGÊNIO**

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2005 US 60/677,829,
21/11/2005 US 60/738,489

(73) Titular(es): M & G Polimeri Italia S.P.A.

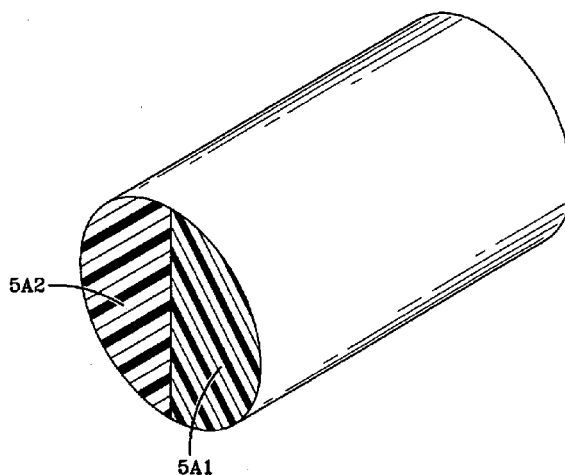
(72) Inventor(es): Edwin A. Sisson, Gianluca Ferrari

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006004223 de 05/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/117235 de 09/11/2006

(57) Resumo: Péletes compartimentalizados de resina para recuperação de oxigênio. Um dispositivo para gerar um campo magnético pulsado, especialmente numa unidade portátil para aplicações médias. O dispositivo compreende um indutor situado entre um primeiro e um segundo terminais de carga, meios para aplicar uma voltagem DC em dito primeiro terminal, e meios para causar pelo menos parte de dita voltagem DC a ser aplicada através de ditos primeiro e segundo terminais de uma maneira pulsada.



Péletes compartimentalizados de resina para recuperação de oxigênio.

Refere-se o presente invento a péletes de resina que compreendem pelo menos duas zonas compartimentalizadas numa configuração lado-a-lado.

5 Muitos artigos industriais compreendem múltiplos componentes para melhorar economicamente suas propriedades. Os artigos multicomponentes feitos a partir de materiais termoplásticos e termocuráveis são geralmente manufaturados com uma extrusora de mistura em fundido final que combina
10 homogêneamente os vários componentes em um artigo tal como uma folha, filme, fibra, uma garrafa ou uma parte moldada por injeção, freqüentemente chamada de preforma. O artigo, particularmente a preforma, é freqüentemente adicionalmente processado para fazer um outro artigo tal como uma garrafa, bandeja, jarro ou bolsa.

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

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

As embalagens atuais integram o material de barreira
25 passiva numa camada separada na parede do recipiente. Isto é feito pelo uso de uma extrusora para fundir um componente principal e formar o artigo enquanto uma segunda extrusora funde o material de barreira e injeta o material de barreira numa camada separada do artigo que forma a parede do recipiente. Pode-se, por exemplo, melhorar as propriedades de barreira passiva incorporando uma camada de poliamida e uma camada
30 de poliéster para fazer um recipiente multicamadas ou pode-se misturar homogêneamente o poliéster com a poliamida na parede do recipiente em vez da poliamida ser posta numa camada separada.

A técnica de barreira ativa envolve a reação de um
35 componente na parede de um recipiente com oxigênio. Tal reação veio a ser conhecida como recuperação de oxigênio. As patentes US 5 021 515, 5 049 624 e 5 639 815 descrevem materiais de embalagem e processos utilizando composições poliméricas capazes de recuperar oxigênio; tais composições incluem um componente orgânico oxidável, tal como uma poliamida como m-xilileno adipamida (chamada freqüentemente

de MXD6) e um promotor de oxidação de metal (tal como um composto de cobalto).

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

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

Recuperadores metálicos elementais ou reduzidos são uma outra técnica de barreira ativa. Estes metais, usualmente na presença de um promotor tal como cloreto de sódio, não são reativos com o oxigênio até que sejam expostos à umidade que desencadeia a reação. A vantagem do recuperador metálico é que um pélete contendo um recuperador baseado em metal não vai reagir com o oxigênio a menos que seja posto em contato com umidade, um componente que é externo ao pélete. O uso de um agente externo à composição do pélete para iniciar a reação torna este um sistema desencadeante. Isto contrasta com os sistemas orgânicos discutidos anteriormente que são ativos quando os ingredientes são combinados para compor o recipiente ou pélete. Deve ser notado que há alguns compostos reativos a oxigênio que têm tanto uma reatividade inerente com oxigênio como também uma reatividade promovida ou desencadeada.

A polimerização em fase sólida aumenta eficientemente o peso molecular, como medido pela viscosidade intrínseca de ambos poliésteres e poliamidas. No processo de polimerização em fase sólida, os péletes são expostos a temperaturas menores que a temperatura em que os péletes se tornam líquidos. Esta exposição a temperatura ocorre na presença de uma força de acionamento tal como um gás inerte ou vácuo. Os subprodutos da reação de polimerização são removidos do pélete forçando assim um aumento de equilíbrio no peso molecular do polímero. Porque o poliéster e a poliamida são ambos peletizados durante a fabricação, a patente US 5 340 884 advoga combina-los no ponto em que um ou o outro pélete é cortado durante sua fabricação original. Combinar o poliéster e a poliamida onde um ou o outro é cortado em péletes elimina uma etapa subsequente de extrusão e corte. Entretanto, a combinação do poliéster e da poliamida na primeira etapa de corte requer que o pélete multicomponentes de poliéster-poliamida seja submetido e resista às etapas de

processamento térmico conhecidas como cristalização, polimerização em fase sólida e secagem. Estas etapas de processamento térmico podem ocorrer de 40°C até uma temperatura pouco menor que a temperatura em que o pélete se torna líquido, como 1°C, ou mais tipicamente por razões comerciais, 5°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

Enquanto a patente US 5 340 884 advoga combinar o poliéster e a poliamida na primeira etapa de corte, ela indica que combinações homogeneamente dispersadas da poliamida e do poliéster em concentrados e em pré-compostos não podem ser expostas às condições de polimerização em fase sólida sem destruir o peso molecular da poliamida e sem causar alterações dramáticas de cor. A patente US 5 340 884 minimiza isto usando um concentrado de poliamida pré-composto para ser misturado com o poliéster. Enquanto um concentrado pré-composto pode reduzir alguns dos efeitos do processamento térmico subsequente, ele não é muito efetivo. O concentrado de poliamida-poliéster sofre do mesmo problema dos péletes separados de poliéster e poliamida secados juntos.

O problema é o composto no caso de sistemas de recuperação orgânicos em que o promotor de oxidação é adicionado quando os polímeros são misturados em fundido. O sistema é reativo a oxigênio e qualquer tratamento térmico subsequente, e mesmo a armazenagem, deve ser feito na ausência de oxigênio.

Em um processo de cristalização, o material do pélete passa de substancialmente amorfo para cristalino. Os péletes poliméricos são freqüentemente amorfos mas cristalizam quando submetidos a calor e tempo. A cristalinidade é freqüentemente expressa como cristalinidade percentual e é freqüentemente interpolada pela divisão da diferença entre a densidade do material e a densidade amorfa do material, pela diferença entre a densidade 100% cristalina e a densidade amorfa (0% de cristalinidade). Para o poli(tereftalato de etileno) ou o copolímero de tereftalato de etileno, a densidade amorfa é 1,335 g/cm³, a densidade cristalina é 1,455 g/cm³, e a expressão para uma dada amostra é portanto:

$$(D_s - 1,335) / (1,455 - 1,335)$$

em que D_s é a densidade da amostra em g/cm³.

Os níveis de cristalinidade também podem ser determinados por calorimetria de análise diferencial (DSC) que relaciona a quantidade de calor necessária para fundir o material com a quantidade de calor necessária para fundir uma amostra de 100% de cristalinidade.

A pré-composição de componentes reativos a oxigênio em um pélete sofre das mesmas limitações da mistura de poliéster-poliamida. A pré-composição de péletes reativos a oxigênio é particularmente cara porque os péletes pré-

compostos são reativos a oxigênio e devem ser armazenados e transportados em ausência de oxigênio. Os péletes reativos a oxigênio são portanto embalados em ausência de oxigênio sob nitrogênio em bolsas de papel alumínio vedadas.

Adicionalmente, o pélete pré-composto reativo a oxigênio não funciona para tratamentos pós-térmicos, tais como secagem. Um pré-composto de um poliéster e um material reativo a oxigênio deve ser secado antes da mistura em fundido final. Assim, os péletes devem ser capazes de suportar o processo de secagem. A secagem com ar quente diminui significativamente a capacidade do material reativo a oxigênio de consumir oxigênio.

A patente US 6 406 766 ensina que os processos pós-polimerização tais como secagem, desvolatilização, cristalização e polimerização em estado sólido diminuem a capacidade de recuperação de oxigênio e ensina que a perda de atividade de recuperação de oxigênio pode ser minimizada pela realização de tais operações na ausência estrita de oxigênio e pela limitação da exposição do copolímero a oxigênio após tais operações.

Quanto a estas limitações, a abordagem industrial atual pré-compõe um material sensível a oxigênio com um promotor/catalisador em um concentrado contendo o componente principal do artigo acabado para criar um material reativo a oxigênio, embarca o material reativo a oxigênio em bolsas de papel alumínio e subsequente mente seca o concentrado na presença de nitrogênio ou vácuo imediatamente antes da sua adição no processo de extrusão de mistura em fundido final.

Uma alternativa utiliza péletes separados: um pélete contendo o componente sensível a oxigênio e o outro pélete contendo o componente principal e o promotor. Vários problemas são criados por esta alternativa. Primeiro, a dosagem precisa dos componentes é difícil por causa da estratificação causada pelas várias gravidades específicas e propriedades eletrostáticas dos péletes. Segundo, a pré-composição do componente sensível a oxigênio com os outros componentes e a adição do promotor/catalisador durante a etapa de mistura em fundido final podem eliminar custos de armazenagem mas reintroduz as dificuldades de dosagem e sistemas de alimentação separados.

A patente US 5 627 218, e a patente US 5 747 548 descrevem um pélete compartimentalizado (com zonas) em que componentes interativos ou inter-reativos são mantidos em compartimentos ou zonas separadas no pélete até a etapa de mistura em fundido final. Os componentes interativos/inter-reativos são reagentes químicos que são termicamente ativados para participar em uma reação química com a utilização do pélete em uma operação de moldagem. O tipo de reação classificado como interativo ou inter-reativo é aquele em que os componentes têm reações que devem ser executadas por completo para que os produtos possam ser

padronizados e o crescimento macromolecular seja limitado durante a moldagem para evitar que o produto se torne rígido demais para moldar. Em contraste, a composição em péletes compartimentalizados da patente US 5 627 218 utiliza a lentidão das reações para permitir o preenchimento fácil do molde antes da reação converter os materiais de fluxo fácil em materiais de fluxo menos fácil. As taxas de reação dos compostos inter-reativos/interativos são quase universalmente lentas. Com a mistura em fundido, iniciam-se as inter-reações dos materiais contidos. Os tempos de reação dos reagentes contidos no pélete é geralmente longo em comparação com o tempo exigido para o processo de moldagem ou extrusão. O aumento resultante de tamanho molecular e complexidade de ligação aumenta as propriedades físicas e ocorre em boa parte após o material ser formatado no seu formato final. A cura pós-moldagem pode ser deixada a ocorrer lentamente ou uma cura em forno pode ser efetuada a qualquer tempo.

O processamento de extrusão reativa é típico de termocurados. Enquanto em teoria alguns poliésteres-poliâmidas podem reagir levemente no que é conhecido como trans-aminação, a reação seria muito rápida e certamente não aumentaria o peso molecular ou a viscosidade, nem continuaria após a etapa de extrusão em fundido. É sabido que o poli(tereftalato de etileno) não reage como poli(m-xilileno adipamida), MXD6.

As patentes US 5 627 218 e US 5 747 548 ensinam que os péletes compartimentalizados contêm um ou mais reagentes químicos que são ativados termicamente para participar em uma reação química com a utilização dos péletes numa operação de moldagem. Os catalisadores que aumentam a reação também podem ser incluídos. Em adição a pelo menos dois reagentes químicos, as patentes também contemplam aditivos não quimicamente reativos tais como fibras de reforço, corantes, lubrificantes e similares.

Ao manter os componentes interativos/inter-reativos separados até a mistura em fundido, um único pélete é usado os sistemas complicados de alimentação associados com a etapa final de mistura em fundido são evitados. Nem a patente US 5 627 218 nem a patente US 5 747 548 contemplam ou descrevem o uso de péletes compartimentalizados quando a reação é com o subproduto de processamento térmico de um outro componente ou com um composto externo ao pélete, tal como oxigênio.

A patente US 6 669 986 descreve o uso do pélete compartimentalizado para auxiliar na secagem dos poliésteres não cristalizáveis ao envolvê-los com um poliéster cristalizável para evitar a formação de blocos ou a aderência. Para efetuar isso, a patente US 6 669 986 ensina que os componentes devem ser quimicamente similares para ter utilidade com o processamento em fundido subsequente. A patente US 6 669 986 nem descreve nem contempla o uso de péletes

compartimentalizados para proteger os produtos de uma reação com um composto externo tal como o oxigênio do ar.

5 A patente US 6 669 986 também descreve proteger os ingredientes do pélete da água quando a água dispara a reação de um recuperador de oxigênio baseado em metal. Como discutido antes, esta é uma proteção de um mecanismo de disparo e não descreve proteção de reação com um composto ou quando o promotor está dentro do pélete. Entretanto, a patente US 6 669 986 não ensina a proteção dos componentes da reação com oxigênio.

10 As patentes US 5 747 548 e US 6 669 986 descrevem, ambas, os tipos de péletes compartimentalizados ou com zonas e como fazer tais péletes compartimentalizados ou com zonas. Exemplos de composições não contempladas pelo estado da técnica são aquelas composições de péletes em que pelo menos um dos componentes reage com compostos do ambiente tais como o oxigênio encontrado no ar.

15 O presente invento se refere a um processo e aos artigos necessários para simultaneamente processar termicamente pelo menos três compostos quando os três compostos compreendem um componente sensível a oxigênio, um componente inerte a oxigênio e um promotor de reação, em que o componente sensível a oxigênio está presente numa primeira zona compartimentalizada e em que o componente inerte a oxigênio está presente numa segunda zona compartimentalizada e a primeira
20 zona compartimentalizada e a segunda zona compartimentalizada estão configuradas numa configuração lado a lado em que nenhuma zona envolve a outra zona em qualquer plano do pélete. A forma de realização preferida do presente invento consiste essencialmente de dois compartimentos e, mais preferencialmente, somente dois compartimentos. Vantajosamente, estes compartimentos têm estrutura contínua.

25 O presente invento adicionalmente revela um processo para tratar termicamente um pélete de resina compreendendo um composto sensível a oxigênio, um composto inerte a oxigênio e um promotor de reação, em que o composto sensível a oxigênio está presente numa primeira zona compartimentalizada e em que o componente inerte a oxigênio está presente numa segunda zona compartimentalizada
30 compreendendo aquecer o pélete de resina até uma temperatura que é de pelo menos 1°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

A fig. 1 ilustra um pélete de resina com dois compartimentos ou zonas na configuração cerne-bainha, que não está de acordo com o presente invento;

35 A fig. 2 ilustra um pélete de resina com dois compartimentos ou zonas na configuração cerne-bainha em que o cerne é encapsulado, circundado 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 em sanduíche;

A fig. 4 ilustra um pélete de resina de três zonas compartimentalizadas configuradas - em desacordo com o presente invento - em duas camadas concêntricas envolvendo um cerne;

As figs. 5A, 5B e 5C ilustram exemplos de várias configurações de pélete de resina de dois compartimentos, em que os compartimentos ficam ao lado um do outro naquilo que é chamado de configuração lado-a-lado.

A configuração compartimentalizada descrita em detalhes abaixo tem utilidade para sistemas reativos a oxigênio por permitir que eles sofram operações subseqüentes pós tratamento térmico num ambiente de oxigênio tal como o ar que inclui mas não se limita a secagem, desvolatilização, cristalização, polimerização em estado sólido e armazenagem.

O pélete de configuração compartimentalizada contém pelo menos um polímero inerte a oxigênio tal como um poliéster, pelo menos um componente sensível a oxigênio, tal como uma poliamida ou um poliéster contendo monômeros polibutadieno, e pelo menos um promotor de reação, tal como um composto de cobalto, que quando dito promotor de reação é posto em contato com o componente sensível a oxigênio pode iniciar e/ou catalisar a reação do componente sensível a oxigênio com oxigênio e assim tornar o componente sensível a oxigênio num componente reativo a oxigênio.

Para os fins da presente descrição, o componente que reage com oxigênio é conhecido como componente reativo a oxigênio ou recuperador de oxigênio. A reação do componente com oxigênio é freqüentemente promovida por um componente adicional que também está presente na parede do recipiente. Um componente que se torna reativo com o oxigênio quando na presença de um promotor é chamado de componente sensível a oxigênio. O promotor inicia e freqüentemente catalisa a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio. Após o componente sensível a oxigênio ser exposto ao promotor e se tornar reativo com o oxigênio, o componente sensível a oxigênio se torna um componente reativo a oxigênio. O componente sensível/reactivo a oxigênio pode ser orgânico, inorgânico ou um metal em estado de valência reduzido.

Em contraste, a frase componente inerte a oxigênio se refere a um componente que não se torna reativo com oxigênio quando posto em contato com o promotor em níveis que tornam o componente sensível a oxigênio um componente reativo a oxigênio. Isto pode ser facilmente determinado pela combinação do componente sensível a oxigênio com o promotor e medindo o consumo de oxigênio. O composto inerte a oxigênio proposto é então combinado somente com o promotor e a reatividade a oxigênio é medida. Foi observado que a maioria dos compostos orgânicos exibem alguma quantidade muito pequena de reatividade inerente ao oxigênio. Portanto, para ser

um componente inerte a oxigênio no contexto da presente descrição, o componente com o promotor deve exibir menos de 10% de aumento, e preferencialmente nenhum aumento, no consumo de oxigênio que o componente sem o promotor. O aumento ligeiramente maior pode ser causado por quantidades traço de catalisadores, contaminantes ou mesmo do promotor que ele mesmo pode reagir com o oxigênio num grau pequeno.

Nesta forma de realização conceitual básica da fig. 1, o polímero inerte a oxigênio, o componente sensível a oxigênio e o promotor são heterogeneamente postos em zonas ou compartimentos do pélete para que haja uma quantidade insuficiente de promotor em contato direto com o componente sensível para iniciar substancialmente ou catalisar a reação com o oxigênio, mas há mais que suficiente promotor para fazer isso quando os ingredientes forem homogeneizados quando misturados durante a etapa de extrusão em fundido final.

O promotor e o componente sensível a oxigênio podem ser substancialmente heterogeneamente postos em péletes em vez de serem homogeneamente dispersados ou solubilizados um no outro. Em uma forma de realização, o componente sensível a oxigênio é posto num compartimento (vide por exemplo os elementos 5A1, 5B1 e 5C1 das figs. 5A, 5B e 5C) e o promotor desembolsado no componente inerte a oxigênio (5A2, 5B2 e 5C2 das figs. 5A, 5B e 5C) em quantidades suficientes para iniciar e/ou catalisar a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio quando o pélete é processado na etapa de mistura em fundido final. Com esta configuração, o componente sensível a oxigênio deve permanecer essencialmente não reativo com o oxigênio até que seja combinado com o promotor durante a mistura em fundido final. O pélete do presente invento pode agora ser armazenado num ambiente contendo oxigênio tal como o ar e ser submetido aos tratamentos térmicos na presença de oxigênio porque o composto sensível a oxigênio exibe pouca ou nenhuma reatividade com o oxigênio até a mistura em fundido final.

O composto reativo a oxigênio pode ser um dentre muitos compostos. O composto reativo a oxigênio desta forma de realização particular é um componente sensível a oxigênio que requer um promotor de reação para iniciar ou catalisar a reação com oxigênio. A publicação "Active Food Packaging", M.L. Rooney ed., 1995, p74-110, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, descreve vários tipos de compostos orgânicos oxidáveis sensíveis a oxigênio. Os compostos sensíveis a oxigênio são geralmente compostos orgânicos etilenicamente insaturados e têm pelo menos um hidrogênio alílico que é clivado na presença de oxigênio e um promotor que é um iniciador ou catalisador.

Neste contexto, um catalisador pode ser um iniciador, mas um iniciador nem sempre é um catalisador. Geralmente, a reação com o oxigênio é muito

lenta ou inexistente sem a presença do iniciador ou catalisador. Um iniciador é qualquer coisa que inicie a reação rápida do composto com oxigênio. Um catalisador pode tanto iniciar a reação e aumentar a taxa da reação mas não participa da reação.

As poliamidas, assim como as poliolefinas, se tornam reativas com oxigênio na presença de um catalisador de metal de transição e portanto são também componentes sensíveis a oxigênio. Assim, as poliamidas são também um dos compostos sensíveis a oxigênio preferidos para o segundo objetivo do presente invento. Especificamente, as poliamidas descritas na forma de realização anterior são componentes sensíveis a oxigênio adequados. Das poliamidas, a porção m-xilileno adipamida (MXD6) é preferida. Polibutadieno, oligômeros de polibutadieno e terpenos são outros exemplos de materiais sensíveis a oxigênio que são promovidos (iniciados e/ou catalisados) por um catalisador de metal de transição.

Outros exemplos de compostos orgânicos oxidáveis incluem polibutadieno, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno, e compostos aromáticos com substituintes metila. Muitas formas de polibutadieno irão funcionar incluindo aquelas com microestruturas de alto teor cis, alto teor vinilo e sindiotática.

Além de ser fisicamente misturada com o componente principal, a porção sensível a oxigênio pode ser quimicamente funcionalizada em uma ou mais áreas e reagida com um material compatível com o componente principal. Tal funcionalização pode ocorrer em pelo menos um grupo carbonila, hidroxila ou amina na porção. Preferencialmente, há dois grupos funcionais que ocorrem em cada extremidade da porção. Os tipos de materiais compatíveis com o poliéster são o produto de reação de segmentos predominantemente policondensados escolhidos dentre os poliésteres como recitado no documento USA 21 CFR 177.1590 e poliamidas com quantidades menores de segmentos sensíveis a oxigênio escolhidos dentre o grupo que consiste de polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos substituídos por metila. O documento USA 21 CFR 177.1590 descreve os policondensados como elastômeros de poliéster produzidos pela reação de troca de éster quando um ou mais dos seguintes ftalatos - tereftalato de dimetila, ortoftalato de dimetila e isoftalato de dimetila - é reagido com alfa-hidro-ômega-hidroxi-poli(oxitetrametileno) e/ou 1,4-butanodiol de tal forma que o elastômero acabado tenha um número de peso molecular médio entre 20000 e 30000. Estes condensados também podem ser descritos como um policondensado que compreende um ou mais ftalatos escolhidos dentre o grupo que consiste de tereftalato, ortoftalato e isoftalato, em que dito policondensado compreende adicionalmente um ou mais glicóis escolhidos dentre o grupo que consiste de alfa-hidro-ômega-hidroxi-poli(oxitetrametileno) e 1,4-butanodiol, e o policondensado tem um peso molecular

numérico médio de entre 20.000 e 30.000. O alfa-hidro-ômega-hidroxipoli(oxitetrametileno) é a forma polimérica do 1,4-butanodiol. O monoetilenoglicol (etilenoglicol) e seu polímero também conhecido como poli(etileno glicol) também são adequados.

5 Usualmente, a melhor compatibilidade é obtida quando o material recuperador de oxigênio é reagido com o próprio componente principal. Fazendo assim aquelas moléculas conterem o material recuperador de oxigênio componente sensível a oxigênio, com as moléculas sem o material recuperador de oxigênio sendo os componentes inertes a oxigênio. A patente US 6 406 766 descreve como isso pode ser
10 obtido. Porque a patente US 6 406 766 ensina reagir o polibutadieno funcionalizado no segmento poliéster, seus inventores vêem o polibutadieno funcionalizado como um monômero para o segmento poliéster. Para fins da presente descrição, o termo polibutadieno funcionalizado é um equivalente para o termo monômero polibutadieno encontrado na patente US 6 406 766. Preferencialmente, o recuperador de oxigênio
15 funcionalizado é reagido com o mesmo tipo de material do componente principal. Em outras palavras, a melhor compatibilidade com tereftalato de polietileno é obtida quando o recuperador de oxigênio funcionalizado é reagido com tereftalato de polietileno ou com um copolímero de poli(tereftalato de etileno).

O promotor é um iniciador ou catalisador e é qualquer
20 composto que inicia ou acelera a reação do composto sensível a oxigênio com o oxigênio. O promotor é freqüentemente um metal de transição, mais preferencialmente um sal de cobalto, tal como neodecanoato de cobalto e não é consumido pela reação do material sensível a oxigênio com o oxigênio. Adicionalmente, o componente sensível a oxigênio é suficientemente não reativo ao oxigênio a menos que o promotor esteja
25 presente em quantidades suficientes. O promotor também pode exigir um evento externo ao pélete tal como energia radiante (luz, luz UV, microondas) ou contato com uma outra substância tal como água para iniciar a reação com oxigênio ou para liberar o iniciador.

A quantidade de promotor é usualmente determinada experimentalmente com base na quantidade de consumo de oxigênio exigida, no tipo de
30 componente sensível ao oxigênio e no tipo de promotor. Em sentido geral, a quantidade de promotor varia entre 30 e 1000 ppm do íon metálico para o componente sensível a oxigênio. Entretanto, valores entre 50 e 500 ppm de íon metálico em peso do componente sensível a oxigênio também são conhecidos por promover a reação com o oxigênio.

35 Uma outra forma de realização é um pélete compartimentalizado com uma alta concentração de componente sensível a oxigênio próxima à camada do componente inerte a oxigênio contendo pelo menos um pouco do promotor. Por exemplo, um pélete lado-a-lado pode compreender uma primeira zona

compreendendo 95% do volume do pélete, compreendendo o material sensível a oxigênio tal como uma poliamida e/ou a estrutura polibutadieno, e adicionalmente compreender uma segunda zona compreendendo 5% do volume, em que a segunda zona compreende o material inerte a oxigênio e o promotor. Enquanto a configuração não é limitada ao que se segue, exemplos de configurações que estão dentro do escopo do presente invento são a forma sanduíche da fig. 3, e qualquer uma das variações da configuração lado-a-lado mostrada na fig. 5. Este pélete poderia ser submetido a todos os processos térmicos com os péletes de poliéster ou poderia ser adicionado no secador que alimenta a extrusora, e o pélete pode ser armazenado em um ambiente de oxigênio sem iniciar a reação do componente sensível a oxigênio com o oxigênio.

Uma forma de realização é a de colocar o componente sensível a oxigênio não promovido, preferencialmente uma poliamida tal como MXD6, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno ou oligômeros não hidrogenados de polibutadieno reagidos na espinha dorsal de poliéster em um componente do pélete e colocar o promotor de cobalto e o poliéster no outro componente. A fig. 1 mostra isto para uma configuração cerne-bainha, a fig. 2 mostra isto para uma configuração cerne-bainha em que o cerne é envolvido. A fig. 3 mostra isto numa configuração sanduíche e a fig. 4 mostra a configuração com múltiplas configurações. As figs. 5A, 5B e 5C mostram variações não limitativas da configuração lado-a-lado. Uma característica distintiva da configuração lado-a-lado é que diferentemente das configurações anular, cerne-bainha ou encapsulada, na configuração lado a lado nenhuma zona envolve a outra zona em qualquer plano imaginário traçado através do pélete.

Como mostrado na fig. 3 e nas figs. 5A, 5B e 5C, deve estar aparente que estas estruturas satisfazem o critério acima. Não há plano que passe através do pélete, em qualquer direção, que contenha ambas as zonas e tenha uma zona completamente envolvida pela outra zona.

Sob a configuração compartimentalizada, o promotor, usualmente um composto de cobalto, fica na fase poliéster (inerte a oxigênio) até a etapa de mistura em fundido final momento em que o componente sensível a oxigênio é dispersado por todo o poliéster e entra em contato íntimo com o sal de cobalto, com isso iniciando e catalisando a reação de oxigênio com o composto sensível a oxigênio. Neste ponto, o componente sensível a oxigênio se torna um componente reativo a oxigênio.

Um técnico da área reconhecerá que a quantidade de promotor pode ser minimizada pela determinação do nível máximo de promotor que pode ser adicionado ao componente sensível a oxigênio sem promover significativamente a reação com oxigênio e determinação da quantidade total de promotor necessária para promover a reação sob uma dispersão completa e colocar pelo menos a quantidade restante de promotor na bainha de poliéster.

Também vale notar que o componente sensível/reactivo a oxigênio funcionalizado (não hidrogenado) pode estar presente em duas formas. Primeiro, ele pode estar presente como um material funcionalizado que ainda não foi reagido na espinha dorsal do polímero. A reação na espinha dorsal de um componente em outro compartimento ocorreria durante a mistura em fundido final

Por clareza, algumas formas de realização podem ser péletes que também têm componentes interativos/inter-reativos em adição à reação com subprodutos e/ou com oxigênio. O componente sensível a oxigênio ou reativo a oxigênio pode ou não ser um daqueles componentes interativos/inter-reativos. Uma característica é a presença de um promotor da reação do componente sensível a oxigênio com compostos externos ao pélete, tais como oxigênio, e que o promotor é mantido separado do composto sensível a oxigênio ou que o promotor em contato com o composto sensível a oxigênio seja pouco ou bastante para não iniciar a reação com oxigênio para que toda forma de realização reduza a taxa de reatividade do pélete com oxigênio à temperatura ambiente (23°C +/- 5°C) em 20% sobre um pélete de controle. O pélete de controle é o pélete de mesmo tamanho aproximado e composição, mas em que os componentes estão homogeneamente dispersados.

A falta de reatividade para o oxigênio da estrutura de pélete em zonas do presente invento é demonstrada na série de exemplos I. A reatividade ao oxigênio da estrutura em zonas (IC) contendo PET, o componente sensível a oxigênio (MXD6) e o promotor de reação com oxigênio (neodecanoato de cobalto) é similar à do controle (IA) contendo só PET e o componente sensível a oxigênio. A quantidade de oxigênio reagido após o primeiro dia é virtualmente a mesma com a estrutura compartimentalizada mostrando nenhum aumento no consumo por um período de sete dias. Acredita-se que o baixo resultado no sétimo dia do controle é devido ao fato de que aquela amostra não foi colocada no frasco até algum tempo após a fabricação. Durante este tempo, a pequena quantidade de reatividade inerente a oxigênio já ocorreu.

Em comparação, o exemplo comparativo (IB) reagiu com ou consumiu quase o dobro da quantidade de oxigênio no período de sete dias. A retenção da capacidade de recuperação de oxigênio é demonstrada no exemplo (ID) que é a estrutura em zonas de (IC) re-peletizado para misturar todos os ingredientes. Desta forma, os componentes são separados até que estejam prontos para serem combinados no último momento possível e o material sensível a oxigênio seja convertido em um material reativo a oxigênio.

Note-se que os resultados experimentais foram executados na estrutura cerne-bainha correspondente à fig. 1, e resultados similares foram alcançados quando moldados nas configurações lado-a-lado como aquelas das figs. 5A, 5B e 5C.

Secagem, cristalização e polimerização em fase sólida são processos térmicos que também se beneficiam do presente invento. O processamento térmico contemplado no presente invento ocorre abaixo da temperatura em que os conteúdos do pélete se tornam suficientemente líquidos para causar a mistura das zonas.

5 O aquecimento do pélete até que todos os componentes termoplásticos no pélete se tornem líquidos é conhecido como processamento de extrusão. Embora o processamento de extrusão seja um tipo de processamento térmico, ele não é do tipo de processamento térmico praticado de acordo com o presente invento e portanto ele está excluído. Como usado aqui, portanto, a frase "aquecer rapidamente o pélete para que uma quantidade
10 suficiente dos conteúdos do pélete se torne líquida de tal modo que as zonas se misturem" não é um tratamento térmico contemplado pelo presente invento.

As seguintes formas de realização demonstram que os problemas de reação com oxigênio durante a armazenagem ou tratamento térmico podem ser significativamente reduzidos, se não eliminados, através do posicionamento
15 apropriado dos componentes nas zonas ou compartimentos de um pélete com construção compartimentalizada ou em zonas. Numa forma de realização, os componentes sensíveis a oxigênio são mantidos não reativos com materiais externos tais como oxigênio até a mistura em fundido final. As patentes US 5 627 218 e US 5 747 548 ensinam muitas técnicas para fabricar péletes compartimentalizados. Em uma forma de
20 realização, há pelo menos duas zonas ou regiões no pélete, usualmente um cerne e uma bainha. Entretanto, para a configuração lado-a-lado, o material é moldado em dois cordões ou duas camadas.

Todos os péletes compartimentalizados são obtidos usando duas extrusoras. Se for desejado um terceiro material em uma outra zona, é necessário
25 uma extrusora adicional. A primeira extrusora fornece a alimentação líquida que forma a primeira zona que é linearmente extrusada. Para o desenho cerne-bainha, o cerne é posicionado no centro do cordão. Ao mesmo tempo, o segundo material é extrusado na segunda extrusora em uma camada em uma segunda zona. No desenho de camadas cerne-bainha, a segunda zona seria a camada de bainha que cobre concentricamente o
30 cerne. Na configuração lado a lado, a primeira zona é moldada próxima à segunda zona. Na configuração lado-a-lado integrada como ilustrado na fig. 5B, a fieira é configurada para produzir os dois cordões integrados. O posicionamento do promotor depende de qual zona contém o material sensível a oxigênio. Enquanto é preferido que a quantidade total do promotor seja posicionada na zona que não contém o material sensível a
35 oxigênio, como explicado mais tarde, é também contemplado que um pouco do promotor seja posicionado na mesma zona contendo o material sensível a oxigênio.

Na configuração lado-a-lado, a primeira zona seria co-extrusada em seguida à segunda zona, ou na estrutura integrada como demonstrado na

figura 5B.

A patente US 6 669 986 descreve um aparato com fiação de múltiplos furos para fabricar o pélete cerne-bainha. A fig. 1 ilustra o pélete compartimentalizado cerne-bainha tendo um cerne (1) que é substancialmente coberto por uma bainha (2). Na forma preferida de realização, o poliéster seria extrusado na bainha externa (2) e o material sensível a oxigênio (p.ex. MXD6, oligômeros de polibutadieno) seria extrusado no cerne (1). É evidente para os técnicos da área que o cordão poderia consistir de mais de duas camadas concêntricas anulares, tais como a fig. 4. Isto poderia ser feito usando uma outra extrusora e uma fiação diferente.

A primeira etapa é a de extrusar um cordão multicamadas. Na configuração cerne-bainha, um componente é extrusado no centro do pélete e o outro componente é extrusado em torno do componente central. Na configuração lado-a-lado, as duas zonas são extrusadas lado-a-lado. O cordão multicamadas extrusado é cortado por um peletizador antes ou depois de ser resfriado, como exigido, e formado em péletes multicamadas.

O cordão é então resfriado por meio de métodos convencionais. Por exemplo, o cordão pode ser imerso em um tanque de água com água fria. O cordão multicamadas resfriado com água é preferencialmente enviado para o peletizador após remover a umidade da superfície, freqüentemente feito por um secador giratório.

O peletizador corta o cordão multicamadas em um comprimento especificado acionando uma faca rotatória ou similar.

Em geral, os péletes multicamadas são fabricados com um diâmetro externo de cerca de 2 a 8 mm. O presente invento também não é limitado aos péletes feitos a partir de cordões. Por exemplo, como revelado na patente US 5 627 218, os polímeros termoplásticos podem ser moldados em folhas em camadas que então são cortadas na forma de um cubo. Na construção em sanduíche ou camadas tal como a da fig. 3, há geralmente três camadas em que a camada do meio (33) é envolvida num sanduíche entre uma primeira camada externa (31) e uma segunda camada externa (32).

O pélete de cordão co-extrusado lado-a-lado é da mesma estrutura da folha de duas camadas lado-a-lado cortada em cubo, a única diferença sendo a rota de fabricação.

As zonas compartimentalizadas podem ser classificadas como uma primeira zona compartimentalizada, uma segunda zona compartimentalizada, e seqüencialmente rotulada com cada número crescente de zona. Por exemplo, um desenho cerne-bainha tem um mínimo de duas zonas compartimentalizadas. O desenho cerne-bainha poderia ter mais zonas dependendo do número de anéis concêntricos. O desenho lado-a-lado também poderia ter uma bainha envolvendo duas configurações

lado-a-lado.

O tamanho da zona compartimentalizada distingue-a da zona associada com uma dispersão homogênea. A dispersão homogênea cria zonas, mas elas são finamente divididas, com cada zona representando uma percentagem muito pequena do volume total do pélete. A zona compartimentalizada seria uma percentagem muito maior do volume total.

Isto é facilmente demonstrado usando o cerne-bainha mostrado na fig. 1. A percentagem do volume da zona compartimentalizada (cerne) relativa ao pélete inteiro é a razão do diâmetro do cerne para o diâmetro da porção cilíndrica do pélete. A razão dos raios também funciona. Esta razão pode ser estimada verificando a fieira de extrusão e usando a razão dos diâmetros dos furos que moldam o cordão. A razão real pode ser medida por SEM (microscopia eletrônica de varredura), exame microscópico, ou separação dos componentes e cálculo do volume necessário associado com o peso ajustado à densidade dos componentes recuperados.

Para ser uma zona compartimentalizada, o volume da zona deve ser de pelo menos 0,001% do volume total do pélete. Na prática, é mais preferido 0,01% do volume, com 0,1% do volume total sendo o mais preferido.

Uma forma de realização é o desenho lado-a-lado em que um lado compreende a poliamida m-xilileno adipamida (MXD6) com um número de peso molecular médio entre 4000 e 50000 e a bainha compreende um poliéster, especificamente poli(tereftalato de etileno) ou copolímero de poli(tereftalato de etileno) com uma viscosidade intrínseca (I.V.) entre 0,4 e 1,2 dL/g. Uma vez que o pélete é feito, ambos materiais podem então ser adicionalmente processados sob condições padrão de cristalização, polimerização em fase sólida ou secagem em ar sem conferir uma alteração significativa de cor ao artigo acabado quando comparado com um controle que tenha tido o MXD6 homogeneamente dispersado no poliéster e submetido ao mesmo tratamento térmico.

É especificamente contemplado que o pélete de configuração lado-a-lado compreende pelo menos um componente com uma I.V. entre 0,2 e 1,2 dL/g. Por exemplo, poderia ser usado um poliéster formador de filme de pelo menos 0,45 dL/g, uma I.V. de alimentação intermediária de 0,49 a 0,59 dL/g, mais preferencialmente de 0,52 a 0,56 dL/g. O pélete também poderia usar uma resina de garrafa de poliéster de I.V. de alimentação variando de 0,59 a 0,69 dL/g, mais preferencialmente de 0,61 a 0,64 dL/g, com uma I.V. típica para garrafas variando de 0,72 a 0,84 dL/g, mais preferencialmente de 0,74 a 0,82 dL/g. Para bandejas de embalagens, a I.V. típica varia de 0,85 a 1,02 dL/g, mais preferencialmente de 0,89 a 0,95 dL/g. Deve ser notado que quando a I.V. medida de um polímero é um único valor, o valor representa a composição de vários comprimentos de cadeia molecular. O aumento típico de I.V.

durante o processamento térmico é de pelo menos 0,1 dL/g, mas pode ser tão alto como 0,2 ou mesmo tão alto quanto 0,4 dL/g.

A configuração é indiferente quanto a se os materiais são cristalinos ou amorfos. Por exemplo, um pélete com um lado de PET de IV 0,49 em seguida a ou lado-a-lado de um componente compreendendo nylon MXD6 com um peso molecular médio de 25000 (MXD6 - Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical) antes da cristalização é uma das formas de realização. O mesmo pélete após a cristalização é uma das formas de realização, uma vez que é o mesmo pélete que foi polimerizado em fase sólida e a IV do PET é agora 0,84 e o peso molecular numérico médio do nylon MXD6 também foi aumentado. A secagem de um pélete que tenha sido polimerizado em fase sólida também é uma das formas de realização contempladas dos processos térmicos.

Também é contemplado substituir o polibutadieno ou os outros compostos orgânicos sensíveis a oxigênio pelo MXD6 nas formas de realização anteriores. Isto incluiria as espécies funcionalizadas estejam elas reagidas ou não em outra cadeia polimérica.

Um técnico da área reconhecerá que o peso molecular é freqüentemente aumentado durante o tratamento térmico e que a localização de um componente no pélete influenciará a taxa de aumento da I.V. Uma vez que o peso molecular final tenha sido decidido para cada componente, o técnico da área selecionará um peso molecular de partida mais baixo de cada respectivo componente de modo que o peso molecular final de cada componente após o processamento térmico seja o peso molecular desejado de cada componente exigido pelo artigo final. Esta I.V. de partida pode ser facilmente determinada por técnicas de otimização iterativas tradicionais.

Um técnico da área também reconhecerá que pode ser feito um pélete com viscosidades intrínsecas e viscosidades de fundido significativamente diferentes em zonas diferentes. Por exemplo, é bem sabido que comonômeros polifuncionais tais como dianidrido piromelítico (PMDA) e pentaeritritol aumentam a taxa de polimerização em fase sólida do poliéster e também diminuem a temperatura para a polimerização no estado sólido. Isto permite reduzir a exposição a altas temperaturas por um longo tempo. O pélete em zonas com PET/PMDA na bainha permitiria o processamento daqueles materiais que não podem tolerar as condições tradicionais de polimerização em fase sólida. Nesta forma de realização o pélete é construído com PET e a quantidade apropriada de PMDA na bainha externa e o material que não pode tolerar o tempo e a temperatura tradicionais está no cerne. Muitos dos recuperadores de acetaldeído e polímeros de barreira tais como poli(álcool etil-vinílico) (EVOH) estão nesta categoria. O pélete é exposto às condições de polimerização em fase sólida e em alguns casos uma menor temperatura por menos tempo que as condições tradicionais.

Deve ser reconhecido que a separação absoluta das zonas compartimentalizadas não é essencial. Mesmo que os materiais possam estar em zonas separadas, pode haver algum material sensível a oxigênio na zona do poliéster e pode haver algum poliéster na zona do material sensível a oxigênio. É o posicionamento do promotor e as quantidades do promotor em cada zona que determina a utilidade do presente invento.

De fato, a zona da poliamida ou a zona do poliéster podem ter um compatibilizante homogeneamente dispersado naquela zona para ajudar na compatibilização da poliamida com o poliéster durante a etapa de mistura em fundido final.

Exemplos de tais compatibilizantes são encontrados no pedido de patente US 2004/0013833 A1 que descreve um recipiente de baixa névoa que compreende pelo menos uma primeira camada compreendendo uma mistura polimérica compatibilizada, dita mistura polimérica compatibilizada compreendendo poliamida, PET ou um copolímero contendo PET, e pelo menos um compatibilizante escolhido dentre PET modificado com ácido isoftálico (IPA) e ionômeros de PET. O pedido de patente também descreve outros compatibilizantes. Este pedido de patente descreve o PET modificado com IPA como preferencialmente compreendendo de 1 a 6% molar de IPA (ácido isoftálico). O ionômero preferido de PET é o PET sulfonado. Outros compatibilizantes incluem PET modificado com ácido p-tolueno sulfônico, PET modificado com dianidrido piromelítico, e PET modificado com anidrido malêico, ionômeros do tipo poliolefinico modificado por acrílico e bisfenol-A resina epóxi-E44 de baixo peso molecular, anidrido trimelítico acoplado usando um acoplador bifuncional.

O compatibilizante preferido é um compatibilizante iônico, preferencialmente um copoliéster contendo um grupo sal sulfonato de metal. O íon metálico do sal sulfonato pode ser Na^+ , Li^+ , K^+ , Zn^{++} , Mn^{++} , e Ca^{++} . O grupo sal sulfonato é ligado a um núcleo aromático tal como um núcleo benzeno, naftaleno, difenila, oxidifenila, sulfonildifenila ou metilenodifenila.

Preferencialmente, o núcleo ácido aromático é ácido sulfoisoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, e seus ésteres. A faixa preferida do compatibilizante iônico é de 0,1 a 2,0% molar em peso do respectivo ácido ou porção glicol.

O compatibilizante pode existir como um terceiro componente no pélete compartimentalizado e pode estar presente em qualquer compartimento. Alternativamente, o compatibilizante iônico pode ser polimerizado na cadeia molecular da resina de poliéster.

Polímeros termoplásticos adequados para uso num compartimento do pélete incluem qualquer homopolímero ou copolímero termoplásticos.

Exemplos destes incluem poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas e aromáticas, poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e seus copolímeros, poli(tereftalato de trimetileno) e seus copolímeros, e poli(naftalato de etileno) e seus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, polycarbonato, poli(cloreto de vinilo), poli(dicloreto de vinilideno) poliacrilamida, poliacrilonitrila, poli(acetato de vinilo), poli(ácido acrílico), poli(éter vinilmetílico) copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de metila, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, poli(hexeno-1), poli(4-metil-penteno-1) e poli(vinilciclohexeno). Alguns exemplos de polímeros termoplásticos inertes a oxigênio incluem poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) e seus copolímeros, poli(tereftalato de trimetileno) e seus copolímeros, e poli(naftalato de etileno) e seus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, polycarbonato, poli(cloreto de vinilo), poli(dicloreto de vinilideno), poliacrilamida, poliacrilonitrila, poli(acetato de vinilo), poli(ácido acrílico), poli(éter vinilmetílico), copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de metila.

O polímero termoplástico usado no presente invento compreende um polímero ou copolímero de poliéster tal como um poli(tereftalato de etileno) ou um copolímero cristalizável de poli(tereftalato de etileno). Um copolímero de poli(tereftalato de etileno) é também expresso como poli(co-tereftalato de etileno). Um copolímero de poli(tereftalato de etileno) é um poliéster em que pelo menos 85% das unidades de repetição ácido com base no número total de unidades de ácido são derivadas do ácido tereftálico ou do diéster do ácido tereftálico, pelo menos 85% das unidades de repetição glicol com base no número total de unidades glicol são derivadas de etilenoglicol e o restante das unidades ácido e/ou glicol são derivados de pelo menos uma unidade de repetição diferente. Uma terceira unidade de repetição poderia ser, por exemplo, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ciclohexanodimetanol, ou 1,4-butanodiol.

Por esclarecimento, o termo PET não modificado se refere a poli(tereftalato de etileno) ou copolímero de poli(tereftalato de etileno). O modificador cristalizável se refere à capacidade do polímero em ser cristalizado em alguma extensão, como medido por calorimetria de análise diferencial (DSC). Os níveis típicos de cristalinidade variam de 5 a cerca de 65% dependendo do tipo de tratamento térmico e de técnica de nucleação usada. Tipicamente, um polímero será considerado amorfo quando tiver menos de 5% de cristalinidade.

Há dois tipos de estrutura cristalina; um é a cristalinidade induzida por cisalhamento, que ordena as moléculas pela exposição do material a força em uma temperatura elevada abaixo do ponto de fusão. Este tipo de cristalinidade é

também conhecido como de orientação e ocorre quando as fibras são estiradas ou quando as garrafas são estiradas por sopro. Por causa da ordem e da orientação dos cristais, os materiais com cristalinidade induzida pelo cisalhamento são geralmente límpidos. A cristalinidade não induzida pelo cisalhamento ocorre quando o material amorfo é aquecido na ausência de cisalhamento. O material irá se tornar branco. Esta cristalinidade é aleatória por natureza e é muito quebradiça. As formas de realização do presente invento podem ser conduzidas em péletes amorfos (aqueles com menos de 5% de cristalinidade), em péletes cristalinos induzidos por cisalhamento e em péletes cristalinos não induzidos por cisalhamento e péletes com ambas cristalinidades induzida e não induzida por cisalhamento. Os péletes com ambos os tipos de cristalinidade seriam provenientes da orientação do cordão durante o processo de extrusão e então da exposição dos péletes cortados ou do cordão a calor suficiente para converter algum do material amorfo remanescente no pélete em uma morfologia cristalina não induzida por cisalhamento.

Será entendido que o polímero termoplástico adequado para uso no presente invento pode ser feito em um filme, folha ou artigo moldado por injeção.

Uma vez que os polímeros empregados no presente invento podem ser preparados por procedimentos de polimerização convencional bem conhecidos do estado da técnica, eles também podem ser preparados de outras maneiras. 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 mais diácidos, e são algumas vezes chamados de terpolímeros. Adicionalmente, a randomização dos monômeros não é necessária. Um copolímero ou terpolímero também se refere a um polímero com diferentes monômeros, estejam eles em bloco ou em distribuição estatística.

Os ácidos dicarboxílicos adequados incluem aqueles compreendendo de cerca de 6 a cerca de 40 átomos de carbono. Os ácidos dicarboxílicos específicos incluem, mas não se limitam a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido

ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilenodioxidiacético, ácido 1,2-fenilenodioxidiacético, ácido 1,4-fenilenodioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, e similares. Os ésteres específicos incluem, mas não se limitam aos ésteres ftálico e diésteres naftálicos.

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

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

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

20 Um exemplo não limitativo de polímero 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
25 ácido isoftálico ou de seu diéster, ácido 2,6-naftálico ou de seu diéster, e/ou ciclohexanodimetanol.

30 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
35 magnésio. Os catalisadores compreendendo antimônio são preferidos. Porque estes péletes são desejados na embalagem de alimentos, outros poliésteres adequados são listados no USA 21 CFR 177.1000-177.2910 (revisado na edição de Abril de 1997).

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 sebácico.

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, co-precipitados de dióxido de titânio-dióxido de silício, e dióxido de titânio contendo alcalino hidratado. Exemplos específicos incluem titanato de tetra-(2-etilhexila), titanato de tetraestearila, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titânio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titânio, titanato de tributilmonoacetila, titanato de triisopropilmonoacetila, titanato do ácido tetrabenzóico, oxalatos e malonatos alcalinos de titânio, hexafluorotitanato de potássio, e complexos de titânio com ácido tartárico, ácido cítrico ou ácido láctico. Os compostos preferidos de titânio são tetrabutylato de titânio e tetraisopropilato de titânio. Os compostos correspondentes de zircônio também podem ser usados.

Os polímeros usados nesta 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. Este composto de cobalto pode ou não ser um promotor. Outros agentes que podem ser incluídos são absorvedores de infravermelho, tais como negro de fumo, grafite e vários compostos de ferro.

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.

As condições de cristalização para o PET preferencialmente incluem uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 150°C. As operações de processamento térmico típicas para cristalizar PET aumentam a cristalinidade do PET no pélete em pelo menos 5%. Nas formas de realização do presente invento, a cristalinidade

de cada componente, tal como PET ou poliamida, pode ser aumentada em 5%, ou o aumento na cristalinidade combinada dos dois componentes pode ser de 5%. Deve ser notado que o aumento na cristalinidade percentual não é uma média ponderada dos componentes nem uma percentagem ou valor relativo à quantidade prévia de cristalinidade. Um aumento na cristalinidade percentual ou aumento em cristalinidade é o aumento absoluto em cristalinidade. Quando a cristalinidade de PET e poliamida são combinadas, o aumento em cristalinidade é o aumento absoluto em cristalinidade do PET mais o aumento absoluto em cristalinidade da poliamida. Por exemplo, a frase "um aumento em cristalinidade de pelo menos 5%" significa que pelo menos 5% do componente foi de amorfo a cristalino. Isto não significa que um pélete com 20% de cristalinidade que sofreu um aumento de 5% em cristalinidade tenha 21% de cristalinidade. Em muitos casos o aumento em cristalinidade será um aumento de pelo menos 10% e em alguns casos será mesmo tão alto quando de 15 a 20%.

As condições de polimerização em fase sólida preferencialmente incluem uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 235°C, e mais preferencialmente de cerca de 215°C a cerca de 235°C. A polimerização em fase sólida pode ser executada por um tempo suficiente para elevar o peso molecular até o nível desejado, que dependerá da aplicação e da viscosidade intrínseca inicial. Para uma aplicação típica de garrafa, o peso molecular preferido corresponde a uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,68 a cerca de 0,88 dL/g, como determinado pelos métodos descritos na seção de métodos. O tempo exigido para alcançar este peso molecular pode variar de cerca de 8 até cerca de 45 horas.

Os aumentos típicos de I.V. são de pelo menos 0,1 dL/g, com aumentos de 0,2 a 0,4 dL/g sendo mais comuns.

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

Se o poliéster for um componente inerte a oxigênio, então uma poliamida pode ser o componente sensível a oxigênio. As poliamidas adequadas para serem o componente sensível a oxigênio podem ser descritas como compreendendo a unidade de repetição ácido amino-capróico, ou A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes. Estas poliamidas podem variar em peso molecular numérico médio de 2000 a 60000 como medido por titulação de grupo terminal.

Estas poliamidas podem também ser descritas como o produto de reação de ácido amino-capróico consigo mesmo e/ou o produto da reação de um resíduo de ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinoldicarboxílico, ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura destes, com um resíduo de uma diamina compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

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

Adicionalmente, a poliamida pode ser modificada com os monômeros que criam ionômeros poliamida tais como metalo-sulfonatos. Estão incluídos nestes os sais isoftalato sulfonatados de lítio, enxofre e fósforo. Estes podem ser introduzidos, por exemplo, como o ácido dicarboxílico, diéster pré-reagido ou diamina. A patente US 3 328 484, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência, descreve tais co-poliamidas modificadas.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Em todo o trabalho experimental, o poliéster e as poliamidas foram pré-secados e o tamanho de péletes foi de 2 g/100 péletes. O tamanho preferido de pélete é menor que 1,5 g/100 péletes e mais preferencialmente menor que 1,8 g/100 péletes.

Componentes sensíveis a oxigênio compartimentalizados

Esta série de experimentos demonstra a funcionalidade de se manter o promotor de oxigênio afastado do componente sensível a oxigênio.

Em IA (amostra de controle), foram feitos péletes compartimentalizados colocando 95% em peso do pélete de copolímero de poli(tereftalato de etileno) (componente inerte a oxigênio) que é a resina de alimentação de baixo peso molecular (0,42 d/L) usada para fazer o copolímero de poli(tereftalato de etileno) de I.V. 0,84 (CLEARTUF® MAX de M&G Polymers USA) na bainha e 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007, de Mitsubishi Gas Chemical, Japan) no cerne.

Em IB, o exemplo comparativo, um pélete de exemplo comparativo foi fabricado pela dispersão homogênea de aproximadamente 95% em peso do pélete do copolímero de poli(tereftalato de etileno), aproximadamente 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japan) e 125 partes por milhão de neodecanoato de cobalto (Shepherd Chemical, 20,5%). Os pesos específicos foram de 5396 g de copolímero de poli(tereftalato de etileno) (componente inerte a oxigênio), 284 g de MXD6 (componente sensível a oxigênio), e 0,71 g de pastilhas moídas de neodecanoato de cobalto (promotor).

Em IC, o exemplo de trabalho, os péletes compartimentalizados foram feitos colocando aproximadamente 95% em peso do pélete de copolímero de poli(tereftalato de etileno) e 125 ppm em peso do pélete de pastilhas moídas de neodecanoato de cobalto na bainha e aproximadamente 5% em peso do pélete de MXD6 (Grade 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japan) no cerne.

Em ID, o exemplo de confirmação, os péletes compartimentalizados de IC foram re-pelletizados para misturar o cerne e a bainha.

Todos os péletes foram feitos do mesmo tamanho e então foram analisados para recuperação de oxigênio à temperatura ambiente colocando aproximadamente 4 g de péletes no frasco do cromatógrafo gasoso, vedando o frasco e analisando a quantidade de oxigênio recuperada. Cada frasco foi analisado somente uma vez. Os resultados de sete dias de remoção são mostrados na tabela I.

O teste é altamente variável em níveis baixos de recuperação de oxigênio. Muitos polímeros, em particular imediatamente após a pelletização, tem uma baixa reatividade com o oxigênio que não aumenta com o tempo. Por exemplo, em IA, o sistema é não reativo (sem cobalto) e a amostra mostrou em um dia 0,0104 cm³ enquanto em no sétimo dia mostrou 0,0009 cm³ de oxigênio reagido. A falta de reatividade ao oxigênio do presente invento (IC) é demonstrada pela baixa reatividade do primeiro dia que é similar à do controle e sem aumento no consumo de oxigênio do primeiro ao sétimo dia. O exemplo confirmatório mostrou uma baixa reatividade similar no primeiro dia, mas um marcado aumento no consumo de oxigênio após sete dias, indicando que os materiais são reativos uma vez combinados em uma dispersão homogênea.

Tabela I - Estrutura de recuperação de oxigênio

Construção		cm ³ de O ₂ reagido por g de péletes	
		1 dia	7 dias
IA	bainha: 95% PET	0,0104	0,0009
Controle	cerne: 5% MXD6		

IB Ex. comparativo	dispersão homogênea de 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm de neodecanoato de Co		0,0210
IC Ex. de trabalho	bainha: 95% PET, 125 ppm de neodecanoato de Co cerne: 5% MXD6	0,0113	0,0130
ID Ex. de confirmação	5C re-peletizado dispersão homogênea de 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm de neodecanoato de Co	0,0114	0,0346

Resultados similares são obtidos se os componentes forem moldados numa configuração lado-a-lado.

Métodos de teste

Reatividade a oxigênio

5 A quantidade de oxigênio reagida pelos péletes do presente invento é determinada e comparada com um pélete de controle de tamanho similar e com a mesma quantidade de ingredientes. No caso do controle, os ingredientes são homogeneamente dispersados por todo o pélete. Ou alternativamente, o promotor é dispersado no componente sensível a oxigênio que é então subsequente-
10 dispersado no material inerte a oxigênio.

A reatividade a oxigênio pode ser determinada ao colocar os péletes do controle em um recipiente vedado e o mesmo número de péletes compartimentados de tamanho e peso similar em um recipiente do mesmo tamanho. Os recipientes são mantidos na mesma temperatura em um certo ponto no tempo,
15 preferencialmente sete dias. Por exemplo, pode-se colocar a mesma quantidade de péletes do mesmo tamanho em dois frascos de cromatografia selados. O frasco A irá conter a dispersão homogênea. O frasco B irá conter a forma de realização do presente invento. Os frascos são mantidos no mesmo ambiente (temperatura, preferencialmente de $23 \pm 5^\circ\text{C}$) por sete dias. O nível de temperatura real não é essencial por manter ambos
20 os frascos expostos ao mesmo perfil de temperatura pelos sete dias. Após sete dias, cada frasco é analisado para seu teor de oxigênio. A redução do teor de oxigênio das quantidades atmosféricas de oxigênio é a quantidade de oxigênio recuperada ou reagida. As variações no peso dos péletes são levadas em conta dividindo-se a quantidade de oxigênio consumida pela quantidade de material no frasco e expressando o valor em cm^3
25 de oxigênio recuperados (reagidos) por grama de polímero. Se os péletes forem do mesmo tamanho e um número equivalente de péletes for utilizado, este ajuste de normalização não é necessário. O mesmo teste pode ser feito colocando os péletes numa bolsa de papel alumínio e analisando a bolsa para a redução de oxigênio. Uma construção bem sucedida consumirá pelo menos 20% menos oxigênio que o controle
30 num período de sete dias.

Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) de peso molecular intermediário e baixa cristalinidade e dos polímeros relativos que são solúveis em uma solução 60/40 de fenol/tetracloroetano foi determinada pela dissolução de 0,1 g de polímero ou pélete moído em 25 mL de solução 60/40 de fenol/tetracloroetano e determinação da viscosidade da solução a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ com relação ao solvente na mesma temperatura usando um viscosímetro Ubbelohde 1B. A viscosidade intrínseca foi calculada usando a equação de Billmeyer com base na viscosidade relativa.

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

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

Determinações de cristalinidade

A determinação da cristalinidade pode ser feita por meio de qualquer uma das técnicas comuns. Entretanto, para péletes contendo múltiplos componentes em cada método, a densidade medida ou as quantidades necessárias de calor (técnica DSC) são ajustadas pela média ponderada da quantidade do composto no pélete.

Separação de componente e determinação da quantidade de componente no pélete

A quantidade de cada componente no pélete pode ser determinada por meio de muitas técnicas diferentes. Por exemplo, pode-se saber quanto do composto foi adicionado ao fabricar o pélete, pode-se separar fisicamente os componentes, ou pode-se separar os componentes pela dissolução dos componentes separados, remover o solvente e obter o peso. No caso de poliamida-PET, o ácido fórmico pode ser usado para dissolver a poliamida do cerne, deixando a bainha de PET. A quantidade de PET pode ser pesada diretamente e a quantidade de poliamida pode ser determinada pela diferença. Se o cerne de poliamida contiver outros compostos que não sejam solúveis em ácido fórmico, a solução pode ser filtrada e a poliamida precipitada a partir do ácido fórmico pela adição de água. A amostra é então secada e a quantidade de poliamida pode ser determinada pela pesagem direta. Em qualquer caso, pequenas quantidades de aditivos ou de outros materiais diferentes de poliamida e PET não

afetarão o valor absoluto da cristalinidade de forma significativa.

- 5 Uma vez separado do pélete, podem ser determinados a cristalinidade individual ou a viscosidade intrínseca do componente. O presente invento é ilustrado pelos exemplos seguintes que são meramente para fins ilustrativos e não devem ser considerados como limitantes do escopo do presente invento ou da maneira que ele pode ser realizado. A menos que seja especificamente indicado de outra forma, as partes e percentagens são dadas em peso.

Reivindicações

1. "Pélete de resina", compreendendo um componente sensível a oxigênio, um componente inerte a oxigênio e um promotor de reação, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio está presente numa primeira zona compartimentalizada e o componente inerte a oxigênio está presente numa segunda zona compartimentalizada, e a primeira zona compartimentalizada e a segunda zona compartimentalizada estão configuradas numa configuração lado-a-lado pela qual nenhuma zona envolve a outra zona em nenhum plano do pélete.

2. "Pélete", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o componente inerte a oxigênio compreende poli(tereftalato de etileno) ou um copolímero de poli(tereftalato de etileno).

3. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

4. "Pélete", de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

5. "Pélete", de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre o grupo que consiste de cobalto, ferro, manganês e níquel.

6. "Pélete", de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

7. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende um composto orgânico oxidável.

8. "Pélete", de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

9. "Pélete", de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

10. "Pélete", de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre o grupo que consiste de cobalto, ferro, manganês e níquel.

11. "Pélete", de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

12. "Pélete", de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato que o composto sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de

polipropileno e compostos aromáticos com substituintes metila.

13. "Pélete", de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

5 14. "Pélete", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

15. "Pélete", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre o grupo que consiste de cobalto, ferro, manganês e níquel.

10 16. "Pélete", de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

17. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno e polibutadieno funcionalizado.

18. "Pélete", de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

20 19. "Pélete", de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

20. "Pélete", de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre o grupo que consiste de cobalto, ferro, manganês e níquel.

25 21. "Pélete", de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

22. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende uma poliamida escolhida dentre o grupo que consiste de ácido amino-capróico reagido consigo mesmo, o produto da reação de um resíduo de ácido dicarboxílico escolhido dentre o grupo que consiste de ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinoldicarboxílico, ou ácido naftalenodicarboxílico, ou uma mistura destes, com um resíduo de uma diamina escolhido dentre o grupo que consiste de m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

35 23. "Pélete", de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

24. "Pélete", de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de

transição e/ou de um óxido de metal de transição.

25. "Pélete", de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre o grupo que consiste de cobalto, ferro, manganês e níquel.

26. "Pélete", de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

27. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende nylon MXD-6, nylon 6, nylon 66 ou suas misturas.

28. "Pélete", de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

29. "Pélete", de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

30. "Pélete", de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é escolhido dentre o grupo que consiste de cobalto, ferro, manganês e níquel.

31. "Pélete", de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

32. "Pélete", de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio é o produto de reação de segmentos predominantemente policondensados compreendidos por um ou mais ftalatos escolhidos dentre o grupo que consiste de tereftalato, ortoftalato e isoftalato, em que dito policondensado compreende adicionalmente um ou mais glicóis escolhidos dentre o grupo que consiste de alfa-hidro-ômega-hidroxipoli(oxitetrametileno), 1,4-butanodiol, poli(etilenoglicol) e etilenoglicol e poliamidas com uma quantidade menor de segmentos de porções sensíveis a oxigênio escolhidas dentre o grupo que consiste de polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos com substituintes metila.

33. "Pélete", de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato que o promotor de reação é um metal de transição.

34. "Pélete", de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição está na forma de um sal de metal de transição e/ou de um óxido de metal de transição.

35. "Pélete", de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato que o metal de transição é cobalto.

36. "Processo para tratar termicamente um pélete de resina", **caracterizado** pelo fato de compreender aquecer o pélete de resina de acordo

com a reivindicação 1 até uma temperatura que esteja dentro da faixa de 40°C até uma temperatura que esteja pelo menos 1°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

37. "Processo", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura que esteja dentro da faixa de 70°C até uma temperatura que esteja pelo menos 5°C abaixo da temperatura em que o pélete se torna líquido.

38. "Processo", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro ou do segundo componentes em pelo menos 5%.

39. "Processo", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente inerte a oxigênio é uma primeira resina termoplástica e o componente sensível a oxigênio é uma segunda resina termoplástica e o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para que o aumento na cristalinidade do primeiro componente somado ao aumento da cristalinidade do componente inerte a oxigênio seja de pelo menos 5%.

40. "Processo", de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina tem umidade antes do processamento térmico, e o pélete de resina é processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos metade da umidade presente antes do processamento térmico.

41. "Processo", de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma das resinas termoplásticas tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e o pélete de resina é termicamente tratado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. da resina termoplástica com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

42. "Processo", de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato que a primeira resina termoplástica é um poliéster escolhido dentre o grupo que consiste de poli(tereftalato de etileno) e copoli(tereftalato de etileno) cristalizável.

43. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura entre 70°C e uma temperatura que é 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

44. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina é termicamente processado na faixa de

temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro componente ou do segundo componente em pelo menos 5%.

45. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende um resíduo escolhido dentre o grupo que consiste de uma unidade de repetição de ácido aminocapróico e a unidade de repetição de A-D, em que A é o resíduo de um ácido dicarboxílico compreendendo ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol-dicarboxílico ou ácido naftaleno-dicarboxílico, ou uma mistura destes, e D é um resíduo de uma diamina, compreendendo m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etilenodiamina ou 1,4-ciclohexanodimetilamina, ou uma mistura destes.

46. "Processo", de acordo com a reivindicação 45, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura entre 70°C e uma temperatura que seja 5°C menos que o ponto de fusão cristalina do poliéster.

47. "Processo", de acordo com a reivindicação 45, **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro componente ou do segundo componente em pelo menos 5%.

48. "Processo", de acordo com a reivindicação 45, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina tem umidade antes do processamento térmico, e o pélete de resina é processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos metade da umidade presente antes do processamento térmico.

49. "Processo", de acordo com a reivindicação 45, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma das primeira ou segunda resinas termoplásticas tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e o pélete de resina é termicamente tratado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. da resina termoplástica com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

50. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende nylon MXD-6, nylon 6, nylon 66, ou suas misturas.

51. "Processo", de acordo com a reivindicação 50, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura entre 70°C e uma temperatura que é 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

52. "Processo", de acordo com a reivindicação 50,

caracterizado pelo fato que o pélete de resina é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro ou do segundo componentes em pelo menos 5%.

53. "Processo", de acordo com a reivindicação 50,
5 **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para que o aumento na cristalinidade do primeiro componente somado ao aumento da cristalinidade do componente inerte a oxigênio seja de pelo menos 5%.

54. "Processo", de acordo com a reivindicação 50,
10 **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina tem umidade antes do processamento térmico, e o pélete de resina é processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos metade da umidade presente antes do processamento térmico.

55. "Processo", de acordo com a reivindicação 50,
15 **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma das resinas termoplásticas tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e o pélete de resina é termicamente tratado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. da resina termoplástica com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

20 56. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio compreende pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligômeros não hidrogenados de polibutadieno, oligômeros de óxido de polipropileno e compostos aromáticos com substituintes metila.

25 57. "Processo", de acordo com a reivindicação 56, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura entre 70°C e uma temperatura que é 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

58. "Processo", de acordo com a reivindicação 56,
30 **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro ou do segundo componentes em pelo menos 5%.

59. "Processo", de acordo com a reivindicação 56,
35 **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para que o aumento na cristalinidade do primeiro componente somado ao aumento da cristalinidade do componente inerte a oxigênio seja de pelo menos 5%.

60. "Processo", de acordo com a reivindicação 56,

caracterizado pelo fato que o pélete de resina tem umidade antes do processamento térmico, e o pélete de resina é processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos metade da umidade presente antes do processamento térmico.

61. "Processo", de acordo com a reivindicação 56, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma das resinas termoplásticas tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e o pélete de resina é termicamente tratado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. da resina termoplástica com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

62. "Processo", de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato que o componente sensível a oxigênio contém pelo menos um composto escolhido dentre o grupo que consiste de polibutadieno e polibutadieno funcionalizado.

63. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o tratamento térmico compreende expor o pélete a uma temperatura entre 70°C e uma temperatura que é 5°C menos que o ponto de fusão cristalino do poliéster.

64. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina é processado termicamente na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a cristalinidade do primeiro ou do segundo componentes em pelo menos 5%.

65. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o pélete é termicamente processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para que o aumento na cristalinidade do primeiro componente somado ao aumento da cristalinidade do componente inerte a oxigênio seja de pelo menos 5%.

66. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que o pélete de resina tem umidade antes do processamento térmico, e o pélete de resina é processado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para remover pelo menos metade da umidade presente antes do processamento térmico.

67. "Processo", de acordo com a reivindicação 42, **caracterizado** pelo fato que pelo menos uma das resinas termoplásticas tem uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico e o pélete de resina é termicamente tratado na faixa de temperatura por um tempo suficiente para aumentar a I.V. da resina termoplástica com uma I.V. de pelo menos 0,2 dL/g antes do tratamento térmico em pelo menos 0,1 dL/g.

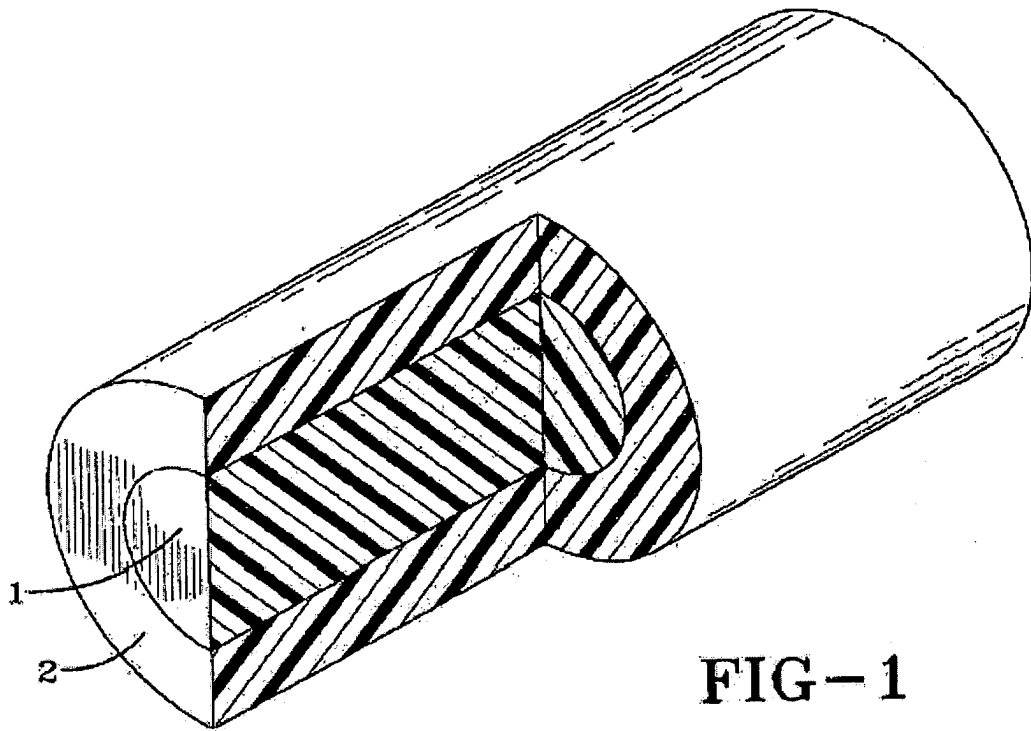


FIG-1

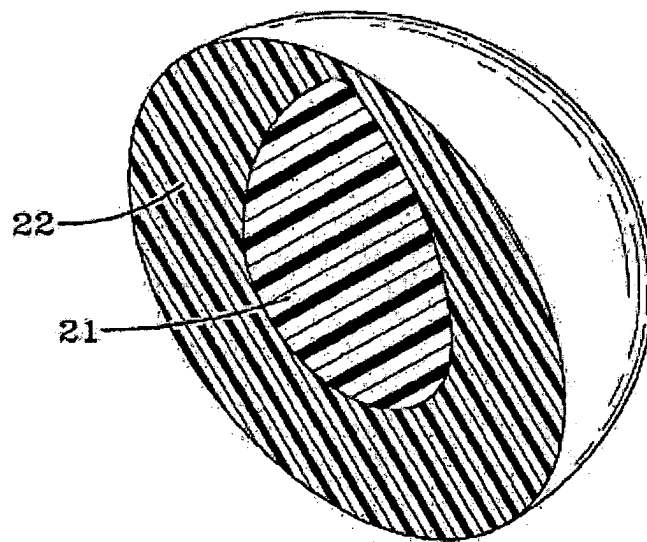


FIG-2

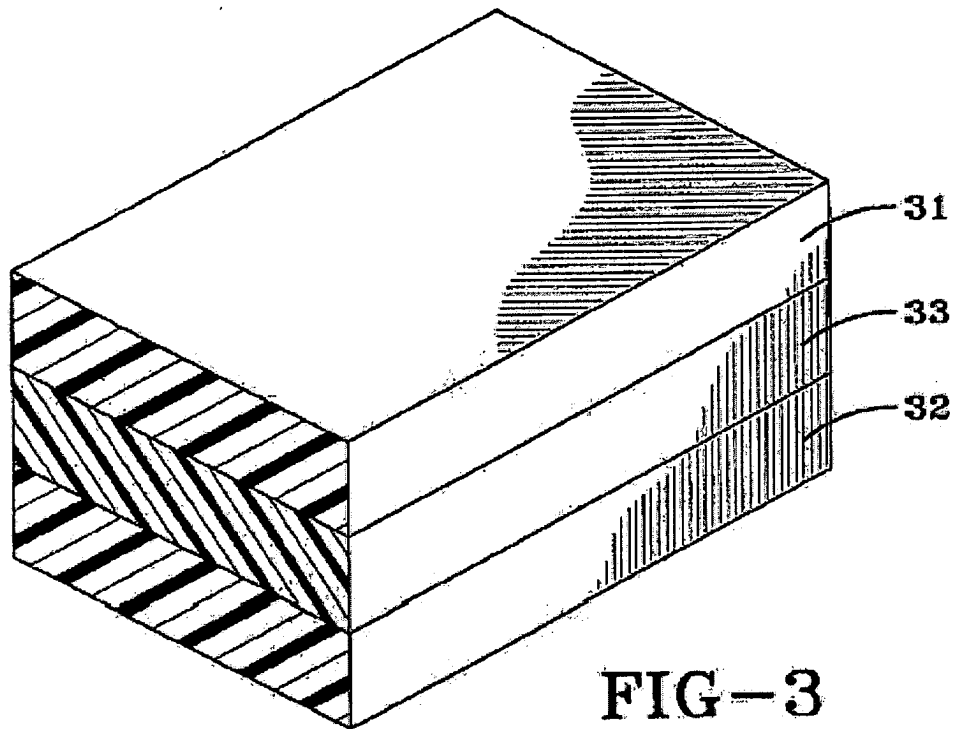


FIG-3

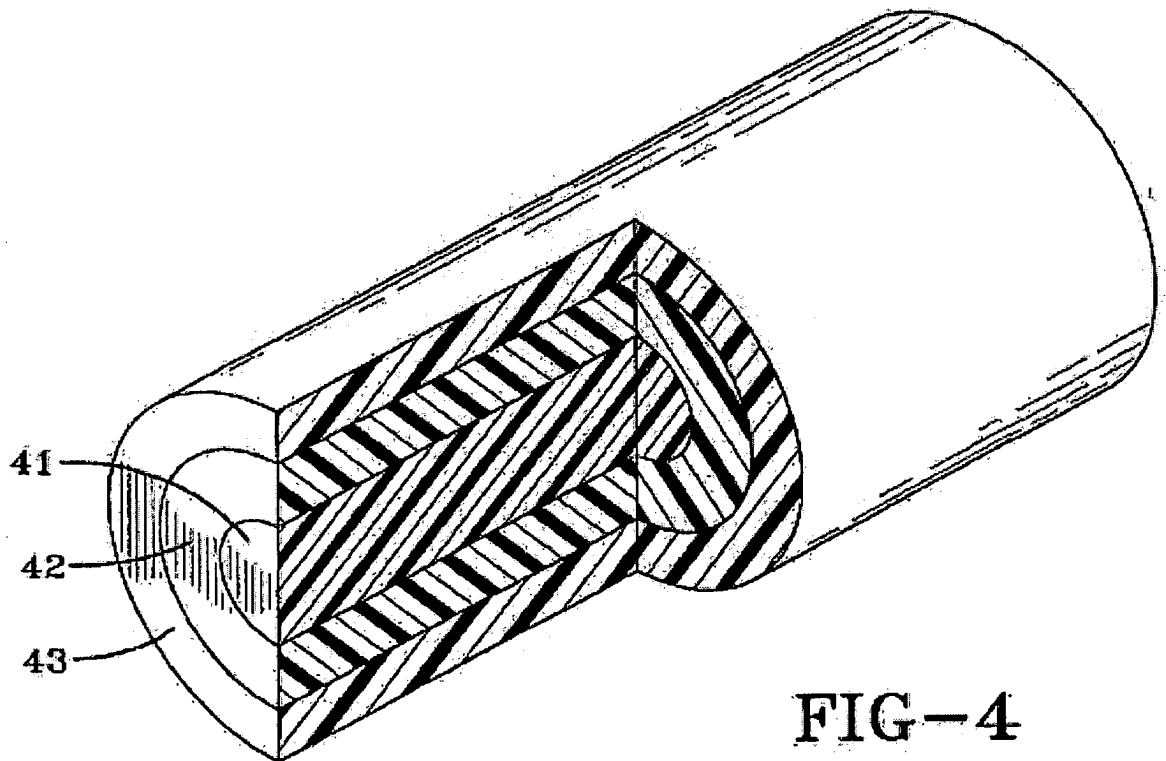
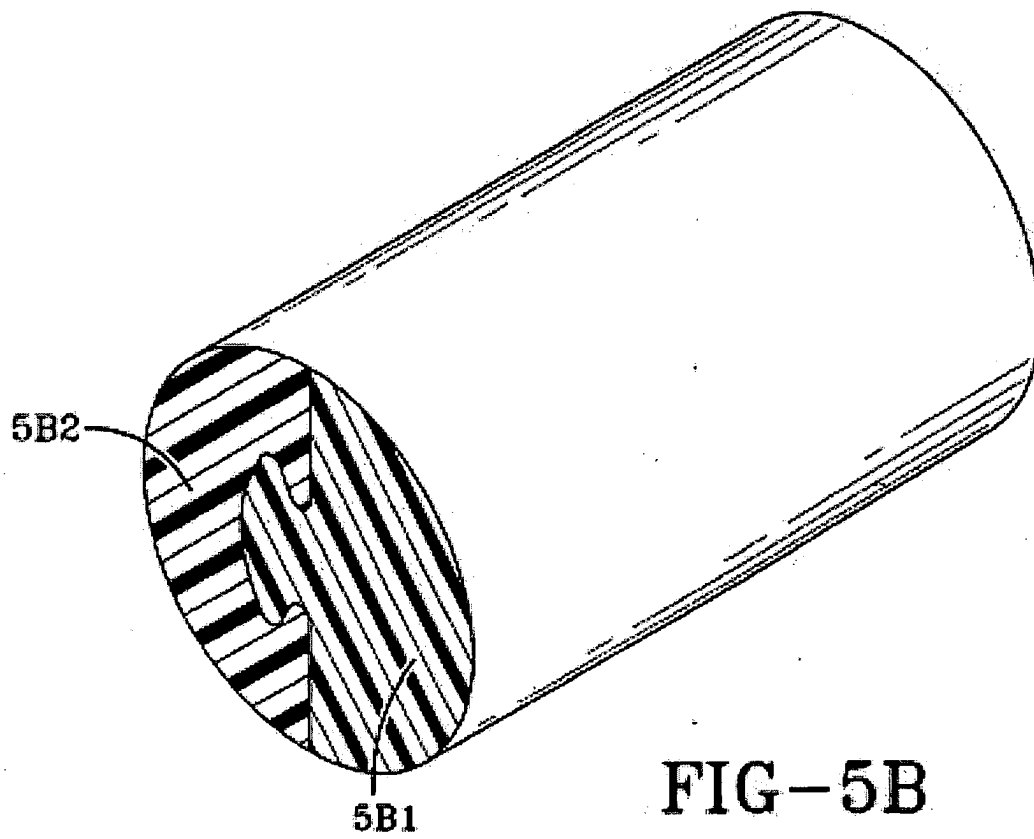
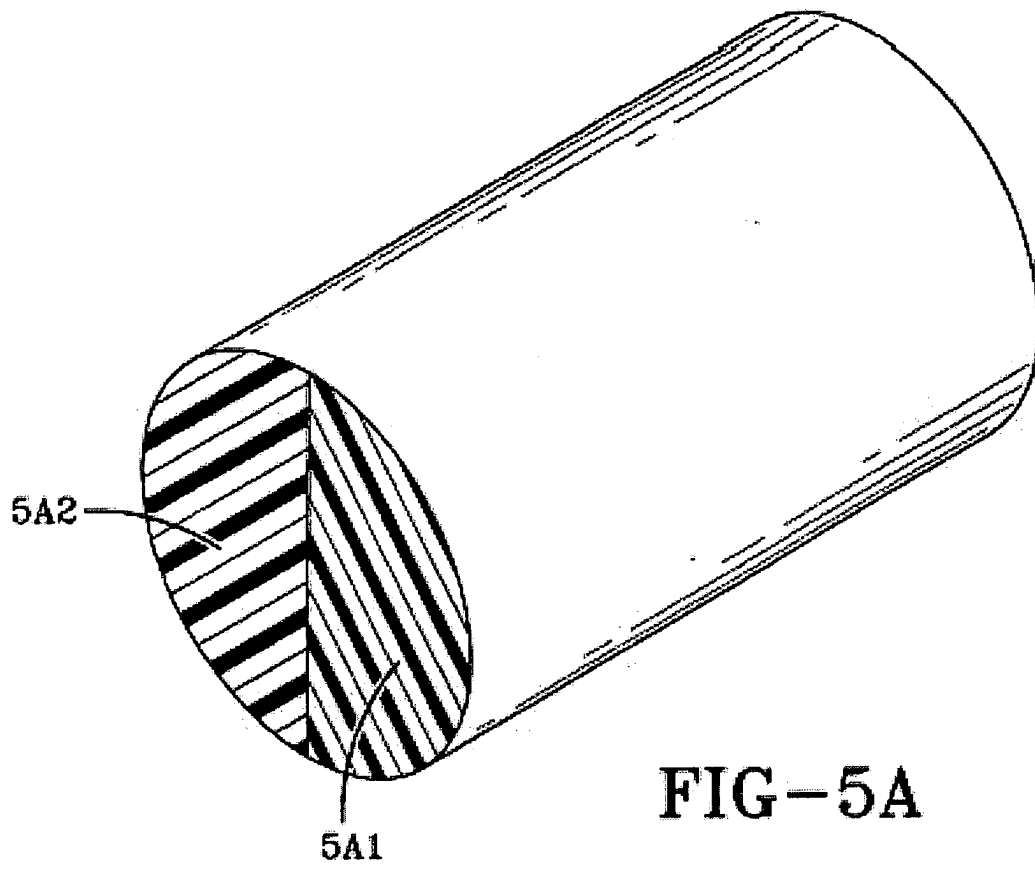


FIG-4



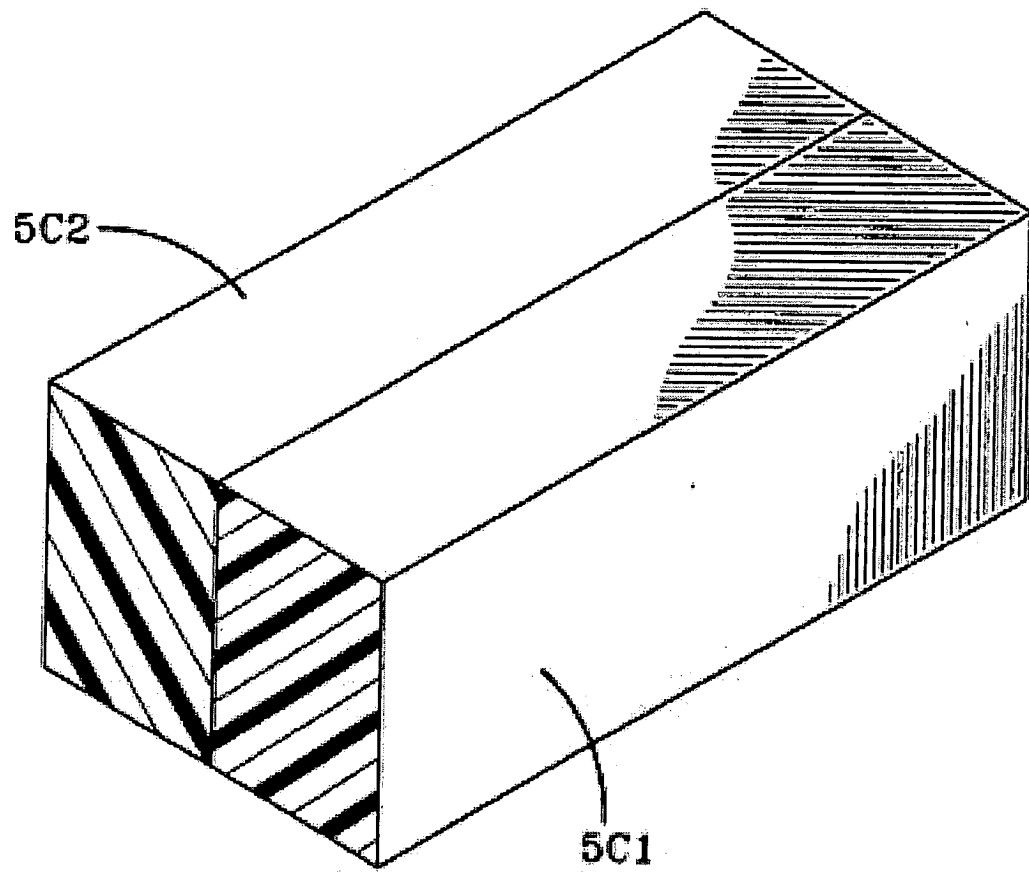


FIG-5C

Resumo

Péletes compartimentalizados de resina para recuperação de oxigênio. Um dispositivo para gerar um campo magnético pulsado, especialmente numa unidade portátil para aplicações médias. O dispositivo compreende um indutor situado entre um primeiro e um segundo terminais de carga, meios para aplicar uma voltagem DC em dito primeiro terminal, e meios para causar pelo menos parte de dita voltagem DC a ser aplicada através de ditos primeiro e segundo terminais de uma maneira pulsada.