

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

(21) **PI0710634-3 A2**

(22) Data de Depósito: 20/04/2007
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*
B29D 22/00 2006.01
B29C 39/02 2006.01

(54) Título: **RESINAS DE EMBALAGEM DE CO-POLIÉSTER PREPARADAS SEM POLIMERIZAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO, UM MÉTODO PARA O PRECESSAMENTO DE RESINAS DE CO-POLIÉSTER COM MUDANÇA DE VISCOSIDADE REDUZIDA, E RECIPIENTES E OUTROS ARTIGOS PREPARADOS PELO PROCESSO**

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2006 US 11/407,990

(73) Titular(es): Dak Americas

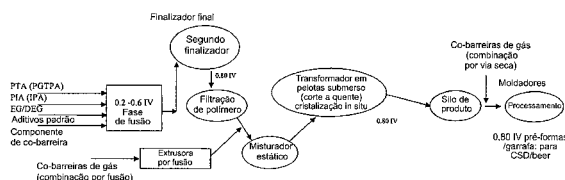
(72) Inventor(es): Helen J. Codd, Kevin Richard Harrison, Peter S. Kezios

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007067098 de 20/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/124428 de 01/11/2007

(57) Resumo: RESINAS DE EMBALAGEM DE CO-POLIÉSTER PREPARADAS SEM POLIMERIZAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO, UM MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE RESINAS DE CO-POLIÉSTER COM MUDANÇA DE VISCOSIDADE REDUZIDA, E RECIPIENTES E OUTROS ARTIGOS PREPARADOS PELO PROCESSO. A presente invenção refere-se a um método de processamento de uma composição de poliéster sem mudar a viscosidade intrínseca do polímero de poliéster por mais do que 0,025 dL/g tal como moldagem por injeção de uma resina de PET para formar uma pré-forma de garrafa e moldagem por sopro de um recipiente a partir da pré-forma de garrafa.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**RESINAS DE EMBALAGEM DE CO-POLIÉSTER PREPARADAS SEM POLIMERIZAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO, UM MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE RESINAS DE CO-POLIÉSTER COM MUDANÇA DE VISCOSIDADE REDUZIDA, E RECIPIENTES E OUTROS ARTIGOS PREPARADOS PELO**"

Antecedentes da Invenção

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um método para o processamento de uma resina de poliéster que inclui a fusão e solidificação subsequente da resina de poliéster para formar um artigo modelado sem diminuir viscosidade intrínseca da resina de poliéster por mais do que 0,025 dL/g. A invenção ulteriormente refere-se a artigos moldados preparados pelo método e às resinas de poliéster capazes de sofrer o processamento sem uma diminuição na viscosidade intrínseca de mais do que 0,025 dL/g.

Descrição Detalhada da Técnica Relacionada

Resinas de poliéster incluindo resinas tais como poli(etileno tereftalato) (PET), poli(butileno tereftalato) (PBT), poli(etileno naftalato) (PEN), poli(trimetileno tereftalato) (PTT), e poli(trimetileno naftalato) (PTN), são convencionalmente usadas como resinas na fabricação de recipientes tais como garrafas de bebida. Propriedades tais como flexibilidade, boa resistência a impacto, e transparência, juntamente com boa processabilidade de fusão, permitem que resinas de poliéster sejam amplamente usadas para essa aplicação. O termo resina como ele é usado aqui inclui todos os materiais acima mencionados.

Os materiais de alimentação de partida para resinas de poliéster são derivados de petróleo tal como etileno, que é obtido a partir de petróleo ou gás natural, e para-xileno, que é tipicamente obtido a partir de petróleo.

Resinas de poliéster são em geral produzidas por uma reação de esterificação/policondensação combinada entre unidades de monômero de um diol (por exemplo, etileno glicol (EG)) e um ácido dicarboxílico (por exemplo, ácido tereftálico (TPA)). Os termos ácido carboxílico e/ou ácido

dicarboxílico, como usados aqui, incluem derivados de éster do ácido carboxílico e ácidos dicarboxílicos. Ésteres de ácidos carboxílicos e ácidos dicarboxílicos podem conter um ou mais grupos C1-C6 alquila (por exemplo, metila, etila, propila, iso-propila, butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila e suas misturas) na unidade de éster, por exemplo, dimetil tereftalato (DMT).

Nos processos de esterificação/policondensação convencionais, poliéster pode ser formado, por exemplo, em primeiro lugar produção de um pré-polímero de baixo peso molecular e de baixa viscosidade intrínseca (IV) (por exemplo, uma mistura de oligômeros), por exemplo, por reação de um diol e um ácido dicarboxílico em uma reação de fase de fusão. A formação dos oligômeros podem ser realizadas por reação de uma pasta de unidades de monômero de ácido dicarboxílico e diol em um reator de esterificação. EG pode ser perdido por evaporação durante a reação de esterificação que pode ser realizada a altas temperaturas. Portanto, a pasta de diol e ácido dicarboxílico podem conter um excesso de EG, por exemplo, o diol e ácido dicarboxílico podem estar presentes em uma razão molar de desde cerca de 1,2 a cerca de 2,5 com base no glicol total para diácido total. Outras pré-policondensação e policondensação dos oligômeros podem ser realizadas para prover uma mistura de resina tendo uma IV de desde 0,50 a 0,65. Tais misturas de resina são adequadas em várias aplicações tais como fibras/filamentos, lascas de fibra, ou precursores de resina da garrafa. Lascas de base clara amorfas tendo uma IV de desde 0,50 a 0,65 podem ser submetidas a polimerização de estado sólido (SSP) para aumentar o peso molecular (por exemplo, para uma IV de desde 0,74 a 0,76 para as aplicações de garrafa de água, de 0,83 a 0,85 para garrafas de Refrigerante/cerveja, etc.). A unidade de processo de polimerização de estado sólido (SSP) pode resultar na resina que sofre cristalização que forma péletes opacos.

Um processo de policondensação de fase de fusão de poliéster usualmente consiste em três etapas de reação: (i) esterificação para formar oligômeros de baixo peso molecular, (ii) pré-polimerização dos oligômeros para formar um pré-polímero, e (iii) policondensação para formar um polímero com um peso molecular intermediário ou viscosidade intrínseca (por e-

xemplo, uma viscosidade intrínseca alvo de desde 0,50 a 0,65).

As três etapas de reações (i), (ii), e (iii) acima, podem ser realizadas para alcançar a viscosidade intrínseca alvo em de 2 a 6 reatores usando-se tecnologia de processo de fase de fusão existente. Em geral, a esterificação é conduzida em um ou dois recipientes para formar uma mistura de oligômeros de baixo peso molecular com um baixo grau de polimerização (por exemplo, cerca de até 7 pares de unidade de monômero reagidos). Os oligômeros são então bombeados para um ou dois recipientes de pré-polimerização onde temperaturas mais altas e pressões mais baixas auxiliam na remoção de água e EG. O grau de polimerização então aumenta para um nível de 15 a 20 unidades de repetição. As temperaturas são ulteriormente aumentadas e as pressões são ulteriormente reduzidas no final um ou dois recipientes para formar um polímero pronto para ser cortado em péletes, por exemplo, ou para ser fiados diretamente para dar fibras ou filamentos.

Recipientes de esterificação e de pré-polimerização podem ser agitados. Recipientes de policondensação (por exemplo, finalizadores, reatores de película esfregada etc.) podem ter agitadores projetados para gerar películas muito finas. Temperaturas e tempos de retenção são otimizadas para cada conjunto de recipientes para minimizar a degradação e outras reações colaterais. Alguns subprodutos que podem ser gerados pela reação de fase de fusão de poliéster incluem dietileno glicol (DEG), acetaldeído, água, oligômeros cíclicos, grupos finais de carboxila, grupos finais de vinila, e grupos finais de anidrido.

Tanto tempo quanto temperatura são duas variáveis que são preferivelmente controlados durante uma reação de esterificação/policondensação. Com temperaturas de reação mais altas, o tempo de reação total é significativamente reduzida e menos tempo de residência e/ou menos reatores são necessários.

Alternativamente a tal método de produção contínuo, poliésteres podem ser preparados usando-se um método por batelada. Em um método por batelada as unidades de ácido carboxílico e o diol são misturados entre

si em um único reator. Em alguns casos mais do que um reator (por exemplo, recipiente de reação) pode ser usado se necessário. A mistura de diol/ácido dicarboxílico é aquecida para levar as unidades de monômero a sofrer uma reação de condensação. Os subprodutos da reação de condensação
5 podem conter água ou um álcool. Por condução da reação sob pressão reduzida ou por submissão da mistura de reação a pressão reduzida durante os estágios finais da reação, subprodutos voláteis da reação podem ser removidos assim acionando a reação até a conclusão.

Certas propriedades físicas e químicas de materiais poliméricos
10 são negativamente afetadas por longa exposição a temperatura elevada, especialmente se a exposição está em uma atmosfera contendo oxigênio ou a temperaturas acima, por exemplo, de 250°C. Métodos convencionais para a preparação de resinas de poliéster tal como PET podem sofrer de desvantagens associadas à necessidade de realizar uma polimerização de estado
15 sólido (SSP) que submete a resina a uma história de longo aquecimento e/ou pode exigir alto gasto de capital.

A produção de uma resina de poliéster tal como PET pode ser realizada diretamente de uma fase de fusão das unidades de monômero sem qualquer polimerização de estado sólido final. Por exemplo, um processo por batelada pode ser realizado a uma temperatura suficiente, por um
20 tempo suficiente e a uma pressão suficiente para acionar a policondensação de reação até a conclusão assim evitando a necessidade de qualquer finalizador subsequente (por exemplo, reação final).

Policondensação de estado sólido é uma etapa importante em
25 alguns processos convencionais usados para fabricar resinas de poliéster de alto peso molecular para aplicações de garrafa, bandeja de alimentação, e cordão de pneu. Os péletes amorfos claros (de 0,50 a 0,65 IV) produzidas por processos de policondensação de reação fundidos convencionais podem ser ulteriormente polimerizados no estado sólido a uma temperatura substancialmente mais alta do que a temperatura de transição vítrea da resina
30 mas abaixo do ponto de fusão cristalina da resina. A polimerização de estado sólido é realizada em uma corrente de um gás inerte (usualmente nitro-

gênio sob operação contínua) ou a vácuo (usualmente em uma secadora a vácuo rotativa por batelada). A uma temperatura de SSP apropriada, os grupos finais funcionais das cadeias de polímero (por exemplo, PET) são suficientemente móveis e reagem entre si para ulteriormente aumentar o peso molecular.

Um processo convencional para a produção de resinas de poliéster para as aplicações de recipiente incluindo policondensação de fase de fusão e polimerização de estado sólido é mostrado esquematicamente na figura 1 em que os componentes de monômero de uma resina de poliéster tal como PET são misturados em um reator de esterificação/policondensação de fase de fusão. A reação é realizada para prover uma resina fundida tendo uma viscosidade intrínseca (IV) de desde 0,5 a 0,65. O produto fundido obtido pela esterificação/policondensação fase de fusão é então submetido a uma filtração de polímero. Opcionalmente uma resina de co-barreira pode ser adicionada ao polímero fundido, filtrado por extrusão da resina de co-barreira e adição do extrudado à resina fundida, filtrada obtida a partir da esterificação/policondensação de fase de fusão. As correntes mistas, ou a corrente de poliéster obtidas a partir de filtração de polímero podem então ser bombeadas para dentro de um misturador. Um misturador estático pode ser usado para assegurar que a resina de poliéster e qualquer resina de co-barreira sai suficientemente misturadas.

A esterificação/policondensação de fase de fusão é tipicamente realizada em uma pluralidade de reatores. Portanto, os monômeros podem ser adicionados a um primeiro reator de esterificação para formar um material de baixa IV. Como os oligômeros passam através dos reatores restantes, a IV é subsequente e elevada como a policondensação de reação prossegue sequencialmente através de uma série de reatores. O material em forma fundida que é bombeado do misturador estático é submetido a solidificação e transformação em péletes. O material fundido pode ser solidificado por passagem de fios ou filamentos do material formado por bombeamento do material através de, por exemplo, uma matriz com uma série de orifícios. Como a resina fundida de poliéster é passada através de um orifí-

cio, um fio contínuo é formado. Por passagem dos fios através de água, os fios são imediatamente resfriados para formar um sólido. Corte subsequente dos fios provê péletes ou lascas que, em um processo convencional, são então transferidos para um estágio de polimerização de estado sólido (isto é, SSP).

Em processos convencionais para a preparação de resinas de poliéster e ainda em alguns processos que evitam o uso de uma polimerização de estado sólido depois que a polimerização está completa, a resina polimerizada fundida pode ser bombeada através de uma matriz para formar múltiplos fios. A resina fundida que sai da matriz é rapidamente resfriada bruscamente em água para endurecer a resina. Como um resultado do resfriamento rápido (por exemplo, resfriamento brusco com água) o poliéster fundido não tem tempo para cristalizar e é solidificado em um estado amorfo. Fios de poliéster solidificados, ou péletes derivados de fios de corte, são claros, transparentes e em um estado amorfo.

O SSP pode conter vários reatores individuais e/ou estações de processamento. Por exemplo, o SSP pode conter uma etapa de pré-cristalização em que as lascas e/ou os péletes são transformados de uma fase amorfa em uma fase cristalina. O uso de uma resina de poliéster de fase cristalina é importante nas etapas tardias do SSP uma vez que o uso de lascas de poliéster amorfas pode resultar em acúmulo dos péletes uma vez que uma resina de poliéster de estado amorfo pode não ser suficientemente resistente a aderência entre péletes e/ou lascas. O processo de SSP ulteriormente inclui um cristalizador (por exemplo, etapa de cristalização), um preaquecedor, um resfriador, e um reator de SSP.

Alguns processos de fabricação não incluem um SSP. Processamento de uma resina de poliéster diretamente a partir de uma fase de fusão condensação para se obter pré-forma para as aplicações de moldagem por sopro é descrito na patente U.S. no. 5.968.429 (incorporada aqui por referência em sua totalidade). A polimerização é realizada sem uma solidificação intermediária da fase de fusão e permite a produção contínua de artigos de poliéster moldados (por exemplo, pré-formas), a partir de uma reação

de fase de fusão contínua dos monômeros de partida.

Depois da pré-cristalização, as lascas e/ou os péletes podem ser submetidas a uma cristalização final. A cristalização final podem conter, por exemplo, aquecimento adequado das lascas (péletes, pastilhas, grânulos, partículas redondas, etc.) a temperaturas apropriadas. Uma vez que a resina de poliéster está em um estado cristalino, os péletes e/ou lascas são preaquecidas e estão prontas para transferir para o topo de um reator de SSP de contra fluxo (paralelo ao preaquecedor) via um sistema pneumático (por exemplo, tecnologia de Buhler). Se um cristalizador intitulado for empilhado acima do reator de SSP, as lascas quentes/cristalizadas então entram no reator de SSP pelo parafuso de rotação do cristalizador (por exemplo, tecnologia de Sinco). O reator de SSP pode ser considerado como um leito de movimento de lascas que se movem sob a influência de gravidade. As lascas têm uma baixa velocidade de fluxo descendente de desde 30 a 60 mm/minuto e o nitrogênio tem uma alta velocidade de fluxo ascendente de cerca de 18 m/minuto. Uma razão de fluxo de massa típica de nitrogênio para PET está na faixa de 0,4-0,6. Em um reator de fluxo de gravidade, os péletes e/ou as lascas são submetidas a temperaturas elevadas por período de até 15 horas. O aquecimento e varredura com nitrogênio através do reator de fluxo de gravidade acionará a policondensação de reação e resultará em comprimentos de cadeia mais longas e, concorrentemente, uma IV mais altas das resinas.

Depois da passagem através do reator de fluxo de gravidade, péletes e/ou lascas de uma ampla faixa de IV pode ser formado, por exemplo, tendo uma IV média de cerca de 0,84 dL/g, por exemplo, para Refrigerante/cerveja. Os péletes e/ou lascas têm uma característica opaca devido a sua cristalinidade. O material cristalino é transferido para um silo de produto para a armazenagem e/ou a embalagem. O produto acabado em um estado cristalino e tendo uma IV de cerca de 0,84 dL/g, por exemplo, para Refrigerante/cerveja, pode ser ulteriormente misturado com outras resinas de co-barreira (pós, grânulos, péletes, pastilhas, etc.) por moldadores ou processadores os quais adquiriam as resinas de poliéster para a fabricação, por

exemplo, garrafas e/ou recipientes.

Assim, em um processo convencional, um processo de policondensação de fase de fusão pode ser usado para tonar péletes amorfos claro (tipicamente, 0,5-0,65 IV) como precursores para resinas de garrafa. Os péletes amorfos são primeiramente pré-cristalizados, cristalizados, e/ou preaquecidos, então são submetidas a SSP em reator de fluxo de gravidade (por exemplo, um reator que não é agitado). Depois da cristalização, os péletes de resina se tornam opacos e não aderem entre si se a temperatura de SSP for pelo menos 10°C abaixo do início da temperatura de fusão dos péletes de resina. Em um processo por fusão de alta IV direto, apenas o processo por fusão (no SSP) é usado para formar uma variedade de resinas de garrafa (por exemplo, 0,72-0,78 IV para água garrafas, 0,83 – 0,87 IV para Refrigerante/cerveja garrafas) como desejado. Em uma processo de fusão de alta IV direto, um finalizador (por exemplo, um evaporador de película fina ou esfregada) pode ser usado para eficazmente e rapidamente remover os subprodutos de reação tais como EG (principal), água, acetaldeído, e assim por diante. Remoção imediata de EG/água sob altas temperaturas aciona um equilíbrio de policondensação de reação em relação à lateral de polímero.

PET ou outras resinas de poliéster são conhecidas como tendo comportamento higroscópico (por exemplo, absorvem água da atmosfera), assim péletes obtidos por corte de fios bruscamente resfriados com água contêm quantidades significativas de água. Convencionalmente, os péletes podem ser secos por passagem de ar seco sobre os péletes ou por aquecimento. Aquecimento por um período prolongado a uma temperatura elevada pode levar a problemas uma vez que poliéster amorfo (por exemplo, péletes de PET) pode ter uma tendência a aderir entre si.

Nos processos de moldagem de pré-forma, os péletes e/ou as lascas são tipicamente secos antes da moldagem. Depois da secagem adequada, os péletes e/ou lascas podem ter um teor de água de não mais do que 50 ppm. As lascas e/ou os péletes são então processados, por exemplo, na forma de pré-formas, por moldagem por injeção. Uma vez que água residual está presente na resina durante o processo de moldagem por injeção

que é realizado a temperaturas elevadas (por exemplo, temperaturas acima de 200°C), a IV da resina pode ser reduzida, por exemplo por degradação hidrolítica. As lascas de partida pode ser cerca de 0,84 de IV. A IV em pré-formas moldadas por injeção subsequentes formadas a partir da resina de partida pode ser cerca de 0,80 de IV. Assim, uma redução de 5% aproximada em IV de cerca de 0,04 dL/g pode ocorrer ao ir das lascas e/ou dos péletes para a pré-forma preparada por moldagem por injeção quando as lascas e/ou os péletes foram adequadamente secos e contêm a maior parte de cerca de 50 ppm de água. Material de poliéster contendo uma quantidade maior de água pode sofrer degradação térmica e degradação hidrolítica. Água em excesso na resina pode levar a uma redução substancial em IV de 30% ou mais.

A fim de levar em conta a perda (por exemplo, redução) na IV que ocorre durante o processamento da resina tendo uma IV mais alta do que a IV desejada para o produto final deve ser fabricada. Tipicamente, a diferença na IV na resina antes da formação de uma pré-forma e a IV da resina depois da formação da pré-forma é cerca de 0,03-0,05 de IV dL/g. Assim, a fim de produzir um artigo moldado tendo uma IV alvo de 0,80, a resina de base deve ser primeiramente fabricada para dar uma IV de 0,83-0,85. Uma vez que uma IV mais alta é necessária, tempos de polimerização mais longos são necessários durante a produção da resina de base. Tempos de polimerização mais longos resultam em uma redução de capacidade de quantidade produzida.

O mecanismo particular pelo qual a resina se torna reduzida em IV durante o processamento não é conhecido, mas é em geral entendido como sendo atribuível a um ou mais processos de degradação incluindo radical livre, induzido por cisalhamento, hidrolítico, oxidativo ou térmico. Degradação da resina pode ser realizada pela formação de produtos colaterais tal como acetaldeído.

A redução em IV observada para algumas resinas de poliéster ocorre quando a resina de base é processada. O processamento normalmente inclui uma etapa em que a resina é fundida e/ou é submetida a alto

cisalhamento. Tal processamento pode incluir moldagem por injeção ou outro processamento pelo que a resina de base é fundida ou é transformada para um estado de fluido de um estado sólido então é resfriada para formar um sólido.

5 Métodos de processamento de resinas de poliéster que não resultam em uma diminuição na IV da resina de poliéster seria desejável uma vez que o produtor da resina de poliéster pode alcançar quantidade produzida maior e, portanto, produtividade. Concorrentemente, o processador de resina (por exemplo, moldador por injeção) pode realizar produtividade maior
10 a partir do processamento aperfeiçoado de tempos de ciclo, tais como ciclos de moldagem por injeção, uma vez que a resina com IV de partida mais baixa pode exigir menos energia para a fusão e pode mais rapidamente encher moldes e/ou ser transformada no estado líquido com menos tensão de cisalhamento em relação à tensão de cisalhamento que uma resina de IV mais
15 alta pode ser exposta a durante processamento. Processamento de podem conter outros tipos de processos com ou sem fundir desse modo a resina de poliéster é transformada em uma forma diferente incluindo, por exemplo, moldagem por compressão, moldagem por sopro por estiramento, termoformação, e moldagem por injeção por reação.

20 Convencionalmente, uma pré-forma de resina é transformada para uma garrafa ou um recipiente por moldagem por sopro. A moldagem por sopro é realizada a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do poliéster, por exemplo, de 90-110°C que é substancialmente mais baixa do que as temperaturas de moldagem por injeção às quais os péletes
25 e/ou as lascas são expostos durante moldagem por injeção para formar a pré-forma. Preaquecimento de uma pré-forma é freqüentemente realizado por aquecimento de infravermelho. Durante a moldagem por sopro a IV da resina pode não mudar substancialmente, e preferivelmente não muda sob qualquer condição.

30 Sumário da Invenção

Correspondentemente, um objetivo da invenção é prover um método para o processamento de uma resina de poliéster sem reduzir a IV

da resina por mais do que 0,025 dL/g.

Um outro objetivo da invenção é prover um método de processamento de resina de poliéster com menos degradação do que processamento convencional.

5 Um outro objetivo da invenção é prover um método para produção de uma garrafa de refrigerante carbonatada que inclui a formação de uma pré-forma a partir de uma resina de poliéster sólida e então formação da garrafa de refrigerante carbonatada a partir da pré-forma sem reduzir a IV da resina de poliéster por mais do que 0,025 dL/g.

10 Um outro objetivo da invenção é prover um processamento de método para a formação de artigos sólidos a partir de uma resina de poliéster usando-se menos energia e tendo um tempo de ciclo mais rápido.

Um outro objetivo da invenção é prover um método para processamento de uma resina de poliéster que permite que uma quantidade aumentada de remoagem de poliéster estar presente na resina de poliéster em substancialmente afete as propriedades do artigo moldado preparado a partir do mesmo em comparação com um artigo moldado preparado a partir da resina de poliéster virgem.

15 Um outro objetivo da invenção é prover um artigo moldado que é preparado por um processo em que uma resina de poliéster é processada sem uma perda de mais do que 0,025 dL/g.

Um outro objetivo da invenção é prover uma resina de poliéster tendo resistência a barreira de gás aperfeiçoada que é produzida um processo sem polimerização de estado sólido, e que é capaz de sofrer o processamento com um grau mais baixo de redução de IV a uma quantidade mais alta de aditivo de barreira de gás.

É ainda um outro objetivo da invenção prover uma resina de poliéster que seja capaz de ser submetida a fusão e processamento de incluindo solidificação sem uma mudança significativa na viscosidade intrínseca.

30 Breve Descrição dos Desenhos

Uma apreciação mais completa da invenção e muitas das suas vantagens concomitantes serão prontamente obtidas quando a mesma se

torna melhor entendida por referência à seguinte descrição detalhada quando considerada em ligação com os desenhos anexos, em que:

Figura 1 mostra um processo para produção de resinas de poliéster incluindo policondensação de fase de fusão e polimerização de estado sólido.

Figura 2 mostra um processo para a produção de resinas de poliéster sem polimerização de estado sólido.

Figura 3 mostra um gradiente de viscosidade intrínseca de comparação de uma resina de Refrigerante/cerveja produzida com e sem polimerização de estado sólido.

Figura 4 mostra uma comparação do gradiente de IV em uma resina de garrafa de água produzida com e sem polimerização de estado sólido.

Figura 5 mostra uma pré-forma de garrafa que pode ser um artigo modelado formado em uma concretização do método da invenção.

Figura 6 mostra um artigo moldado por sopro obtido a partir de um artigo modelado obtido por uma concretização do método da invenção.

Descrição Detalhada das Concretizações Preferidas

Um aspecto da invenção é um método que inclui o processamento da resina, por exemplo, por fusão da resina, formação de um artigo modelado a partir da resina fundida, e resfriamento do artigo modelado para formar um sólido artigo modelado, sem mudar a viscosidade intrínseca (IV) da resina de poliéster por mais do que 0,025 dL/g. Processamento de inclui qualquer método pelo qual a resina de poliéster é transformada de uma forma sólida para uma forma escoável e/ou plástica. A transformação pode conter aquecimento da resina de poliéster além da temperatura de transição vítrea então a formação de um artigo sólido modelado a partir da resina de poliéster aquecida. Processamento ulteriormente inclui qualquer método pelo qual uma resina de poliéster sólida é aquecida acima de sua temperatura de transição vítrea e/ou temperatura de fusão e é subsequente e/ou con-

correntemente transformada em um artigo modelado incluindo: moldagem por injeção, moldagem por injeção por reação (RIM), moldagem por sopro

por estiramento, injection moldagem por sopro, reciclagem, moldagem por compressão, moldagem por compressão, termoformação, e tais métodos para o processamento de resinas de poliéster como descrito em "PET Packaging Technology," by David W. Brooks and Geoff Giles (2002), cujas porções descrevem os métodos de processamento para resinas de poliéster e/ou resinas de PET são incorporadas aqui por referência. Processamento preferido inclui moldagem por injeção (sopro), extrusão de película e folha, e moldagem por compressão.

O método de medição para determinar viscosidade intrínseca de solução (IV) de resinas de poliéster (por exemplo, PET) é convencionalmente conhecido. IV de solução pode ser medida a 0,50% de concentração da resina em uma solução de 60/40 (% em peso/% em peso) de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano por meio de um viscosímetro capilar de vidro. Condições para a medição de solução IV são descritas em ASTM D 4603-03 (aprovada em 10 de março de 2003 e publicada em 23 de abril, incorporada aqui por referência em sua totalidade). A IV de solução da resina de co-barreiras descrita aqui pode também ser medida com o mesmo método usado para determinar IV de solução para resinas de poliéster.

A temperatura de transição vítrea da resina de poliéster processada na invenção não é restrita e pode ser definida ou influenciada pelo grau de polimerização e/ou teor de comonômero da resina de poliéster (por exemplo, o número de unidades de monômero polimerizado que forma a cadeia de polímero) e/ou a distribuição de peso molecular de uma mistura de diferentes polímeros de grau diferente de polimerização (polidispersidade) e/ou a identidade e quantidade das unidades de co-monômero ou monômero da resina de poliéster. Preferivelmente uma resina de poliéster tendo uma distribuição de peso molecular mais estreita é usada uma vez que ela pode mostrar menos degradação e uma IV mais estável no processamento do que uma resina de poliéster tendo uma ampla distribuição de peso molecular.

A temperatura de transição vítrea (T_g) da resina é preferivelmente de 75 a 90°C, mais preferivelmente de 80 a 85°C e mais preferivelmente cerca de 82°C. A T_g das composições da resina contendo aditivos pode ter

temperaturas de transição vítrea mais altas ou mais baixas do que aquelas mencionadas acima por tanto quanto 5°C.

Em uma concretização preferida, a resina está na forma de uma partícula sólida e tem uma distribuição de IV uniforme através de todas as dimensões das partículas. Resinas convencionais na forma de partículas sólidas produzidas com polimerização de estado sólido podem ter um gradiente de viscosidade intrínseca quando na forma de uma lasca ou um pélete. Uma lasca ou um pélete tendo um gradiente de IV pode ter uma IV que varia através da dimensão do pélete e/ou da lasca. Por exemplo, um pélete particular de resina de poliéster pode ter uma IV de 0,9 quando medida no exterior de um pélete ou uma lasca e uma IV que é diferente da IV medida no interior do pélete e/ou da lasca (por exemplo, pode haver um gradiente de IV de tanto quanto 0,2-0,3 IV dL/g através da dimensão da lasca e/ou do pélete). Tal gradiente de IV normalmente não afeta a IV-média ou total da resina de poliéster quando medido no total. No entanto pode introduzir variabilidade para dentro da determinação de IV de pequenas amostras da resina de poliéster se há uma quantidade suficiente de resina de poliéster na amostra e assim a amostra não provê uma seção transversal representativa de materiais presentes nos péletes e/ou lascas de poliéster.

A existência do gradiente de IV na resina de forma sólida convencional pode ser devido à polimerização de estado sólido durante o qual as partículas de resina são aquecidas na forma sólida e etileno glicol pode ser formado e liberado (por exemplo, como a resina sofre outra condensação e alongamento de cadeia). Se o etileno glicol for diminuir para difundir para fora da resina sua presença pode diminuir a reação de alongamento de cadeia.

É pensado que durante a polimerização de estado sólido do exterior da partícula de resina é submetida a uma história de aquecimento mais longa uma vez que é a primeira porção da resina de forma sólida a ser aquecida no processo de polimerização de estado sólido. Etileno glicol formado pela polimerização é mais provável de escapar da periferia da partícula de resina (por exemplo, pélete ou lasca) devido a uma tendência a mais fa-

cilmente difundir para forma da partícula em comparação com etileno glicol presente no centro da partícula de resina.

Em contraste com resinas convencionais, a resina usada no processo da invenção não é submetida a polimerização de estado sólido e não tem ou substancialmente nenhum gradiente de IV na partícula de resina ou substancialmente menos variação de viscosidade intrínseca (por exemplo, gradiente) através da partícula de resina. A IV da resina da invenção pode, em um aspecto da invenção, variar por não mais do que 0,05, preferivelmente não mais do que 0,03, preferivelmente não mais do que 0,025, mais preferivelmente não mais do que 0,02, ainda mais preferivelmente não mais do que 0,015, mais preferivelmente não mais do que 0,01 e com mais preferência a IV será a mesma através de qualquer dimensão da partícula de resina. Figura 4 provê uma comparação da variação de IV em uma resina de grau de forma sólida convencional Refrigerante/cerveja em comparação com uma resina correspondente de acordo com a invenção (isto é, a resina que não é submetida a polimerização de estado sólido). Figura 3 mostra a IV do exterior das partículas de resina em relação à IV medida para a resina no interior da partícula de resina (por exemplo, núcleo de pélete). As medições de IV representam a IV medida a partir de amostras obtidas por moagem de partículas de resina por períodos de tempo consecutivamente mais longos. A moagem é realizada por crio-moagem com uma bacia com fenda de 1 mm, coleta de amostra a cada 5 segundos. Como uma resina de forma sólida é inicialmente submetida a moagem, apenas pequenas lascas e/ou pó são removidos para o exterior do pélete. Assim a IV medida para o pó e/ou pequenas lascas obtidos por moagem por um período curto de tempo é representativo do da resina de forma sólida. A IV é medida para esse pó e/ou lasca para prover os dados usados para preparar a Figura 3. Resultados similares são vistos para uma resina para o uso na fabricação de garrafas de água (vide Figura 4).

Figuras 3 e 4 demonstram que a resina que pode ser usada no processo da invenção tem um gradiente de IV menor em comparação com resinas convencionais.

Em uma concretização preferida da invenção, o processamento de da invenção inclui aquecimento da resina de poliéster acima de sua temperatura de fusão. Além disso preferivelmente, a resina de poliéster é aquecida para o ponto onde ela está um líquido de escoamento livre. Em uma
5 outra concretização preferível da invenção, a resina de poliéster é submetida a alta tensão de cisalhamento enquanto se aquecendo. Condições de alta tensão de cisalhamento são aquelas condições que podem ser observadas ou criadas nos processos tais como convencional moldagem e/ou extrusão por injeção convencional que resultam em fusão e misturação da resina de
10 poliéster durante processamento.

O processamento pode ser realizado em uma resina de poliéster que é seca ou não-seca. Uma resina de poliéster seca é uma resina cristalizada que foi aquecida em seu estado sólido para uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea em um ambiente desumidificação. Uma resina de poliéster seca contém menos do que 1,000 ppm, preferivelmente menos do que 500 ppm, mais preferivelmente menos do que 50 ppm, especialmente preferivelmente menos do que 25 ppm de água com base no peso da água em relação ao peso total da resina. Secagem pode também ser realizada por exposição da resina de poliéster a uma atmosfera desumidificada para desse modo remover água adsorvida ou absorvida pela resina de poli-
15 éster.

Resina de poliéster não-seca pode ser uma resina de poliéster que contém água ou uma resina que está livre de água. Uma resina que está livre de água pode ser aquela que é obtida pela solidificação de resina de poliéster líquido obtida diretamente de um processo de polimerização de poliéster em uma atmosfera que é substancialmente isenta de água (por exemplo, substancialmente isenta de água inclui atmosferas que têm 99%, preferivelmente 99,5%, mais preferivelmente 99,9% em volume livre de vapor de água). Assim, uma resina de poliéster não-seca pode ser uma que
25 não sofre aquecimento no estado sólido.

Uma resina de poliéster não-seca pode ser uma que é obtida na forma sólida a partir de um processo de polimerização de poliéster então é

armazenada em uma atmosfera que não é inerte e/ou não-seca (por exemplo, desumidificada). Vapor de água presente na atmosfera pode absorver sobre a superfície da resina de poliéster e/ou pode absorver para dentro da matriz da resina de poliéster. Uma quantidade de água de tanto quanto 5% em peso com base no peso da água em relação ao peso total da resina pode estar presente. Preferivelmente, a resina de poliéster usada no método da invenção é uma resina livre de água não-seca ou uma resina seca.

Em uma outra concretização da invenção, a resina que sofre a fusão e o processamento da invenção pode ser uma resina que não foi seca ou que foi seca por prazo menor do que resinas convencionais (por exemplo, resinas preparadas com polimerização de estado sólido). Uma vez que a resina descrita aqui pode ser processada com mudança menor na viscosidade intrínseca, por exemplo, causada por fusão e processamento da resina, a resina pode conter uma quantidade relativamente maior de água e ainda prover uma resina processada que tem uma redução em IV que é não mais do que a redução de IV observada quando o processamento de resinas convencionais. Assim a resina da invenção não necessita de ser totalmente seca (por exemplo, em comparação com a secagem necessária em uma resina convencional) mas é ainda capaz de prover um artigo modelado tendo uma mudança de IV equivalente a ou menos do que a mudança de viscosidade (por exemplo, redução na viscosidade intrínseca) para uma resina convencional que sofre a mesma fusão e processamento.

Em uma concretização preferida, a resina de forma sólida de poliéster é seca antes do processamento. A secagem pode ser realizada em uma secadora convencional por passagem de ar desumidificada sobre lascas e/ou péletes da resina de forma sólida de poliéster. Preferivelmente a resina de poliéster é seca em uma ambiente desumidificado por 2 a 10 horas, mais preferivelmente de 4 a 8 horas e mais preferivelmente cerca de 6 horas. A passagem de gás desumidificado sobre os péletes e/ou lascas poliéster tem um ponto de condensação de menos do que -10°C , preferivelmente menos do que -20°C , mais preferivelmente menos do que -40°C , ainda mais preferivelmente menos do que -50°C , com mais preferência menos do

que -60°C. A passagem de gás desumidificado sobre os péletes de poliéster têm uma temperatura na faixa de 104°C a 204°C (220 a 400°F), preferivelmente 126°C a 183°C (260 a 360°F), mais preferivelmente 148°C a 160°C (300 a 320°F).

5 Por submissão da resina a menos secagem ou secagem da resina sob condições que não exigem as temperaturas e/ou os pontos de condensação necessários para alcançar secagem suficiente em resinas convencionais, economias significativas na utilidade e custos de equipamento podem ser realizados. Assim, em uma concretização da invenção uma resina de forma sólida pode ser submetida a fusão e processamento sem secagem ou com secagem parcial, mesmo ainda assim formam um artigo modelado que exibe uma mudança de IV depois da fusão e processamento que não mais do que ou menos do que a mudança de IV observada sob as mesmas condições com um resinal convencional correspondente (por exemplo, uma resina de poliéster produzida com um processo incluindo polimerização de estado sólido). Exigências de secagem reduzidas permitem que o projeto de instalações de fabricação (incluindo nova construção de instalação) com menos investimento de capital dedicado a instalações de secagem e infraestrutura auxiliar.

20 A resina de poliéster do método da invenção pode ser qualquer resina de poliéster incluindo uma resina de poliéster convencional. Resinas de poliéster convencionais podem ser preparadas por reação de unidades de monômero de um diol e um ácido carboxílico (ou um éster de um ácido carboxílico). A fim de se obter uma IV suficiente, resinas de poliéster convencionais podem ser submetidas à polimerização de estado sólido. No entanto, algumas resinas de poliéster podem ser produzidas sem polimerização de estado sólido. Em uma resina de poliéster produzida sem polimerização de estado sólido, a resina produzida pela reação de polimerização de uma ou mais unidades de diol e uma ou mais unidades de ácido carboxílico/éster pode ser usado para formar pré-formas diretamente a partir da resina fundida de poliéster sem sofrer qualquer solidificação intermediária ou pode ser solidificada em lascas e refundidas a fim de moldar pré-formas ou

outros objetos.

Exemplos de resinas de poliéster preferidas produzidos sem polimerização de estado sólido incluem aquelas resinas descritas no pedido de U.S. Nº 11/294.370, incorporado por referência em sua totalidade.

5 Em uma concretização preferida, a resina usada no método da invenção é uma resina que é preparada sem polimerização de estado sólido. A resina preparada sem polimerização de estado sólido pode conter uma resina que é produzida para sua viscosidade intrínseca final (por exemplo, aquela viscosidade é medida nos péletes ou a forma comercialmente transportada) sem qualquer a polimerização de estado sólido (por exemplo, aquecimento da resina no estado sólido a uma temperatura e por um período de tempo suficiente para aumentar a IV por mais do que 0,05 dL/g). Por exemplo, a resina da invenção é produzida sem polimerização de estado sólido e tem uma IV alcançada substancialmente por polimerização das unidades de monômero na fase de fusão. Opcionalmente, a resina de forma sólida assim obtida não é subsequente aquecida para uma temperatura em que uma outra polimerização ou polimerização de finalização pode ser alcançada.

20 Em outras concretizações, a resina usada no método da invenção pode ter um grau menor de polimerização que é pelo menos parcialmente alcançado por aquecimento da resina na forma sólida depois que ela é produzida por polimerização de fusão e solidada na fase sólida. Por exemplo, em uma concretização, uma resina usada no método da invenção pode ter uma IV de 0,7 e pode ser derivada de uma resina tendo uma IV de 0,68 alcançada por realização da polimerização sem convencional polimerização de estado sólido. No entanto, subsequente manipulação ou aquecimento da resina na forma sólida, ou através de uma polimerização de estado sólido convencional ou através de outros meios tal como secagem a temperatura elevada pode aumentar a viscosidade intrínseca por uma quantidade de, por exemplo, 0,02 dL/g. Assim, a resina, tendo uma IV final de 0,70, é produzida pela primeira formação de uma resina tendo uma IV de 0,68 sem polimerização de estado sólido então aumento da IV da resina por uma quantidade

menor (por exemplo, 0,02 dL/g) para assim preparar uma resina tendo uma IV final de 0,70. Preferivelmente, a IV da resina usada no processo da invenção é aumentada por não mais do que 0,05, preferivelmente 0,04, mais preferivelmente, 0,03, ainda mais preferivelmente 0,02, especialmente preferivelmente 0,01 e com mais preferência 0 dL/g depois que a resina é inicialmente isolada da polimerização por fusão.

O termo sem polimerização de estado sólido, como usado aqui, inclui resinas que são produzidas por polimerização por fusão para uma primeira IV então ulteriormente polimerizadas no estado sólido em uma segunda IV que não é maior do que 0,05 dL/g maior do que da primeira IV.

A IV da resina de poliéster que pode ser usada no método da invenção pode cair dentro de uma ampla faixa. Por exemplo, para recipientes de refrigerante carbonatados, a IV da resina de poliéster pode ser de 0,6 a 1,0 dL/g, preferivelmente de 0,7 a 0,9, mais preferivelmente de 0,75 a 0,85, ainda mais preferivelmente de 0,77 a 0,83, especialmente preferivelmente cerca de 0,8. Em uma concretização do método da invenção, a IV da resina de poliéster muda por não mais do que 0,025 dL/g depois de sofrer processamento de para formar um artigo sólido (por exemplo, em primeiro lugar fusão então solidificação). Preferivelmente, a mudança na IV não é mais do que 0,025, mais preferivelmente não mais do que 0,02, ainda mais preferivelmente não mais do que 0,015, com mais preferência a mudança na IV não é mais do que 0,01, e especialmente preferivelmente não há mudança mensurável na IV.

Em uma concretização da invenção, a resina de poliéster está na forma de um sólido (por exemplo, um resina de poliéster de forma sólida) que é processada por fusão, formação de um artigo modelado, então solidificação para produzir um artigo modelado. Uma resina de poliéster de forma sólida inicial pode estar na forma de lascas ou péletes. A resina de poliéster de forma sólida pode conter uma quantidade de poliéster reciclado ou moagem de desde 0 a 20% em peso com base no peso total da resina de poliéster, preferivelmente o material de moagem ou reciclado está presente em uma quantidade de não mais do que 15% em peso, mais preferivelmente

não mais do que 10% em peso, ainda mais preferivelmente não mais do que 5% em peso, em uma concretização mais preferida uma resina de poliéster de forma sólida é uma resina virgem contendo nenhum material de poliéster de remoagem ou reciclado e está na forma de partículas sólidas distintas (por exemplo, péletes e/ou lascas).

5 Durante a fabricação de artigos tais como garrafas, recipientes, e similares, muitos artigos e pedaços individuais não são de primeira qualidade ou são de outra maneira não comercializáveis. É desejável reusar (por exemplo, reciclo) a resina em tais artigos "inferiores". A resina oriunda a partir da qual materiais inferiores são produzidos podem ser misturados com resina de PET virgem para recuperar para formar outros artigos.

10 Em uma concretização, esses artigos são moídos, são lascados ou de outra maneira reduzidos em partes menores (por exemplo, partículas) para a finalidade de preparação da resina para reuso. O material de forma em partículas pelo que obtido é comumente conhecido como "remoagem." A remoagem pode ser introduzida para dentro da corrente de resina virgem. A quantidade de remoagem que pode estar presente na resina usada para fabricar artigos tais como pré-formas para a garrafas e/ou recipientes de moldagem por sopro podem variar sobre uma ampla faixa dependendo da disponibilidade da resina, a finalidade final do artigo formado, e outros vários fatores. Remoagem pode constituir de 0 a 100% da resina usada para formar um artigo processado (por exemplo, moldado por injeção) tal como uma pré-forma que pode ser usada para moldar por sopro de um recipiente. Por exemplo, a termoformação pode conter remoagem em uma quantidade de 15 desde cerca de 40 a 100%, recipientes habituais incluem remoagem de cerca de 0 a 30%, e recipientes de Refrigerante/cerveja incluem remoagem de cerca de 0 a 15%, onde % é % em peso com base na quantidade de remoagem e o peso total da resina. Quantidades de remoagem que variam das quantidades acima podem estar presentes incluindo qualquer faixa ou sub-faixa das faixas acima incluindo qualquer aumento de 1, 2, 3, 5, e 10%.

30 Em uma concretização preferida da invenção, o artigo modelado sólido formado a partir da resina de poliéster é uma pré-forma de garrafa.

Um exemplo de uma pré-forma de garrafa é mostrado como a Figura 5.

Tipicamente, a pré-forma de garrafa consiste da resina de poliéster mas em outras concretizações a pré-forma de garrafa pode conter aditivos ou pode ser uma mistura do poliéster com uma ou mais outras resinas.

- 5 Preferivelmente, a pré-forma de garrafa é fabricada a partir da resina de poliéster por moldagem por injeção. A pré-forma de garrafa pode ser de qualquer tamanho incluindo a faixa de desde 12 ou menos gramas a 300 ou mais gramas para cada pré-forma. Por exemplo, pré-formas a partir das quais só servem de garrafas de água são moldadas por sopro podem pesar de 12
- 10 gramas ou menos a tão alto quanto 40 gramas ou mais. Algumas pré-formas que são projetadas para aplicações de Refrigerante/cerveja podem ser tão baixas quanto 20 gramas ou menos e tão altas quanto 65 gramas ou mais. Outros projetos de pré-forma que podem ser usados nos mercados de recipientes habituais podem ser tão baixos quanto 12 gramas ou menos ou tão
- 15 altos quanto 100 gramas ou mais e algumas pré-formas projetadas para o uso no mercado de água engarrafada pode ser tão baixas quanto 50 gramas ou menos ou tão altas quanto 300 gramas ou mais. Preferivelmente, a pré-forma de garrafa é fabricada a partir da resina de poliéster por moldagem por injeção, no entanto, outros meios de fabricação da pré-forma estão disponíveis, por exemplo, moldagem por compressão. A pré-forma de garrafa é resfriada depois dum moldeagem por injeção pode ser armazenada por 6 me-
- 20 ses ou menos a 12 meses ou mais dependendo das condições de armazenagem.

- Preferivelmente um moldeagem por injeção realizada para formar a pré-forma de garrafa utiliza um molde de múltiplas cavidades. Por exemplo, um aparelho de moldagem por injeção tendo múltiplas cavidades é preferivelmente usado. Cada cavidade do molde de múltiplas cavidades é capaz de formar uma única pré-forma de garrafa.
- 25

- A eliminação e/ou redução da mudança na IV da resina de poliéster pode ser especialmente pronunciada no processos de moldagem por injeção que utiliza um molde tendo um número alto de cavidades. Em tal processos de moldagem por injeção, uma quantidade maior da resina fundi-
- 30

da de poliéster deve ser pressurizada no molde de múltiplas cavidades em comparação com um molde tendo cavidades menores uma vez que um volume maior de resina de poliéster deve ser usado para formar um número maior de pré-forma de garrafas. Assim, em uma concretização da invenção, uma quantidade de resina fundida de poliéster pode ser mantida a uma temperatura acima da temperatura de fusão da resina de poliéster por um período de tempo mais longo a uma temperatura mais alta em comparação com resinas de poliéster convencionais e/ou processos de moldagem que utilizam resinas de poliéster convencionais. No método da invenção, um grau mais baixo de redução de IV é observada na resina depois da fusão e história de aquecimento prolongada em comparação com resinas de poliéster convencionais e/ou operações de moldagem.

A moldagem por injeção da resina de poliéster para formar uma pré-forma de garrafa pode ser realizada sob condições diferentes. Preferivelmente a moldagem por injeção é realizada com um aparelho moldagem por injeção que é capaz de totalmente fundir a resina de poliéster e tendo pressão de injeção suficiente para encher um molde de múltiplas cavidades. A porção de extrusora de tal aparelho de moldagem por injeção pode conter uma pluralidade de zonas de aquecimento. A temperatura de cada zona de aquecimento é independentemente controlada. O número de zonas de aquecimento não é limitada, preferivelmente, o número de zonas de aquecimento é de 4 ou mais, mais preferivelmente de 5 ou mais, mais preferivelmente de 6 ou mais, mais preferivelmente de 7 ou mais, mais preferivelmente de 8 ou mais, ainda mais preferivelmente de 9 ou mais, com mais preferência de 10 ou mais. Cada zona de aquecimento é capaz de aquecer a resina de poliéster para uma temperatura acima da temperatura de fusão da resina de poliéster. A temperatura de qualquer zona pode variar de, por exemplo, 232°C a 343°C (450 a 650°F), preferivelmente de 246°C a 273°C (475 a 525°F), mais preferivelmente de 260°C a 301°C (500 a 575°F), com mais preferência cerca de 287°C (550°F). Quaisquer das temperaturas acima mencionadas podem ser variadas por qualquer aumento de, por exemplo, 2, 4, 6, 8 ou 10°F (-16, -15, -14 ou -12), ou quaisquer múltiplos.

A velocidade do parafuso de um aparelho de moldagem por injeção usada para realizar a moldagem por injeção pode ser variada quando necessário ajustar tempo de ciclo e outros fatores do processo de moldagem por injeção. Por exemplo, a velocidade do parafuso pode ser de 20 a 200 rpm, preferivelmente de 30 a 160 rpm, mais preferivelmente de 40 a 120 rpm, mais preferivelmente de 50 a 80 rpm, e com mais preferência cerca de 60 rpm. A velocidade de parafuso pode ser variada em qualquer aumento de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 rpm dentro de qualquer uma das faixas acima mencionadas, ou quaisquer seus múltiplos.

10 A retro-pressão do processo de moldagem por injeção pode ser variada e pode variar de 0,10 a 4,93 MPa (0 a 700 psig), preferivelmente de 2,17 a 251 MPa (300 a 350 psi), mais preferivelmente de 1,82 a 2,86 MPa (250 a 400 psi), e especialmente preferivelmente de 1,48 a 4,24 MPa (200 a 600 psi). O tempo de ciclo é preferivelmente menos do que um minuto, mais
15 preferivelmente menos do que 45 segundos, e com mais preferência menos do que 30 segundos. O tempo de ciclo é o tempo total da abertura de grampo até abertura de grampo. O tempo de ciclo é usualmente definido pelas seguinte funções; enchimento de molde, resfriamento da peça, abertura de molde, ejeção da peça, remoção da peça, fechamento do molde. Simultaneamente de dentro da mesma quantidade de tempo, resina está sendo fundi-
20 da em um estado liquefeito, a resina está sofrendo condicionamento (por exemplo, extrusão), e a resina fundida (por exemplo, fusão de polímero) está na preparação para transferir no espaço de molde. Um metodo inclui introdução da resina em uma extrusora para a fusão e misturação dentro de uma
25 extrusora aquecida com um parafuso de rotação que comprime e condiciona o polímero quando ele muda fase de um sólido para um líquido, a resina liquefeita é então transferida para um volume controlado que é transferido em um molde. Uma vez que essas ações podem dependentemente coincidir, uma correlação pode ser obtida entre o tempo do ciclo, e o tempo que o po-
30 límero está na fase líquida. Essa correlação pode diferir da parte de pré-forma de garrafa para parte de pré-forma de garrafa e do molde para molde e de máquina para máquina.

Durante a moldagem por injeção para formar uma pré-forma de garrafa ou durante moldagem por sopro de um artigo modelado de uma pré-forma de garrafa para formar um artigo modelado tal como um recipiente de refrigerante carbonatado, um certo grau de encolhimento de molde pode ocorrer. Encolhimento de molde é aquela quantidade de encolhimento associada ao artigo modelado depois do resfriamento completo e ejeção do molde. Encolhimento de molde é um valor que compara as dimensões do artigo modelado acabado, resfriado com os valores de dimensão do molde a partir do qual o artigo modelado foi obtido. Valores de encolhimento de molde são uma característica importante de artigos modelados, tanto pré-forma de garrafas quanto artigos modelados moldados por sopro, especialmente quando refere-se às características de selamento, capeamento e vazamento de um recipiente selado preparado por moldagem por injeção de uma pré-forma de garrafa e subsequente moldagem por sopro do recipiente selado. Se há um encolhimento de molde substancial, selamento entre uma tampa e o líquido no recipiente não pode ser suficiente para prevenir vazamento e/ou prevenir de outro molho uma falha de selamento de recipiente.

No método da invenção, o valor de encolhimento de molde da pré-forma obtida por moldagem por injeção a resina da invenção preferivelmente não muda por uma quantidade maior do que o valor de encolhimento de molde associada a resina de poliéster convencional. Além do mais, as propriedades de encolhimento de molde do artigo moldado por sopro obtida a partir da pré-forma de garrafa são essencialmente equivalentes ou exatamente as mesmas que um valor de encolhimento de molde para um artigo moldado por sopro derivado de uma pré-forma de garrafa produzida a partir de uma resina de poliéster convencional. Preferivelmente, o encolhimento de molde é o mesmo que um molde encolhimento para resinas correspondentes convencionais.

A pré-forma de garrafa moldada por injeção pode ser usada em um processo de moldagem por sopro para formar uma garrafa expandida (por exemplo, um recipiente ou garrafa moldada por sopro). Uma garrafa expandida formada a partir de uma pré-forma obtida a partir do método de

uma concretização da invenção é mostrada como a Figura 6.

5 Durante a moldagem por sopro a pré-forma de garrafa é aquecida, por exemplo, por luz infravermelha, e subsequente-mente expandida sob pressão por um gás ou iniciada por meio mecânico. A resina de poliéster pode sofrer estiramento significativo durante a moldagem por sopro. Por exemplo, uma razão de estiramento axial em um garrafa moldada por sopro obtida a partir de uma pré-forma pode ser de 1,5 a 3,5 vezes, preferivelmen-
10 te de 1,75 a 3,25 vezes, mais preferivelmente de 2 a 3 vezes, ainda mais preferivelmente de 2,25 a 2,7 vezes, com mais preferência cerca de 2,5 vezes. A razão de estiramento de arco da garrafa moldada por sopro pode ser, por exemplo, de 3 a 7 vezes, preferivelmente de 3,5 a 6,5 vezes, mais preferivelmente de 4 a 6 vezes, mais preferivelmente de cerca de 4,5 a cerca de 5,5 vezes, ainda mais preferivelmente cerca de 5 vezes.

15 Tipicamente, a pré-forma de garrafa é moldada por sopro em um molde de parede reta. No entanto, outros moldes tais como moldes modelados e/texturizados e de todos os tamanhos podem ser usados sem restrição. Uma forma de garrafa é uma garrafa de refrigerante carbonatada de dois litros.

Formação da pré-forma expandida por moldagem por sopro pode conter aquecimento da pré-forma de garrafa com uma pluralidade de lâmpadas que provejam calor de infravermelho à pré-forma de garrafa. A pré-forma pode ser aquecida para uma temperatura de, por exemplo, de 80 a 150°C, preferivelmente de 85 a 140°C, mais preferivelmente, de 90 a 130°C, ainda mais preferivelmente, de 95 a 120°C, com mais preferência
25 cerca de 100°C. Gás pode ser injetado para dentro da pré-forma de garrafa aquecida para estirar a resina de poliéster a uma velocidade de estiramento de desde 0,2 a 2,0 metros/segundo, preferivelmente de 0,4 a 1,5, mais preferivelmente de 0,6 a 1,2, com mais preferência cerca de 0,8 m/s. A pré-forma de garrafa preaquecida pode ser inflada no molde de garrafa com uma
30 pressão inicial de cerca de 2 MPa (20 bar), por exemplo, de 0,5 a 3 MPa (5 a 30 bar), mais preferivelmente de 0,8 a 2,2 MPa (8 a 22 bar). Um sopro final pode ser realizado com uma pressão de gás de 4 MPa (40 bar) ou mais. O

sopro final pode ser usado para melhor definir a forma e/ou textura do recipiente. Em uma concretização a temperatura do molde é mais frio do que a temperatura da pré-forma de garrafa de poliéster e é preferivelmente de 0 a 100°C, mais preferivelmente de 10 a 80°C, mais preferivelmente de 15 a 60°C, e com preferência de 20 a 50°C. Em uma modalidade de conjunto térmico a temperatura do molde é tão alta quanto 200°C, preferivelmente de 100 a 200°C, mais preferivelmente de 125 a 175°C, com mais preferência de 140 a 160°C.

A garrafa, por exemplo, uma garrafa de cerveja ou de refrigerante carbonatada, formada a partir da pré-forma de garrafa de poliéster está preferivelmente livre de turvação e perolescente. A temperatura da pré-forma de garrafa durante moldagem por sopro pode ser ajustada de modo que perolescente não é observado no artigo moldado por sopro obtido a partir da pré-forma de garrafa. Uma temperatura de pré-forma de garrafa que é demasiadamente baixa durante moldagem por sopro pode resultar em perolescente inaceitável enquanto uma temperatura que é demasiadamente alta pode resultar em turvação.

A resistência a barreira de gás das resinas de poliéster usada para fabricar garrafas à base de poliéster por, por exemplo, moldagem por sopro, pode ser aperfeiçoada por 100% ou mais se a resina de poliéster for orientada. Para gás de dióxido de carbono e gás de oxigênio, uma garrafa de poliéster orientada tem uma resistência a barreira de gás de pelo menos duas vezes (2X) tão grande quanto ou mais do que uma garrafa de poliéster não orientada. O processo de orientação biaxial provê para a geração de cristais lamelar induzidos por tensão. Os cristalitos orientados resultam em permeabilidade de gás mais baixa e propriedades mecânicas aumentadas. Uma garrafa de poliéster biaxialmente orientada tipicamente tem uma cristalinidade de 20-30% (21% no ombro, 25% no painel do meio, 25% na base), que é com base nas desidades como medidas em uma coluna de gradiente de densidade. Alternativamente, uma resina de poliéster pode ser modificada com uma resina de co-barreira que é conhecida como tendo mais resistência a barreira de gás do que PET. Por exemplo, polímeros à base de me-

ta-xileno diamina (MXDA) tais como MXD6, MXD6-IPA, anidrido de MXD6-ftálico etc. podem ter melhores propriedades de barreira de gás do que PET. Tais polímeros contendo MXDA podem também ter melhor resistência a gás do que certos nylons tais como nylon 6, nylon 6/6 etc. MXD6 é uma resina de poliamida semicristalina que pode ser produzida pela policondensação de MXDA com ácido adípico. Processos para a produção de tais polímeros contendo MXDA são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. nos. 4.433.136 e 4.438.257 cada uma das quais incorporada aqui por referência em sua totalidade.

Em um outro aspecto da invenção, a resina de poliéster obtida sem polimerização de estado sólido é produzido por processamento de diretamente a partir de um finalizador (por exemplo, um evaporador de película fina ou esfregada), através de uma matriz e subseqüentemente transformação em péletes com ou sem água resfriamento.

Em uma concretização, a resina resultante é extrudada na forma de fios que podem ser contrados a temperaturas mais altas do que a temperatura de transição vítrea da resina. Preferivelmente os fios são cortados a temperaturas que são de 10, 15, 20, 30, 40, 50 ou 100°C mais do que a temperatura de transição vítrea da resina concorrentemente ou depois que os fios passaram através de um banho maria. As lascas são preferivelmente separadas da água tão rapidamente quanto possível. A temperatura no exterior dos péletes pode ser mais baixa do que a temperatura dentro dos péletes. As lascas e/ou péletes podem continuar a se cristalizar via seu aquecimento residual interno (por exemplo, cristalização a quente latente). O polímero (por exemplo, resina) usado na invenção pode ser cristalizado por calor latente ou alternativamente pode ser convencionalmente cristalizado. Opционаmente, um vibrador de lasca ou um leito fluidizado pode ser usado para evitar que as lascas se aderem entre si durante aquecimento e/ou cristalização.

Um modo de reduzir a tendência de lascas se aderirem entre si é por provisão de cristalinidade mais rápida ou mais forte às lascas e/ou péletes formados durante resfriamento e/ou corte. Isso pode especialmente ser

o caso se a resina contiver mais do que um tipo de polímero.

Algumas resinas contendo poliéster tais como resinas que contêm uma co-resina de MXDA podem ser mais propensas a aderir ou formar grumo quando aquecidas (por exemplo, quando aquecidas acima da temperatura de transição vítrea ou próxima à temperatura de transição vítrea). Preferivelmente tais resinas e/ou misturas de resina não são resfriadas abaixo da T_g após a extrusão (por exemplo, quando a formação de fios) de modo que a cristalização a quente latente pode ocorrer. Os péletes e/ou as lascas assim formadas são menos propensos a aderir, ainda se submetidos a polimerização de estado sólido. Em uma concretização preferida da invenção, a resina que é processada em um processo da invenção é uma resina de poliéster que sofreu cristalização a quente latente.

Composições de resina podem também ser resfriadas/cristalizadas de um modo que provê uma lasca e/ou um pélete amorfo. Resfriamento a frio, com ou sem corte, pode prover lascas e/ou péletes que são amorfos.

Como a polimerização de fase de fusão alcança uma IV alvo, o poliéster fundido (por exemplo, PET, PEN, etc.) é bombeado in o estado fundido através de uma matriz. A resina pode ser transformada em péletes usando-se qualquer método convencional incluindo qualquer um dos métodos descritos abaixo. Em processo de policondensação de função convencional para a preparação de composições de poliéster tais como composições de PET ou composições contendo PET, o poliéster fundido é totalmente bruscamente resfriado como partículas claras/amorfas. Em uma concretização da invenção, a resina resultante (por exemplo, depois da passagem da resina fundida através de uma matriz) pode ser tratada por qualquer método convencional. Por exemplo, transformação em péletes por via seca/por via fria pode ser realizada pelo que a resina fundida clara/amorfa é rapidamente resfriada bruscamente em um um banho maria. A água da resina bruscamente resfriada é primeiro soprada e então a resina é transformada em péletes.

Em uma outra concretização da invenção, transformação em péletes por via úmida/por via fria pode ser usada. Um processo de transfor-

mação em péletes por via úmida/por via fria pode usar um transformador em péletes parcialmente submerso. O rápido processo de resfriamento brusco pode ser realizado por borrifamento contínuo de fios de queda fundidos da resina com água fria. Os fios únicos/frios fios são então transformados em péletes por um cortador por rotação, que pode estar parcialmente na água. Transformação em péletes submerso pode também ser usada para formar os péletes e/ou as lascas da resina. Por exemplo, transformação em péletes submerso convencional de fios de resina pode ser usada para formar os péletes e/ou as lascas da resina. Transformação em péletes submerso pode ocorrer com um transformador em péletes de face de matriz. Preferivelmente, um transformador em péletes de face de matriz submerso é usado para se obter uma forma sólida da resina que é cristalizada a quente latente.

Em uma outra concretização da invenção, transformação em péletes por via úmida/por via quente pode ser usada. Como a resina fundida sai dos orifícios de uma matriz pode ser imediatamente cortada enquanto quente. Corte a quente é preferivelmente realizado acima da temperatura de transição vítrea ou da temperatura de fusão da resina e tipicamente provê partículas esferoidais/elipsoidais.

Em uma concretização preferida da invenção, a composição de poliéster fundida é parcialmente resfriada para solidificar a composição. A temperatura à qual as composições de poliéster são parcialmente resfriadas está entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e o ponto de fusão das resinas de poliéster. A composição de polímero é então mantida a uma temperatura de $170 \pm 50^\circ\text{C}$, preferivelmente $\pm 40^\circ\text{C}$, e mais preferivelmente $\pm 30^\circ\text{C}$, especialmente com mais preferência $\pm 20^\circ\text{C}$, para cristalização de PET por separação das lascas quentes da água tão rapidamente quanto possível. Separação da composição de poliéster solidificada de, por exemplo, um banho maria, pode ser facilitada com uma secadora centrífuga, uma placa de vibração e/ou um peneirador por vibração, tais como aqueles disponíveis da Rieter, BKG and Gala Industries. O calor residual das lascas pode ser usado para cristalização in-situ sem um cristalizador convencional. Preferivelmente, esse aspecto da invenção é realizado em uma resina de poliéster.

A resina de poliéster pode ser produzida por uma reação de fase de fusão realizada em uma pluralidade de reatores ligados em série, em paralelo, ou tanto em série quanto em paralelo. A reação do ácido dicarboxílico e monômeros de diol pode ser realizado na ausência de qualquer solvente (por exemplo, um componente diluente que não forma uma porção substancial das unidades de polímero reagidas na composição de resina). As unidades de monômero são reagidas para formar um material tendo uma viscosidade intrínseca que pode preferivelmente variar em uma concretização da invenção de 0,2 a 0,5 de IV para dar o finalizador final. O material fundido assim formado no reator de fase de fusão é então bombeado ou é transferido para um reator de finalização. O reator de finalização pode ser um reator tal como um reator de película fina ou esfregada que provê substancial o contato entre áreas de superfície do reator e resulta em alta misturação do produto de fase de fusão reagido fundido. O finalizador pode ser realizado em um ou mais reatores ligados em série, em paralelo, ou tanto em série quanto em paralelo. Além do reator de película esfregada, um ou mais reatores de tubo podem ser incluídos. O produto de resina obtido a partir do último reator de finalização pode ter uma viscosidade intrínseca de desde 0,7 a 0,9, preferivelmente cerca de 0,75 a 0,85, mais preferivelmente por volta de 0,80, por exemplo, para uma resina de Refrigerante/cerveja.

O produto de resina fundida obtido a partir do reator de finalização é então preferivelmente submetido à filtração de polímero na forma fundida. Filtração de polímero pode ser realizada em uma ou mais etapas.

Por exemplo, depois que o material de resina oriundo do último reator de finalização é filtrado, uma ou mais resinas de co-barreira podem ser misturadas com a composição de resina de poliéster filtrada, fundida. Em uma concretização da invenção, a resina de co-barreira é extrudada fundida e então é misturada com a composição de resina fundida de poliéster que é filtrada e em forma fundida. As correntes mistas obtida a partir da resina de co-barreira fundida e a composição de resina de poliéster filtrada pode ser dirigida a um misturador estático para misturação. Depois da misturação, preferivelmente misturação contínua, o material misto, fundido é dirigido a

um transformador em péletes para solidificar a composição de composição de resina de poliéster. Por exemplo, a resina de poliéster mista pode ser bombeada através de uma matriz contendo uma série de orifícios. O material fundido que sai dos orifícios é transformado em péletes. Quando a resina entra na água do transformador em péletes submerso, ela lentamente se solidifica. A água do transformador em péletes submerso pode ser mantida a uma alta temperatura. Preferivelmente, a água do transformador em péletes submerso é mantida a uma temperatura de acima de 50°C, preferivelmente acima de 80°C, ainda mais preferivelmente acima de 90°C. Preferivelmente, a água quente do transformador em péletes submerso é mantida a uma temperatura que está acima da temperatura de transição vítrea da composição de resina de poliéster e abaixo do ponto de fusão da composição de resina de poliéster. Em uma outra concretização da invenção, para evitar cristalização a quente latente, a temperatura da água é preferivelmente abaixo de 80°C, preferivelmente abaixo de 60°C, mais preferivelmente abaixo de 50°C.

Por realização de solidificação da composição de resina de poliéster mista, fundida com água quente e corte, o processo de uma concretização da invenção provê péletes e/ou lascas da composição de resina de poliéster sólida que está na fase cristalina. Uma vez que os péletes e/ou as lascas estão na fase cristalina, eles podem parecer opacas.

A composição de resina de poliéster cristalina, opaca, sólida resultante pode então ser transferida para um silo de produto para armazenagem intermediária ou para a embalagem. O produto assim obtidos pode ser misturado com a resina de co-barreira em forma sólida, por exemplo, como um pélete ou pó, para formar uma mistura de péletes e/ou lascas da invenção de composição de resina de poliéster e uma resina de co-barreira de forma sólida. A composição resultante pode então ser usada para as operações de moldagem por injeção, incluindo a formação de pré-formas para artigos de moldagem por sopro tais como recipientes e garrafas.

Uma concretização da invenção inclui uma resina de poliéster obtida por reação de unidades de monômero de um diol e um ácido dicarbo-

xílico para formar um poliéster tendo as unidades de monômero reagidas presentes em uma quantidade equimolar ou proximamente equimolar. Em uma concretização preferida o diol e o ácido dicarboxílico são reagidos para formar um polímero tendo as unidades de monômero presentes em quantida-

5 des aproximadamente equimolares. O diol e o ácido dicarboxílico podem ser reagidos em quantidades que não são exatamente equimolares na quantidade. Por exemplo, o diol pode estar presente em quantidades maiores do que o ácido dicarboxílico. Durante a reação de policondensação, o diol em excesso é tipicamente removido com calor a pressão reduzida. Poliésteres

10 adequados úteis nas composições da invenção são bem-conhecidos na técnica e são em geral formados a partir de unidades de repetição compreendendo um ou mais componentes de ácido carboxílico selecionados de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato (NDC), ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico hidrolisado

15 (HNDA), e um ou mais componentes de diol selecionados de etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-cicloexano-dimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, propileno glicol (1,2-propanodiol), 2-metil-1,3-propanodiol, e 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol) e suas misturas. Poliésteres preferidos da presente invenção incluem poli(etileno tereftalato) (PET), poli(etileno naftalato)

20 (PEN), poli(etileno isoftalato) (PEI), e poli(trimetileno tereftalato) (PTT), poli(trimetileno naftalato) (PTN), mais preferivelmente poli(etileno tereftalato) (PET).

Os poliésteres de um aspecto da invenção podem ser produzidos usando-se processos bem-conhecidos pelos técnicos versados. Poliésteres adequados podem ser produzidos de um modo convencional pela reação

25 de um ácido dicarboxílico tendo de 2 a 40 átomos de carbono com um ou mais álcoois poliídricos tais como glicóis, dióis ou polióis, contendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono, preferivelmente de 6 a 12 átomos de carbono. As condições gerais de produção de poliésteres, incluindo condições de

30 processo, catalisadores, e aditivos são conhecidos pelos técnicos versados. Métodos de produção de materiais de poliéster e combinações de poliésteres com outros materiais poliméricos são dados em W. R. Sorenson and T.

W. Campbell, "Preparative Métodos de Polímero Chemistry," (Interscience Publishers, New York 1968, and subsequente editions) and the "Enciclopedia of Polymer Science; and Engineering, 2nd Ed.," H. F. Mark et al., (John Wiley & Sons, New York 1985), particularmente Volume 12, págs. 1-290 (poli-ésteres em geral) e especialmente págs. 259-274 para os processos de fabricação de, cada um dos quais é incorporada aqui por referência.

O ácido dicarboxílico que pôde ser usado para produzir uma invenção de composições contendo poliéster inclui ácidos alquil dicarboxílicos tendo de 2 a 20 átomos de carbono preferivelmente de 6 a 12 átomos de carbono, e ácidos dicarboxílicos aril- ou alquil-substituídos contendo de 8 a 24 átomos de carbono, preferivelmente de 8 a 16 átomos de carbono. Adicionalmente, diésteres de ácido dicarboxílico de alquila tendo de 4 a 20 átomos de carbono ou diésteres de ácido dicarboxílico de aril alquil-substituídos tendo de 10 a 20 átomos de carbono podem ser utilizados.

O componente de ácido dicarboxílico da invenção poliéster pode opcionalmente ser modificado com até cerca de 30 por cento em mol, preferivelmente até cerca de 25 por cento em mol, mais preferivelmente cerca de 20 por cento em mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos diferentes. Em uma outra concretização da invenção o poliéster é modificado com menos do que 10% em mol, preferivelmente menos do que 8% em mol, mais preferivelmente de 3 a 6% em mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos diferentes. Tais ácidos dicarboxílicos adicionais incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente tendo de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferivelmente tendo de 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos preferivelmente tendo de 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos de ácidos dicarboxílicos a serem incluídos com ácido tereftálico na composição de resina da invenção em proporções maiores ou menores incluem: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 5-(sulfo de sódio)-isofáltico ($5\text{-Na}^+\text{SO}_3^-$ -IPA), ácido 5-(litiossulfo)-isofáltico ($5\text{-Li}^+\text{SO}_3^-$ -IPA), ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (e também os 1,4-, 1,5-, 2,7-, e 1,2-, 1,3-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,8-isômeros), ácido cicloexano dicarboxílico, ácido cicloexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido

glutárico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico, bibenzóico, hexaidroftálico, bis-p-carbóxi-fenoxietano, e suas misturas e similares. Ácidos dicarboxílicos preferidos incluem ácidos isoftálico, tereftálico, e naftaleno dicarboxílicos.

5 Em uma concretização preferida da invenção a resina de matriz de poliéster compreende de 5 a 30% em mol de ácido isoftálico e de 1 a 15% em mol de um ácido naftaleno dicarboxílico, mais preferivelmente de 2 a 10% em mol do ácido naftaleno dicarboxílico, ainda mais preferivelmente de 3 a 6% em mol do ácido naftaleno dicarboxílico, na forma de unidades de monômero reagidas.

 Poliésteres de tereftalato para aplicações de recipiente claras são tipicamente produzidos a partir de ou um ácido tereftálico e etileno glicol, ou a partir de um ácido tereftálico e um 1,4-cicloexano diol. Ácidos dicarboxílicos adequados incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido malônico, succínico, glutárico, adípico, subérico, sebáico, maléico e fumárico, todos os quais são ácidos dicarboxílicos bem-conhecidos, ou misturas desses tal que um copoliéster é produzido.

 Dióis ou glicóis poliídricos contendo de 2 a 8 átomos de carbono são preferidos, mais preferivelmente etileno glicol. Éteres de glicol ou éteres de diol tendo de 4 a 12 átomos de carbono podem ser usados como substituto do glicol ou diol. Glicóis adequados, além do etileno glicol e 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), incluem dietileno glicol, propileno glicol (1,2-propanodiol), 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentil glicol), 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentaeritritol, glicóis e dióis similares, e suas misturas. Esses compostos e os processos para a produção de poliésteres e copoliésteres usando-se os compostos são todos bem-conhecidos na técnica.

 Além disso, o componente de glicol pode opcionalmente ser modificado com até cerca de 15 por cento em mol, preferivelmente até cerca de 10 por cento em mol, mais preferivelmente cerca de 5 por cento em mol de um ou mais diferentes dióis outros que não etileno glicol. Tais dióis adicionais incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente tendo de 6 a 20 átomos de

carbono ou dióis alifáticos preferivelmente tendo de 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos de tais dióis incluem: dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, 1,4-cicloexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-1,4-diol, 1,4-cicloexanodimetanol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3), 2-etilexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropano-diol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxicicloexil)-propano, 2,4-diidroxi-1,1,3,3-tetra-metil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, neopentil glicol, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, suas misturas e similares. Poliésteres podem ser preparados a partir de dois ou mais dos dióis acima.

O poliéster pode também conter pequenas quantidades de comônômeros trifuncionais ou tetrafuncionais tais como anidrido trimelítico, trimetilolpropano, dianidrido piromelítico, pentaeritritol, e outros polióis ou poliácidos de formação de poliéster em geral conhecidos na técnica.

As resinas de poliéster descritas aqui podem conter um ou mais outros elementos componentes convencionalmente usados na fabricação de resinas de poliéster. Por exemplo, uma resina típica pode conter elementos tais como Co, Ti, Sb e/ou P que podem estar presentes nas composições de resina devido a seu uso e/ou presença nos catalisadores, estabilizadores térmicos, e colorantes usados durante a polimerização e/ou processamento de resinas de poliéster. Por exemplo, Sb, Ge, Ti, ou Sn pode ser usado para a polimerização de fusão, por exemplo, na forma de titanatos orgânicos, dilaurato de dibutil estanho, orgânicos de estanho, dióxido de germânio, trióxido de antimônio (Sb_2O_3), triacetato de antimônio, e/ou glicolato de antimônio ($\text{Sb}_2(\text{gli})_3$) ou óxidos dos metais respectivos (por exemplo, TiO_2 , GeO_2 etc.). Fósforo pode estar presente como um resíduo de qualquer trialquil fosfato ou fosfito presente durante a polimerização e/ou processamento das resinas resultantes. Elementos que estão presentes como resíduos de agentes de coloração usados, por exemplo, para modificar e/ou controlar índice de amarelidão tal como $\text{Co}(\text{OAc})_2$ pode também estar presente. Tipicamente os materiais que estão presentes como resíduos de processamento ou catalisadores de polimerização de aditivos estão presentes em uma quantidade

de 1-1.000 ppm, preferivelmente de 5-500 ppm.

Também, embora não exigidos, outros aditivos normalmente usados em poliésteres e/ou outras composições plásticas térmicas, podem estar presentes na composição de resina da invenção. Tais aditivos podem conter, mas não são limitados a, colorantes, tonalizadores, pigmentos, negro-de-fumo, fibras de vidro, materiais de enchimento, modificadores de impacto, antioxidantes, estabilizadores, retardantes de chama, auxiliares de reaquecimento, compostos de redução de acetaldeído, limpadores de oxigênio, auxiliares de aumento de barreira e suas misturas. Agentes anti-bloqueio podem também estar presentes juntamente com outros lubrificantes.

O processo de formação da composições poliméricas da invenção de um modo que exclui polimerização de estado sólido inclui os métodos descritos nos Pedidos Publicados U.S. Nºs 2005/0029712 e 2005/0161863; e nas patentes U.S. nºs 5,980,797; 5.968.429; 5.945.460; e 5.656.719 (cada um dos quais é incorporado aqui por referência em sua totalidade). Em algumas das concretizações descritas aqui que composições de poliéster que são definidos por suas propriedades físicas e químicas tais como viscosidade intrínseca, cristalinidade, claridade, etc., processos convencionais tal como um processo descrito na Figura 1 pode ser usado para formar o poliéster ou a co-poliámid.

O material polimérico fundido pode ser misturado com uma ou mais outras correntes poliméricas fundidas contendo materiais de poliéster poliméricos produzidos a partir das mesmas unidades de monômero ou diferentes unidades de monômero para formar uma mistura de material polimérico fundido (por exemplo, uma combinação de materiais de poliéster). Em uma concretização preferida a composição de polímero resultante é misturado com um ou mais aditivos enquanto fundidos e então usados na formação de artigos de pré-forma.

A viscosidade intrínseca da resina de matriz (por exemplo, a resina de matriz de poliéster) pode ser mais baixa na pré-forma do que a viscosidade intrínseca da resina a partir da qual a pré-forma é moldada. Isso pode ocorrer por numerosas razões. Por exemplo, a adição de uma resina de co-

barreira tendo uma viscosidade intrínseca diferente pode afetar, por exemplo, elevar ou diminuir, a viscosidade intrínseca da composição final que pode ser uma mistura da resina de matriz e da resina de co-barreira. Além disso, depois da uma etapa do processamento para preparar uma pré-forma, é possível que a história térmica desse modo atraído sobre si pode resultar em uma decomposição ou despolimerização da resina de matriz desse modo diminuindo a viscosidade intrínseca.

Para a resina de matriz de poliéster a polimerização das unidades de monômero é preferivelmente realizada para prover uma viscosidade intrínseca alvo de desde 0,7 a 0,95, preferivelmente de 0,75 a 0,85, mais preferivelmente a viscosidade intrínseca é cerca de 0,80 dL/g, por exemplo, para Refrigerante/cerveja, ou 0,72, por exemplo, para garrafa de água.

A concentração de acetaldeído em resinas de poliéster é uma propriedade importante das resinas e pode determinar se uma resina particular é adequada para, por exemplo, uma aplicação de contato de água ou alimento. Durante o processamento das resinas de poliéster convencionais, a decomposição da resina durante o processamento (por exemplo, como acompanha uma mudança tal como uma perda em IV) pode levar à formação de acetaldeído. Em uma concretização da presente invenção, um processo de modo que inclui o processamento de uma resina de poliéster seja realizado com uma taxa relativamente mais baixa de aumento na concentração de acetaldeído em relação à concentração de acetaldeído na resina de poliéster antes do processamento de tais como submissão da resina de poliéster a uma história térmica que inclui fusão e solidificação da resina de poliéster.

Em uma concretização da invenção, a quantidade de acetaldeído formada durante o processamento da resina produzida sem polimerização de estado sólido pode ser menos do que a quantidade de acetaldeído formada durante o processamento de uma resina convencional produzida com um processo incluindo polimerização de estado sólido. Preferivelmente, durante o processamento de uma resina produzida sem polimerização de estado sólido, a quantidade de acetaldeído formada durante processamento

não é mais do que a quantidade de acetaldeído formada durante o processamento de uma resina convencional produzida com um processo incluindo polimerização de estado sólido. Mais preferivelmente, a quantidade de acetaldeído formada durante o processamento da invenção é pelo menos 5% menos do que a quantidade de acetaldeído formada durante o processamento de uma resina convencional, mais preferivelmente pelo menos 10% menos, ainda mais preferivelmente pelo menos 15% menos, mais preferivelmente pelo menos 20%, ainda mais preferivelmente pelo menos 25% menos, especialmente preferivelmente pelo menos 30% menos do que a quantidade de acetaldeído formada na resina convencional, e mais preferivelmente pelo menos 50% menos do que a quantidade de acetaldeído formada durante o processamento de uma resina de poliéster convencional. A quantidade da redução em acetaldeído é calculada por medição do acetaldeído antes e depois da fusão e do processamento da invenção e determinação da mudança em acetaldeído formado em relação à quantidade de acetaldeído formado na resina convencional.

Durante normal processamento das resinas de poliéster (por exemplo, durante a fusão e o processamento das resinas convencionais), não é incomum para a concentração de acetaldeído no polímero (por exemplo, o artigo moldado) a ser de 300% a 1.000% maior do que a quantidade de acetaldeído presente na resina, por exemplo, nos péletes e/ou lascas, antes do processamento (por exemplo, antes da fusão e moldagem por injeção para formar uma pré-forma). Em uma invenção a quantidade de acetaldeído é provável de aumentar na resina depois de um processamento na ausência de limpadores de acetaldeído ou agentes de redução. No entanto, o aumento na concentração de acetaldeído observado na invenção pode ser menos do que o aumento na concentração de acetaldeído observada quando fusão e/ou processamento de resinas de poliéster convencionais produzidas por polimerização de estado sólido. Em uma concretização, a concentração de acetaldeído em um artigo moldado da invenção aumenta por não mais do que 500% depois da fusão e processamento (por exemplo, moldagem por injeção convencional da resina para formar uma pré-forma de garra-

fa), preferivelmente não mais do que 300%, preferivelmente não mais do que 250%, ainda mais preferivelmente não mais do que 225%, ainda mais preferivelmente não mais do que 200%, especialmente preferivelmente não mais do que 175%, ainda mais preferivelmente não mais do que 150%, especialmente preferivelmente não mais do que 100%. Em outras concretizações a quantidade de aumento de acetaldeído observada para a resina virgem em comparação com a resina virgem depois de um processamento (por exemplo, moldagem por injeção) não é mais do que um aumento de 100% no acetaldeído.

10 Em uma outra concretização da invenção as composições poliméricas da invenção contêm um ou mais aditivos tais como materiais de enchimento. Materiais de enchimento podem conter materiais tais como argilass, nanomateriais e/ou outros materiais poliméricos, por exemplo, nylon.

15 ~~As composições de poliéster da invenção preferivelmente con-~~
têm uma resina de PET que contém unidades de monômero de IPA copolimerizadas. A invenção inclui pelo menos uma resina de PET de baixo teor de IPA e de alta teor de IPA. Por exemplo, um composição de baixo teor de IPA (i) que contém uma resina de PET tendo uma quantidade de unidades de monômero de IPA de até 6% em mol. Em uma concretização preferida e
20 uma resina de PET de baixo teor de IPA contém até 5% em mol de unidades de monômero de IPA. Mais preferivelmente, a resina de PET de baixo teor de IPA contém de 2-4% em mol de unidades de monômero de IPA polimerizadas com base no número total por mols de unidades de monômero de ácido dicarboxílico. Aqui em seguida a resina de PET contendo uma quantidade baixa de unidades de monômero de é chamada de uma a uma resina
25 de PET de baixo teor de IPA.

Uma outra resina de PET é uma resina de PET de alto teor de IPA, por exemplo (ii) resina de PET de alto teor de IPA em que unidades de monômero de IPA estão presentes em uma quantidade de desde 6-30% em
30 mol, preferivelmente de 8-25%, mais preferivelmente de 9-20% e mais preferivelmente cerca de 10-15% em mol com base no número total de moles de ácidos dicarboxílicos no polímero de PET. Outras faixas incluem de 10-

28%, de 12-30 %, e todas as faixas e subfaixas que aparecem entre e qualquer um de 14%, 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, e 26% e/ou as faixas afirmadas acima.

Assim, em concretizações preferidas, as composições de poliéster da invenção podem conter uma resina de PET de matriz tal como uma resina de baixo teor de IPA ou resina de alto teor de IPA descrita acima de juntamente com um ou mais aditivos tal como um material de enchimento inorgânico ou uma resina de co-barreira. Preferivelmente uma composição compreendendo a resina de baixo teor de IPA contém de 2-8% em peso de uma resina de co-barreira, onde % em peso é com base no peso total da composição. Mais preferivelmente, a resina de co-barreira está presente na resina de PET de baixo teor de IPA de matriz em uma quantidade de desde 3-6% em peso, e ainda mais preferivelmente a resina de co-barreira está presente em uma quantidade de desde 4-5% em peso.

Em uma outra concretização preferida, a composição de PET da invenção contém resina de alto teor de IPA como uma matriz e uma resina de co-barreira. A resina de co-barreira está preferivelmente presente na matriz da resina de PET de alto teor de IPA em uma quantidade de até 2,5% em peso, preferivelmente menos do que 1,5% em peso, mais preferivelmente até 0,5% em peso, onde a percentagem em peso é com base no peso total da composição.

Em uma concretização preferida a composição de poliéster polimérica contém um material de enchimento de argila sólido e/ou nanomaterial. O material de enchimento de argila é preferivelmente na forma de uma argila expandida ou mica expandida. Exemplos de argilas e/ou micas expandidas incluem organo-argilas. Alguns materiais organo-argilas são preferidos. Organoargilas tais como Cloisite 93A, Cloisite 30B, e outros produtos de Cloisite da Southern Clay Products, Gonzalez, TX mostram excelente esfoliação em uma matriz de resina de MXD6 (6001 ou 6007). A dosagem de organoargilas 30B ou 93A pode ser cerca de 5% em peso. Outras faixas que o material de enchimento pode estar presente incluem de 1-10% em peso, de 2-8% em peso, e de 3-6% em peso. Preferivelmente, a organoargila está

presente em uma matriz contendo uma resina contendo MXD6 e a organo-argila está presente 3m uma quantidade de cerca de 5% em relação às resinas de MXD6 totais. O material de enchimento pode estar presente em outras quantidades tais como de 1 a 20% em peso, de 2 a 15% em peso, de 3 a 10% em peso e de 6 a 8% em peso. Misturas da organoargila com uma resina contendo amina podem ser combinadas fundidas com composições de resinas de PET para se obter uma composição compreendendo uma resina de matriz, um material de enchimento de organoargila e uma resina de co-barreira. Isso é uma abordagem promissora para nanoplaquetas a serem indiretamente dispersas em uma materiz de resina de poliéster.

Preferivelmente os materiais de organoargila e/ou de nanomaterial são plaquetas de silicato de magnésio alumínio estratificadas em escala nanométrica organicamente modificadas. Tipicamente as organoargilas organicamente modificadas são derivadas de plaquetas que são cerca de espessura de 1 nanômetro e de transversalmente de 70-150 nanômetros. O processo de modificação orgânica das plaquetas inclui o contato das plaquetas com produtos químicos orgânicos tais como sais de amônio quaternário. Por exemplo, argilas de nanopartícula contactada com sais de amônio quaternário tais como sal de amônio quaternário de sebo hidrogenado de dimetil benzila (2MBHT), são de amônio quaternário de sebo de metil bis(2-hidroxietila) (MT2EtOH), e amônio de sebo diidrogenado de metila (M2HT) são preferidos. Tamanhos de partícula podem ser cerca de 6 micra mas qualquer tamanho de partícula que permite inclusão homogênea das partículas na matriz e/ou da resina de co-barreira podem ser usados.

Em uma concretização preferida a organoargila e/ou nanomaterial é primeiramente disperso na resina de co-barreira tal como uma copoli-amida de MXDA tal como um contendo IPA e ácido tereftálico juntamente com uma quantidade de etileno glicol ou outro diol e MXDA (meta-xileno di-amina). Em primeiro lugar dispersão do material de enchimento inorgânico tal como material de enchimento de organoargila na resina de co-barreira (por exemplo, em uma resina de MXDA-copoliamida) o material de enchimento inorgânico pode ser melhor disperso na resina de matriz de poliéster

(por exemplo, a resina de PET de matriz).

O material de enchimento inorgânico pode ser disperso na resina de co-barreira no estado sólido por misturação pós do material de enchimento inorgânico e a resina de co-barreira. A mistura de pós pode então ser
5 misturada diretamente com a resina de matriz fundida ou, pode ser misturada com uma resina fundida depois da primeira fusão da mistura da resina de co-barreira e do material de enchimento inorgânico.

Em uma concretização uma carga principal de co-barreira/material de enchimento inorgânico é preparada. O material de enchimento inorgânico é misturado com resina de co-barreira fundida para formar péletes
10 e/ou fios de uma carga principal que contém a resina de co-barreira como a resina de matriz e, disperso ali, o material de enchimento inorgânico. O material de enchimento inorgânico pode estar presente em uma quantidade de até 25% em peso com base no peso total da carga principal de co-barreira/
15 material de enchimento inorgânico. Preferivelmente, o material de enchimento inorgânico está presente em uma quantidade de até 20%, mais preferivelmente em uma quantidade de até 15%, em uma outra concretização preferida o material de enchimento inorgânico está presente na mistura e/ou resina de carga principal de co-barreira/material de enchimento inorgânico
20 em uma quantidade de até 10% em peso, mais preferivelmente de 1-5% em peso.

O material de enchimento inorgânico pode estar presente em uma quantidade de 0,05 a 2,5% em peso com base no peso total da composição. Mais preferivelmente, o material de enchimento inorgânico está presente
25 em uma quantidade de 0,1 a 2,0% em peso, ainda mais preferivelmente de 0,5 a 1,5 % em peso e mais preferivelmente o material de enchimento inorgânico está presente em uma quantidade de cerca de 1% em peso.

Em uma outra concretização preferida a composição de poliéster polimérica (por exemplo, composição de PET) é misturada com um polímero
30 material de enchimento tal como um polímero à base de amida em pó (por exemplo, nylon) ou outros materiais termoplásticos. As resinas da invenção (por exemplo, composição de resina de poliésteres) podem conter um ou

mais poliamidas ou termoplástico. Qualquer poliamida pode estar presente nas composições de invenção incluindo, por exemplo: poli(m-xileno adipamida), poli(hexametileno adipamida), policaprolactama, poli(hexametileno isoftalamida), e poli(hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida). Poliamidas que

5 são copolímeros de, por exemplo, um poliéster podem também estar presentes. Qualquer copolímero de poliamida/poliéster pode estar presente na composição da invenção incluindo: poliamidas que incluem unidades polimerizadas de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cicloexano dicarboxílico, meta-xilenodiamina, para-xilenodiamina, 1,3- ou 1,4-cicloexano(bis)metileno,

10 um ou mais ácidos alifáticos com 6-12 átomos de carbono, amino ácidos alifáticos com 6-12 átomos de carbono, lactamas com 6-12 átomos de carbono, diaminas alifáticas com 4-12 átomos de carbono. Dendrímeros de poliamida podem estar presentes incluindo dendrímeros de poliamida que contêm ácidos dicarboxílicos polimerizados. Poliamidas preferidas são poli(m-

15 xilileno adipamida), poli(hexametileno adipamida), policaprolactama, poli(hexametilenoisoftalamida, poli(hexametilenoadipamida-co-isoftalamida), poli(hexametilenoadipamida-co-tereftalamida). Especialmente preferido é MXD6 que é um polímero de meta-xililenodiamina e ácido adípico. Também preferidos são copolímeros de MXD6 com um ácido ftálico. Combinações de

20 MXD6 com uma ou mais resinas de poliéster tais como resinas de polietileno tereftalato e/ou polietileno tereftalato modificadas com meta-xililenodiamina. O material de enchimento de polímero pode estar presente em quantidades de desde 1-20%, de 2-18%, de 4-16%, de 5-15%, de 6-12%, e 8-11% e qualquer faixa ou sub-faixa entre os valores afirmados, com base no peso

25 total da resinas.

Composições de resina preferidas da invenção incluem combinações ou misturas de PET com pelo menos uma de uma poliamida, tal como polímero de MXD6, ou um MXD6 em que até 25% das unidades de monômero de ácido adípico são substituídas com um ácido dicarboxílico tal

30 como ácido isoftálico. No lugar do copolímero uma combinação de PET com um diferente poliéster tal como polietileno naftalato (PEN) pode ser usado.

Um material de enchimento orgânico pode preferivelmente estar

presente em uma quantidade de até 10% em peso. Mais preferivelmente o material de enchimento orgânico está presente em uma quantidade de desde 1 a 8% em peso. Ainda mais preferivelmente o material de enchimento orgânico está presente em uma quantidade de desde 3 a 6% em peso com base no peso total da composição. Mais preferivelmente o material de enchimento orgânico está presente em uma quantidade de cerca de 5% em peso.

Na moldagem por sopro por estiramento, as cadeias de PET podem se alinhar durante a orientação biaxial. A presença de nylon pode produzir alinhamento de cadeia ainda mais próxima quando comparada com PET devido à força intermolecular de ligação de hidrogênio. Para uma garrafa moldada a partir de resinas de PET padrão, pode-se observar cerca de 40% de aperfeiçoamento de barreira se uma diminui a temperatura das cadeias de PET por 12°C a partir da temperatura ambiente, por exemplo cerca de 25°C. Diminuição da temperatura das cadeias de PET também diminui sua eficácia livre de volume. Orientação molecular tende a aumentar a área interfacial da combinação. A ligação secundária (interação) entre PET e MXD6 (ou MXIPA) pode ser mais forte para reduzir a mobilidade de cadeia de tal modo a reduzir a eficácia livre de volume da combinação.

TEM é uma boa técnica para tirar as micrografias bidimensionais (2-D) da dispersão de fase secundária em uma fase contínua. TEM é também útil no entendimento da dispersão eficaz (esfoliação ou intercalação) de uma nanoargila modificada por orgânico em uma matriz de polímero orgânico. Para combinações de PET/MXD6 incompatíveis, o MXD6 em uma fase secundária é usualmente manchado com um ácido de fosfotungstíco aquoso a 1% ($12 \text{ WO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), que etiqueta grupos amina e finais. Se for necessário manchar o PET, usaria-se vapor de RuO_4 , que reage com finais de ácido. Se a amostra não fosse manchada, as linhas escurtas na imagem de TEM são as extremidades de plaquetas de organo-argila dispersas a alta ampliação. A plaqueta ou morfologia laminar explica a substancial redução de taxas de permeação de gás em combinações imiscíveis.

O desempenho de garras de barreira de resina de monocamada

depende, por exemplo, da resina de bases, do grau de cristalinidade, da orientação molecular de pré-formas por estiramento, e da distribuição de material resultante de garrafas. Pré-formas de PET são em geral projetadas para tirar vantagem do forte efeito de endurecimento por tensão para alcançar boa distribuição de material. Viscosidade intrínseca (IV) tem um efeito razoavelmente no comportamento de endurecimento por tensão de PET. Para as aplicações de CSD, pré-formas moldadas por injeção podem preferencialmente ter uma IV de desde 0,70 a 0,95 para produzir um estiramento normal para bom endurecimento por tensão.

10 Exemplos

A viscosidade intrínseca de amostras de uma composição de resina de poliéster foi testada. Conjuntos de controle incluíam uma composição de resina de poliéster contendo uma resina de poliéster comercialmente disponível, convencional produzida com um processo modo que incluía polimerização de estado sólido. A viscosidade intrínseca da composição de resina de poliéster era medida em material virgem antes de ser submetido a fusão outro que não o processo de peletização inicial.

Uma composição de resina de poliéster contendo apenas resina de poliéster produzida por um método não incluindo polimerização de estado sólido foi comparado com a resina de poliéster convencional. Exceto para IV, a resina produzida por polimerização sem estado sólido (por exemplo, a resina de acordo com a invenção) era a mesma na composição como uma resina de poliéster disponível comercialmente, convencional exceto quanto à diferença no método de fabricação.

As viscosidades intrínsecas antes e depois de um processamento de (isto é, antes e depois da moldagem por injeção para formar uma pré-forma de garrafa) são providas nas tabelas 1-4.

- Fusão e Condições de processamento:

As resinas foram secas antes moldagem por injeção. O conjunto de secadora estava a 148°C (300°F) com um ponto de condensação de desde -31,6 a -43,8°C (-25 a -47°F). Secagem foi realizada por pelo menos 6 horas antes da moldagem por injeção. Um molde de realização de garrafa

era água resfriada com um fornecimento de núcleo a 10°C (50°F). A temperatura estática da resina fundida era de 280°C a 295°C (537 a 563°F) com um pico de temperatura de fusão de desde 300°C a 320,5°C (572 a 609°F). Pressão de injeção hidráulica era de 112,5 a 167,6 MPa (1,175 a 1,750 psi).

- 5 Temperaturas de conjunto de distribuição de cano (total 5) eram de 282°C (540°F). Temperaturas de zona e pote de cabeça de arremeço eram de 279,44°C a 290,55°C (535 a 555°F). Zonas de extrusora eram de 239°C a 304°C (535 a 580°F). Prováveis resinas foram processadas sob condições similares. Exemplos de perfis de extrusora são providos abaixo de:
- 10 BHE-239°C (535°F); BH-239°C (535°F); E6-239°C (535°F); E5-282°C (540°F); E4-282°C (540°F); E3- 285°C(545°F); E2- 287°C (548°F); E1- 288°C (550°F).
- BHE- 282°C (540°F); BH- 282°C (540°F); E6-283°C (542°F); E5-286°C (547°F); E4-286°C (547°F); E3-289°C (552°F); E2-290,5°C (555°F); E1-
- 15 292°C (557°F).
- BHE-285°C (545°F); BH-285°C (545°F); E6-287°C (549°F); E5-290°C (554°F); E4-290°C (554°F); E3-293°C (559°F); E2-294°C (562°F); E1- 295,5°C (564°F).
- BHE-283°C (541°F); BH-285,5°C (546°F); E6-285,5°C (546°F); E5-285,5°C
- 20 (546°F); E4-290°C (554°F); E3-291°C (556°F); E2-292°C (558°F); E1-293°C (560°F).
- BHE-287°C (548°F); BH-289°C (553°F); E6-291°C (556°F); E5-291°C (556°F); E4-294°C (561°F); E3-291°C (566°F); E2-298°C (568°F); E1-299°C (570°F).
- 25 BHE-290,55°C (555°F); BH-293°C (560°F); E6-296,6°C (566°F); E5-296,6°C (566°F); E4-299°C (571°F); E3-302,2°C (576°F); E2-303,3°C (578°F); E1- 302°C (580°F).

Tabela 1

Grau de SSP em Refrigerante/cerveja				
Amostra	Forma	Cavidade	IV	
Amostra pré-secadora:	Lasca	NA	0,835	

Caixa 1				
Amostra pré-secadora: Caixa 2	Lasca	NA	0,837	
Amostra pré-secadora: Caixa 3	Lasca	NA	0,840	
Amostra pré-secadora: A 296,6°C (566°F)	Lasca	NA	0,829	
Amostra pré-secadora: B 299°C (571°F)	Lasca	NA	0,823	
Amostra pré-secadora: C 302,2°C (576°F)	Lasca	NA	0,826	
Amostra de pré-forma: A 296,6°C (566°F)	Pré-forma	8	0,799	
	Pré-forma	25	0,799	
Amostra de pré-forma: B 299°C (571°F)	Pré-forma	8	0,797	
	Pré-forma	25	0,797	
Amostra de pré-forma: C 302,2°C (576°F)	Pré-forma	8	0,791	
	Pré-forma	25	0,798	

A resina produzida sem polimerização de estado sólido era submetida às mesmas condições de secagem e moldagem por injeção como uma resina polimerizada de estado sólido convencional. As medições de viscosidade intrínseca são providas na Tabela 2 abaixo de.

Tabela 2

Grau de sem SSP Refrigerante/cerveja			
Amostra	Forma	Cavidade	IV
Amostra pré-secadora: Octabin 29	Lasca	NA	0,801
Amostra pré-secadora: Octabin 30	Lasca	NA	0,799
Amostra pró-secadora: D 296,11°C (565°F)	Lasca	NA	0,804
Amostra pró-secadora: E 298,88°C (570°F)	Lasca	NA	0,810
Amostra pró-secadora: F 301°C (575°F)	Lasca	NA	0,816
Amostra de pré-forma: D 296,11°C (565°F)	Pré-forma	8	0,792
	Pré-forma	25	0,790
Amostra de pré-forma: E 298,88°C (570°F)	Pré-forma	8	0,791
	Pré-forma	25	0,792
Amostra de pré-forma: F (575°F)	Pré-forma	8	0,799
	Pré-forma	25	0,798

Como pode ser visto a partir das 1 e 2 acima de, a viscosidade intrínseca da resina produzida por um processo incluindo mudanças de polimerização de estado sólido por cerca de 0,04 dL/g. Em comparação, uma resina produzida sem polimerização de estado sólido (por exemplo, a resina da invenção) mostra a redução em viscosidade intrínseca de apenas cerca de 0,015 dL/g quando o processamento de ambas as resinas são realizadas sob as mesmas condições.

Um teste similar foi realizado em uma resina de poliéster para o uso na formação de uma garrafa de água. As medições de viscosidade intrínseca para a resina produzida com polimerização de estado sólido em comparação com os dados para uma resina produzida sem polimerização de estado sólido nas Tabelas 3 e 4 abaixo, respectivamente.

Tabela 3

Grau de água com SSP			
Amostra	Forma	Cavidade	IV
Amostra pré-secadora: Caixa 4	Lasca	NA	0,741
Amostra pré-secadora: Caixa 5	Lasca	NA	0,740
Amostra pré-secadora: Caixa 6	Lasca	NA	0,747
Amostra pré-secadora: Caixa 7	Lasca	NA	0,739
Amostra pró-secadora: G (N/A)	Lasca	NA	0,744
Amostra pró-secadora: H (549°F)	Lasca	NA	0,732
Amostra pró-secadora: I (552°F)	Lasca	NA	0,738
Amostra de pré-forma: G (N/A)	Pré-forma	8	0,721
	Pré-forma	25	0,712
Amostra de pré-forma: H 287,22°C (549°F)	Pré-forma	8	0,711
	Pré-forma	25	0,710
Amostra de pré-forma: I 288,88°C (552°F)	Pré-forma	8	0,714
	Pré-forma	25	0,716

Tabela 4

Grau de água sem SSP				
Amostra	Forma	Cavida- de	IV	
Amostra pré-secadora: Octabin 69	Lasca	NA	0,774	
Amostra pré-secadora: Octabin 70	Lasca	NA	0,754	

Amostra pró-secadora: J 307,98°C (554°F)	Lasca	NA	0,760	
Amostra pró-secadora: K 292,77°C (559°F)	Lasca	NA	0,766	
Amostra pró-secadora: L 294,44°C (562°F)	Lasca	NA	0,769	
Amostra de pré-forma: J 290°C (554°F)	Pré-forma	8	0,753	
	Pré-forma	25	0,760	
Amostra de pré-forma: K 292,77°C (559°F)	Pré-forma	8	0,764	
	Pré-forma	25	0,758	
Amostra de pré-forma: L 294,44°C (562°F)	Pré-forma	8	0,768	
	Pré-forma	25	0,766	

Como foi observado para a resina de garrafa Refrigerante/ceveja das Tabelas 1 e 2, a redução em viscosidade intrínseca de uma resina de poliéster para o uso na fabricação de garrafas de água é substancialmente mais baixa quando a resina é fabricada sem polimerização de estado sólido em comparação com uma resina convencional que é fabricada sem polimerização de estado sólido. Por exemplo, a mudança de viscosidade intrínseca na resina que é usada no processo da invenção é cerca de 0,01 dL/g enquanto que a mudança de viscosidade intrínseca na resina convencional é cerca de 0,03 dL/g.

- 5
- 10 Duas resinas de Refrigerante/ceveja foram testadas quanto a qualificação de garrafa nas garrafas de 2 litros. Pré-formas foram moldadas por injeção em um molde de 48 cavidades e as garrafas foram moldadas por sopro por estiramento.

Sumário dos Testes

- 15 Ambas as resinas passaram por todos os testes de qualificação até agora com resultados comparáveis.

Métodos de teste, especificações e dados quantitativos são mostrados abaixo. O teste de rigidez de parede lateral não tem nenhuma especificação.

Tabela 5

Teste	Método	Sem SSP	SSP
Impacto por queda	Teste 1	Passagem	Passagem
	Teste 2	Passagem	Passagem
Pressão de rompimento	Teste 3	Passagem	Passagem
	Teste 4	Passagem	Passagem
Rigidez de parede lateral	Teste 5	Info Apenas	Info Apenas
Estabilidade térmica	Teste 6	Passagem	Passagem
Carga vertical	Teste 7	Passagem	Passagem
	Teste 8	Passagem	Passagem
Volumes	Teste 9	Passagem	Passagem
	Teste 10	Passagem	Passagem
Craqueamento por tensão	Teste 11	Passagem	Passagem
Tensão da parede lateral	Teste 12	Info Apenas	Info Apenas
Espaço de topo da garrafa AA	Teste 13	Passagem	Passagem
	Teste 14	Passagem	Passagem
Permeação de CO ₂	Teste 15	Passagem	Passagem

Procedimentos de teste, Especificação e ResultadosA) Impacto por queda – Teste 1

- 5 Vinte e quatro garrafas carbonadas a 4,2 +/- 0,1 de volumes de gás. Vinte garrafas condicionadas a 40°F (4,4°C), caíram sobre placa de aço girada a quente a 2 m de altura. Especificação - nenhuma falha.

Tabela 6

	Sem SSP	SSP
4,4°C (40°F)	Toda a passagem	Toda a passagem
70°F (21,1°C)	Toda a passagem	Toda a passagem

B) Impacto por queda – Teste 2

- 10 Vinte e quatro garrafas carbonatadas a 4,00 +/- 0,05 de volumes de gás. Todas as garrafas condicionadas a 21,1°C (70°F) e caíram sobre

uma placa de ângulo de aço a 1,83 m (6 pés) de altura. Vinte garrafas caíram verticalmente e doze garrafas caíram horizontalmente. Especificação - nenhuma falha.

Tabela 7

	Sem SSP	SSP
Queda vertical	Toda a passagem	Toda a passagem
Queda Horizontal	Toda a passagem	Toda a passagem

5 C) Pressão de rompimento - Impacto por queda – Teste 3

Vinte garrafas inicialmente pressurizadas a 0,79 MPa (100 psig), mantidas por 13 s e então a pressão aumentou a 0,17 MPa (10 psi) por segundo até 2,17 MPa (300 psig) ou falha. Especificação – garrafas deve resistir 0,79 MPa (100 psig) mínimo. Passagem.

10 Tabela 8

Pressão MPa (psig)	sem SSP	SSP
Média	1,29 (172,0)	1,36(183,0)
Desvio padrão	0,25(21,8)	1,07(17,8)
Min.	1,44(142,0)	1,49(141,0)
Max	1,44(194,9)	1,49(201,9)

D) Pressão de rompimento - Impacto por queda – Teste 4

Seis garrafas testadas. Nenhuma rampa ou pressão inicial mantida especificada. Especificação – Nenhuma falha menos do que 1,03 MPa (135 psig) e média – 3 Desvio padrão > 1,03 MPa (135 psig) para falhas de base e 0,93 MPa (>120 psig) para falhas de painel lateral. Passagem.

15

Tabela 9

Pressão MPa (psig)	Sem SSP	SSP
Média	1,33(178,3)	1,41(190,0)
Desvio padrão	0,21(16,0)	0,20(15,0)
Min,	1,12(148,0)	1,11(146,0)
Max	1,41(189,9)	1,49(200,9)
Média – 3 Desvio padrão	1,00(130,4)	1,10 (145,0)

E) Rigidez de parede lateral – Teste 5

Doze garrafas vazias. Dobrar painel de rótulo de 12 mm com uma sonda redonda de 8 mm. Registrar a carga a deflexão de 12 mm. Repetir a quatro pontos iguais na garrafa. Nenhuma especificação.

5 Tabela 10

Carga @ 12 mm (0,48 polegadas) VN(lbf)	Sem-SP	SSP
Média	0,99(222,81)	1,02(230,16)
Desvio padrão	0,029(6,5)	0,027(6,1)
Máximo	1,04 (234,09)	1,08(242,68)
Mínimo	0,924(207,78)	0,936 (210,47)

F) Estabilidade térmica – Teste 6

- Medir dimensões de garrafa exigidas em doze garrafas vazias. Carbonatar as mesmas doze garrafas carbonatadas a 4,2 +/- 0,1 de volumes de gás. Armazenar garrafas a 37,7°C (100°F) por 24 horas. Medir dimensões de garrafa exigidas. Especificação <3% de mudança de altura, <3% de mudança de diâmetro, < 28 mm (1,1 polegadas) mudança na linha de enchimento e <9 mm (0,35 polegadas) perpendicularidade final. A totalidade passou.

Tabela 11

	Sem SSP		SSP	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Peso (gramas)	50,1	0,06	50,1	0,04
Altura inicial [cm(in)]	30,137 (11,865)	0,005 (0,002)	30,132 (11,863)	0,008 (0,003)
% de Mudança de altura	1,39%	0,001	1,40%	0,001
Mudança em linha de enchimento [cm(in)]	1,336 (0,526)	0,011 (0,010)	1,300 (0,512)	0,046 (0,018)
Depuração de base				
Inicial [cm(in)]	0,472 (0,186)	0,010 (0,004)	0,485 (0,191)	0,012 (0,005)

Tabela 11

	Sem SSP		SSP	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Final [cm(in)]	0,450 (0,177)	0,008 (0,003)	0,437 (0,172)	0,013 (0,005)
Perpendicularidade final	0,043	0,023	0,062	0,030
% de Mudança de diâmetro				
% Mudança no Pescoço	0,20%	0,001	0,18%	0,001
% de Mudança de rótulo superior	1,36%	0,000	1,36%	0,001
% de Mudança de rótulo do meio	1,65%	0,001	1,59%	0,001
% de Mudança de rótulo inferior	1,96%	0,001	1,84%	0,001
Carbonatação final	3,73	0,032	3,75	0,022
Peso de base (gramas)	15,9	0,236	15,9	0,184
Peso de painel (gramas)	20,1	0,200	20,2	0,162
Peso de ombro (gramas)	14,6	0,105	14,6	0,087

G) Carga vertical – Teste 7

- Doze garrafas Platten vazias a 25 mm acima de velocidade de topo e final a 0,85 cm/s (20 in/min). Testar até a falha e registrar carga máxima. Especificação média de 30 kg (66 lbs) e nenhum menos do que 20 kg (44 lbs).

Tabela 12

Carga máxima (lbf)	Sem SSP	SSP
Média	67,61	67,37
Desvio padrão	7,928	5,924
Máximo	89,64	90,36
Mínimo	57,37	60,70
	PASSAGEM	PASSAGEM

H) Carga vertical – Teste 8

Vinte e quatro garrafas vazias envelhecidas por 72 horas. Velocidade de topo a 0,85 cm/s (20 in/min). Teste a deflexão de 0,15. Especificação (35 lbs) e média – 3 (desvio padrão) > 15,9 kg (35 lbs).

5 Tabela 13

Carga compressiva a defecção de 0,15" (lbf)	Sem SSP	SSP
Média	62,3	62,3
Desvio padrão	8,400	6,714
Máximo	86,4	84
Mínimo	51,5	53,8
Média – 3(Desvio padrão)	37,1	42,2
	PASSAGEM	PASSAGEM

I) Volumes – Teste 9

Doze garrafas enchidas para extravasar e ponto de enchimento, Especificação – no garrafas > +/- 1% em volume, média < +/- 0,5% em volume. Passaram

10 J) Volumes – Teste 10

Seis garrafas enchidas para extravasar e ponto de enchimento, Especificação – um garrafas >17 ml ou <9 ml, média não >10 ml ou <0 ml. Passaram

Tabela 14

Capacidade de extravasamento		Sem SSP	SSP
	<u>Média, (mL)</u>	<u>2077,40</u>	<u>2076,70</u>
	<u>Desvio padrão</u>	<u>0,38</u>	<u>0,34</u>
	<u>Min</u>	<u>2076,82</u>	<u>2076,02</u>
	<u>Max</u>	<u>2078,02</u>	<u>2077,22</u>
Ponto de enchimento Capacity?			
	<u>Média, (mL)</u>	<u>2027,69</u>	<u>2026,27</u>
	<u>Desvio padrão</u>	<u>1,42</u>	<u>0,76</u>
	<u>Min</u>	<u>2026,41</u>	<u>2025,61</u>
	<u>Max</u>	<u>2031,02</u>	<u>2028,51</u>

K) Craqueamento por tensão – Teste 11

- Cada garrafa é enchida para nível de enchimento com $22 \pm 2^\circ\text{F}$ ($-5,5 \pm -2^\circ\text{C}$) água, pressurizada para $632,22 \pm 3,44$ MPa ($77 \pm 0,5$ psig) é mantida por 5 minutos. Cada garrafa é colocada em solução de 0,2% de NaOH e o tempo até a falha registrado. Passou

Tabela 15

Tempo de falha		sem SSP	SSP
	Média	1:06:26	1:08:20
	Desvio padrão	0:54:48	0:51:30
	Máx	3:00:00	2:51:03
	Min	0:12:48	0:17:43
Peso de base (g)			
	Média	15,8	15,7
	Desvio padrão	0,2	0,2
	Max	16,3	16,0
	Min	15,5	15,3

L) Tensão da parede lateral – Teste 12

- Seções de uma parede lateral de garrafa são cortadas a partir de uma garrafa e são cortadas em uma barra de tensão de osso de cachorro. Seis amostras são produzidas a partir de cada amostra. Três amostras são cortadas na direção axial das garrafas e três amostras na direção radial de uma garrafa.

Tabela 16

Módulo (Cursor Young's)		Sem SSP Radial	SSP Radial	Sem SSP Axial	SSP Axial
	Média	312405	322751	220720	162800
	Desvio padrão	15335,73187	22514,1	12932,8	9927,8
Carga máx.					
	Média	96,345	91,98	73,76	74
	Desvio padrão	0,4	1,5	6,5	2,7

Tensão @ Carga máx.					
	Média	31670,07	31967,46	27047,22	26870,67
	Desvio padrão	142,1	319,9	2188,8	1037,9
Esforço @ Carga max.					
	Média	38,26	35,9	214,32	265,16
	Desvio padrão	0,9	2,1	26,7	15,2
Tensão @ Rendimento					
	Média	31670,07	31967,46	13075,27	13245,95
	Desvio padrão	142,1	319,9	338,7	219,7
Esforço @ Rompimento					
	Média	40,505	37,84	216,66	267,94
	Desvio padrão	1,0	1,9	26,7	16,1

M) Garrafas Espaço de topo AA – Teste 13

Seis garrafas purgadas depois da 24 horas com nitrogênio, Especificação <5 µg/l, passaram,

Tabela 17

(µg/l)	Sem SSP	Sem SSP
Média	1,1	1,0
Desvio padrão	0,1	0,1
Máximo	1,2	1,2
Mínimo	0,9	0,8

5 N) Garrafas Espaço de topo AA – Teste 14

Seis garrafas armazenadas a 21,11°C (70°F) por 24 horas e então purgadas com nitrogênio. Especificação <3 µg/l, passaram,

Tabela 18

	Sem SSP	Sem SSP
Média	1,2	0,9
Desvio padrão	0,1	0,2

Máximo	1,4	1,2
Mínimo	1,1	0,7

O) Permeação de CO₂– Teste 15

Carbonato com gelo seco para 4,0 +/- 0,1 de volumes de gás. Depois da 49 dias 17,5% de perda ou menos. Especificação >14 semanas, passaram.

5 Tabela 19

Sem SSP	SSP
15,1 semanas (+/- 0,3)	14,9 semanas (+/- 0,3)

Uma comparação de encolhimento de molde entre sem SSP resinas (por exemplo, invenção) e resinas de SSP é tabulada abaixo nas Tabelas 20-22.

Tabela 20

	T 10º Parte Line		T 90º Parte Line		Forma oval? p.44		Diâmetro interno (ID)	
Spec	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP
Nominal	1,080	1,080	1,080	1,080			0,856	0,856
Mínimo	1,075	1,075	1,075	1,075			0,851	0,851
Máximo	1,085	1,085	1,085	1,085			0,861	0,861
Real								
Média	1,079	1,079	1,078	1,078	0,001	0,001	0,857	0,857
Mínimo	1,077	1,077	1,077	1,077	0,000	0,001	0,855	0,856
Máximo	1,081	1,080	1,080	1,080	0,001	0,000	0,858	0,859
Diferença	0,004	0,003	0,003	0,004	0,001	0,001	0,003	0,003
Desvio padrão	0,0008	0,0005	0,0009	0,0010			0,0008	0,0012

Tabela 21

	E 10° Parte Line		E 90° Parte Line		Forma oval		A Dimensão	
Spec	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP
Nominal	0,982	0,982	0,982	0,982			1,101	1,101
Mínimo	0,977	0,977	0,977	0,977			1,096	1,096
Máximo	0,987	0,987	0,987	0,987			1,106	1,106
Real								
Média	0,982	0,982	0,981	0,980	0,001	0,001	1,100	1,100
Mínimo	0,981	0,980	0,980	0,980	0,000	0,000	1,098	1,098
Máximo	0,983	0,984	0,981	0,981	0,002	0,003	1,102	1,101
Diferença	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
Desvio padrão	0,0005	0,0010	0,0005	0,0005			0,0008	0,0007

Tabela 22

	SRL		Dimensão D		Dimensão S	
Spec	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP	Sem SSP	SSP
Nominal	0,827	0,827	0,555	0,555	0,067	0,067
Mínimo	0,817	0,817	0,547	0,547	0,062	0,062
Máximo	0,837	0,837	0,563	0,563	0,072	0,072
Real						
Média	0,826	0,826	0,556	0,555	0,068	0,067
Mínimo	0,825	0,825	0,554	0,554	0,066	0,066
Máximo	0,828	0,828	0,557	0,557	0,069	0,069
Diferença	0,003	0,002	0,003	0,004	0,003	0,003
Desvio padrão	0,0006	0,0007	0,0007	0,0007		

Os dados de encolhimento mostram que a resina da invenção pode prover o mesmo encolhimento de molde de resinas convencionais preparadas com polimerização de estado sólido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um artigo modelado a partir de uma resina de poliéster sólida contendo um polímero de poliéster, compreendendo:

5 formação do artigo modelado por fusão e processamento do polímero de poliéster sem mudar a viscosidade intrínica do polímero de poliéster por mais do que 0,025 dL/g;

 em que o polímero de poliéster antes da fusão tem um viscosidade intrínica de desde 0,70 a 0,95, e

10 em que a resina de poliéster é produzida por um processo que satisfaça uma ou mais condições selecionadas do grupo que consiste em (i) sem polimerização de estado sólido, (ii) alta policondensação de fusão de IV, e (iii) tendo cristalização térmica latente direta.

 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, ulteriormente
15 compreendendo:

 polimerização de uma mistura compreendendo uma ou mais unidades de diol e uma ou mais unidades de ácido carboxílico, ou ésteres de um ácido carboxílico, para formar uma resina fundida contendo unidades de monômero polimerizadas, e solidificação do polímero fundido para formar a
20 resina de poliéster.

 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o processamento é um pelo menos um selecionado do grupo que consiste de moldagem por injeção, moldagem por extrusão, moldagem por laminação, moldagem por injeção de reação, moldagem por sopro por injeção, termoformação, e moldagem por sopro por estiramento de uma e duas etapas.
25

 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero de poliéster tem uma viscosidade intrínica de desde 0,75 a 0,85 dL/g antes da modagem.

 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que tanto o
30 polímero de poliéster antes da formação quanto a resina de poliéster do artigo modelado têm uma viscosidade intrínica de cerca de 0,80 dL/g .

 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a viscosi-

dade intríntrica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,02 dL/g em comparação a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster antes da fusão.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,015 dL/g em comparação a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster antes da fusão.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,01 dL/g em comparação a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster antes da fusão.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,005 dL/g em comparação a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster antes da fusão.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster do artigo modelado é a mesma que a viscosidade intríntrica do polímero de poliéster antes da fusão.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o processamento é moldagem por injeção, e o artigo modelado é uma pré-forma ou uma forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro, em que o processo ulteriormente compreende:

moldagem por sopro por estiramento da pré-forma ou da forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico em uma quantidade de desde 0 a 30% em mol com base no número total de mols da totalidade das unidades de monômero de ácido dicarboxílico na resina de poliéster.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico em uma quantidade de desde 0 a 5% em mol com base no número total de mols da

totalidade das unidades de monômero de ácido dicarboxílico na resina de poliéster .

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico em uma
5 quantidade de desde 5 a 25% em mol com base no número total de moles da totalidade das unidades de monômero de ácido dicarboxílico na resina de poliéster .

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster sólida compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico
10 em uma quantidade de desde 5 a 15% em mol.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster sólida compreende grupos reagidos de ácido tereftálico e etileno glicol.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de poliéster está na forma de pelo menos um de lascas, pelotas, pastilhas,
15 partículas esferoidais ou partículas elipsoidais.

18. Artigo moldado produzido por um processo, compreendendo:
formação do artigo moldado por fusão e processamento de uma resina de poliéster contendo um polímero de poliéster sem mudar a viscosi-
20 dade intrínseca do polímero de poliéster por mais do que 0,025 dL/g;

em que o polímero de poliéster antes da fusão tem uma viscosidade intrínseca de desde 0,70 a 0,95, e

em que a resina de poliéster é produzida por um processo que satisfaça uma ou mais condições selecionadas do grupo que consiste em (i)
25 sem polimerização de estado sólido, (ii) alta policondensação de fusão de IV, e (iii) tendo cristalização térmica latente direta.

19. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que o processamento é um pelo menos um selecionado do grupo que consiste de moldagem por injeção, moldagem por extrusão, moldagem por laminação,
30 moldagem por injeção por reação, moldagem por sopro por injeção, termoformação, e moldagem por sopro por estiramento de uma e duas etapas.

20. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que o

polímero de poliéster tem um viscosidade intrínica de desde 0,75 a 0,85 dL/g antes da moldagem.

21. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que tanto o polímero de poliéster antes da formação quanto o polímero de poliéster do artigo modelado têm uma viscosidade intrínica de cerca de 0,80 dL/g.

22. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a viscosidade intrínica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,02 dL/g em comparação a viscosidade intrínica do polímero de poliéster antes da fusão.

23. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a viscosidade intrínica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,015 dL/g em comparação a viscosidade intrínica do polímero de poliéster antes da fusão.

24. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a viscosidade intrínica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,01 dL/g em comparação a viscosidade intrínica do polímero de poliéster antes da fusão.

25. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a viscosidade intrínica do polímero de poliéster do artigo modelado é diminuída por não mais do que 0,005 dL/g em comparação a viscosidade intrínica do polímero de poliéster antes da fusão.

26. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a viscosidade intrínica do polímero de poliéster do artigo modelado é a mesma que a viscosidade intrínica do polímero de poliéster antes da fusão.

27. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que o processamento é moldagem por injeção, e o artigo modelado é uma pré-forma ou uma forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro, em que o processo ulteriormente compreende:

moldagem por sopro por estiramento da pré-forma ou da forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro.

28. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a resina de poliéster compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico

em uma quantidade de desde 0 a 30% em mol com base no número total de moles da totalidade das unidades de monômero de ácido dicarboxílico in a resina de poliéster.

29. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a
5 resina de poliéster compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico em uma quantidade de desde 0 a 5% em mol com base no número total de moles da totalidade das unidades de monômero de ácido dicarboxílico na resina de poliéster.

30. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a
10 resina de poliéster compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico em uma quantidade de desde 5 a 25% em mol com base no número total de moles da totalidade das unidades de monômero de ácido dicarboxílico na resina de poliéster.

31. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a
15 resina de poliéster sólida compreende unidades polimerizadas do ácido isoftálico em uma quantidade de desde 5 a 15% em mol.

32. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a resina de poliéster sólida compreende grupos reagidos de ácido tereftálico e etileno glicol.

20 33. Artigo moldado de acordo com a reivindicação 18, em que a resina de poliéster está na forma de pelo menos um de lascas, pelotas, pastilhas, partículas esferoidais ou partículas elipsoidais.

34. Processo for formação de um artigo moldado a partir de uma resina de poliéster contendo um polímero de poliéster, compreendendo;
25 formação do artigo moldado por fusão e processamento da resina de poliéster sem secar ou secagem parcial da resina de poliéster antes da fusão e o processamento;

em que o polímero de poliéster tem uma viscosidade intrínseca de desde 0,7 to 0,95 dL/g antes da fusão e a viscosidade intrínseca do polí-
30 mero de poliéster depois da fusão e do processamento diminuiu por não mais do que 0,05 dL/g, e

em que a resina de poliéster é produzida por um processo que

satisfaça uma ou mais condições selecionadas do grupo que consiste de (i) sem polimerização de estado sólido, (ii) alta policondensação de fusão de IV, e (iii) tendo cristalização latente direta.

5 35. Processo para a formação de um artigo moldado a partir de uma resina de poliéster sólida contendo um polímero de poliéster, compreendendo;

formação do artigo moldado por fusão e processamento de uma composição compreendendo a resina de poliéster e um ou mais aditivos,

10 em que o polímero de poliéster tem uma viscosidade intrínseca de desde 0,7 a 0,95 dL/g antes da fusão e o processamento e a viscosidade intrínseca do polímero de poliéster diminui por não mais do que 0,05 dL/g depois da moldagem e do processamento, e

15 em que a resina de poliéster é produzida por um processo que satisfaça uma ou mais condições selecionadas do grupo que consiste de (i) sem polimerização de estado sólido, (ii) alta policondensação de fusão de IV, e (iii) tendo cristalização latente direta.

36. Processo de acordo com a reivindicação 35, em que a composição compreende um ou mais aditivos selecionados do grupo que consiste de um limpador de acetaldeído e um redutor de acetaldeído.

Fig. 1 Processo de SSP

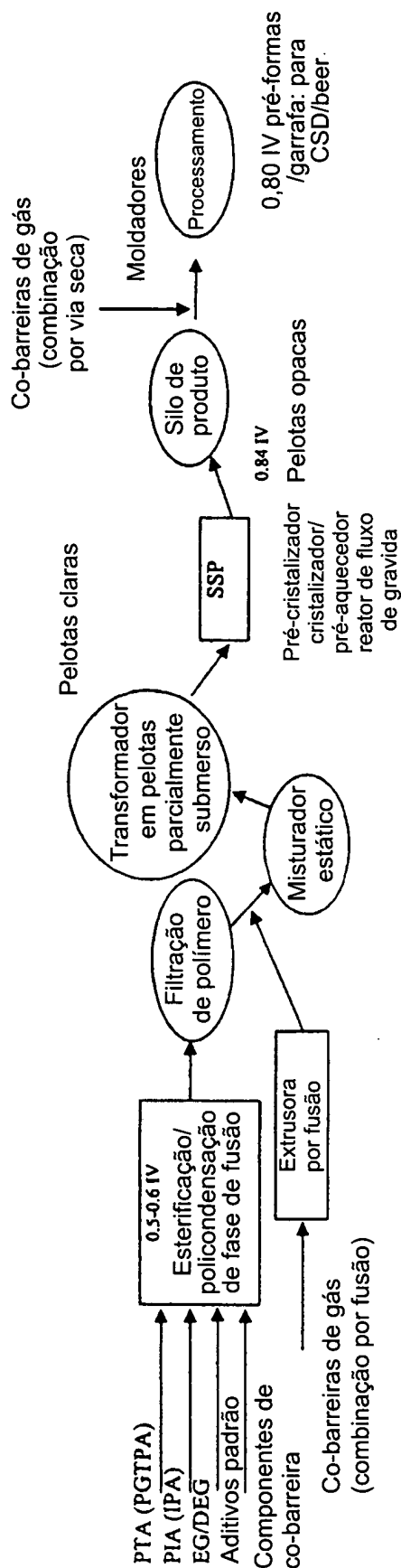
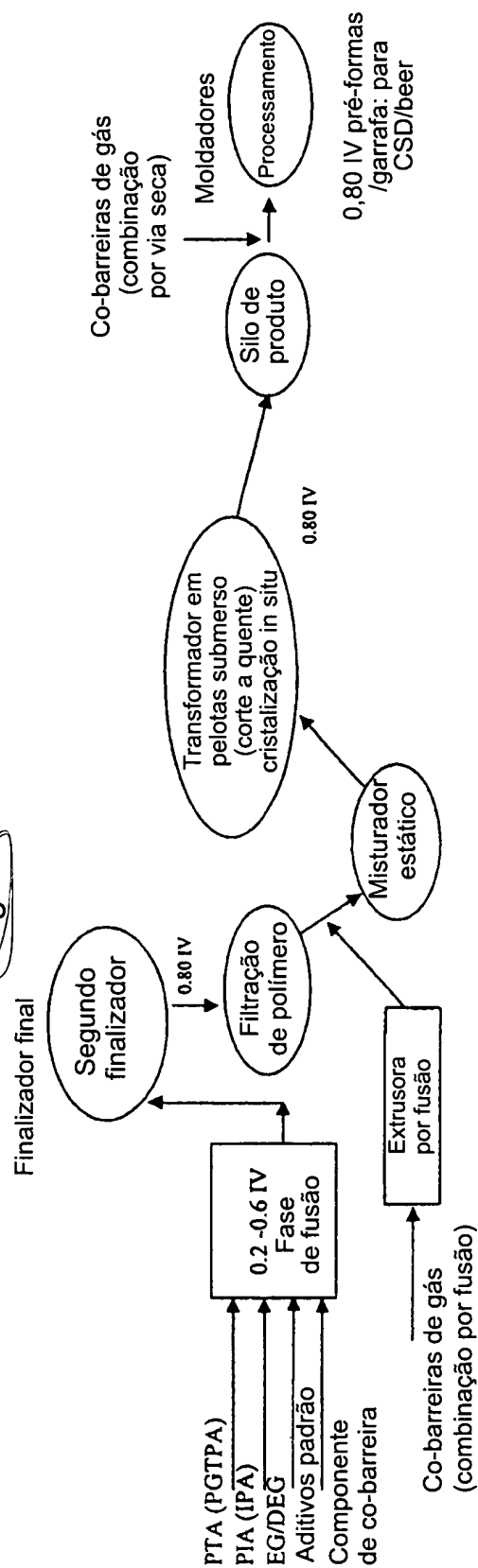


Fig. 2 Processo sem SSP



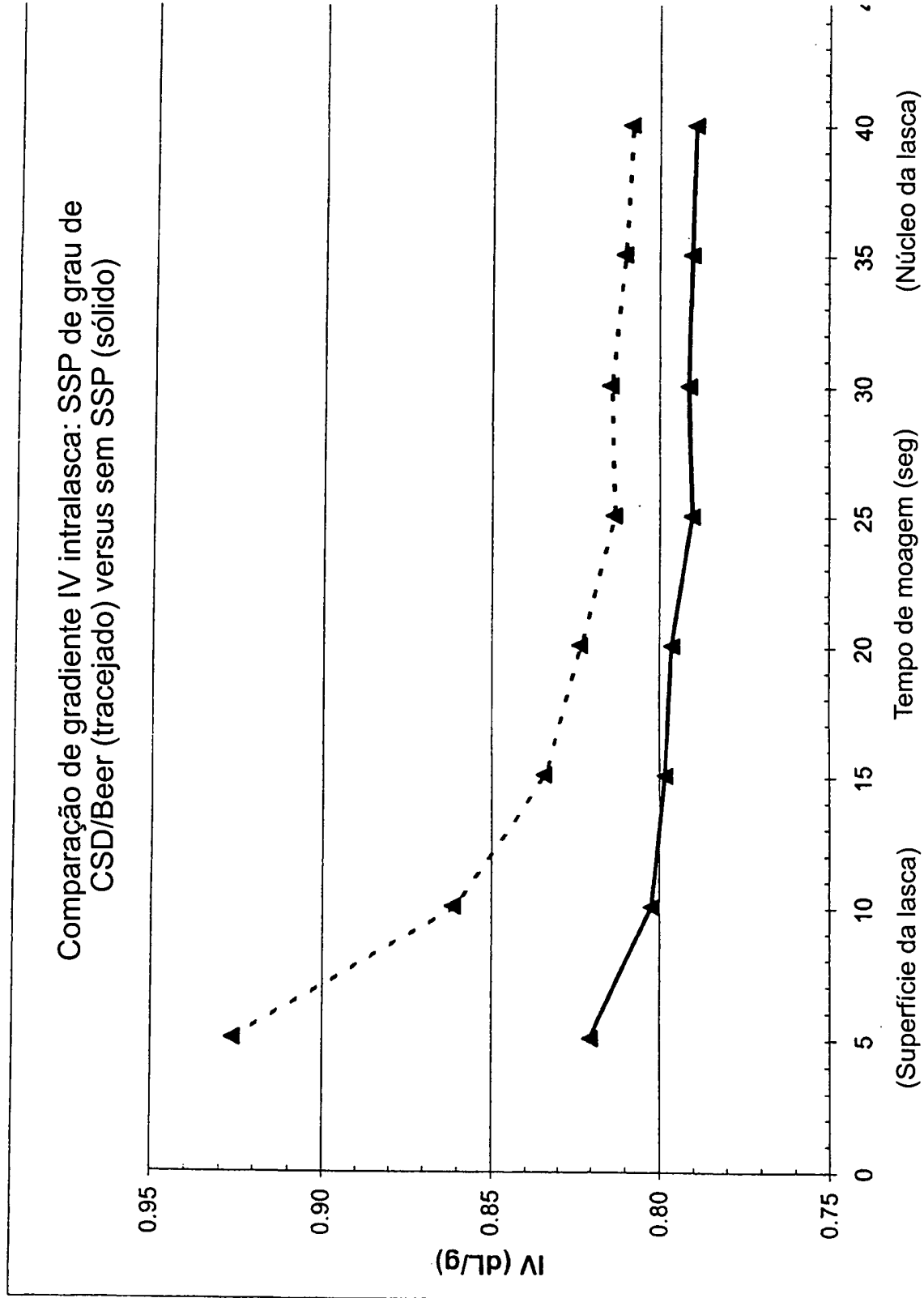


FIG. 3

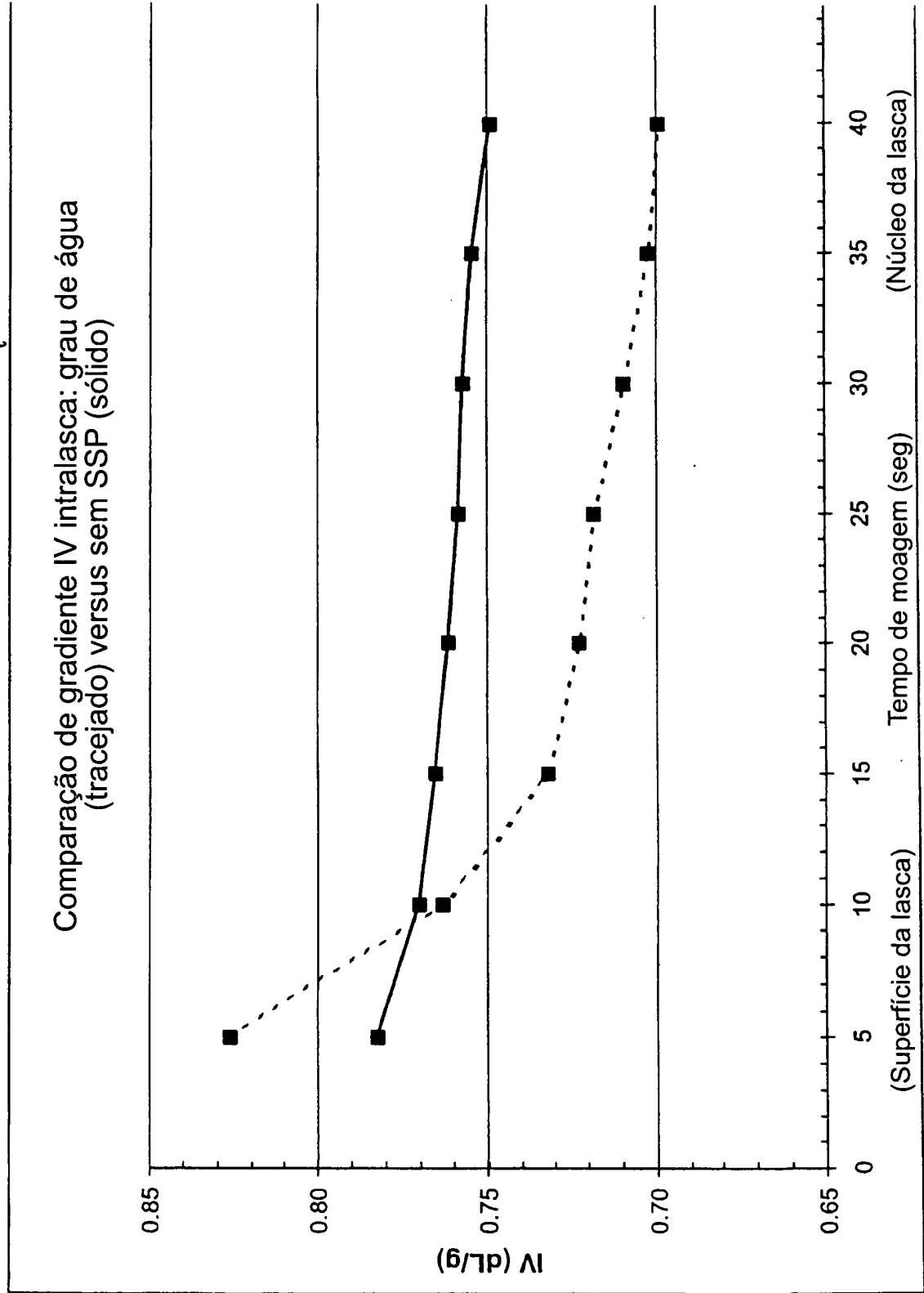


FIG. 4

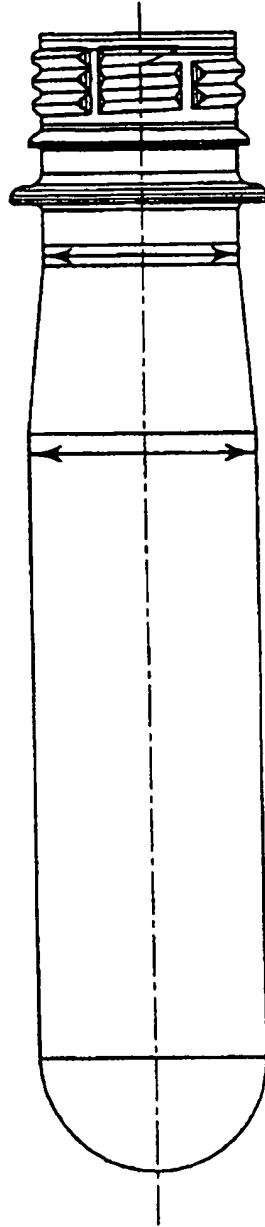


FIG. 5A

5/6

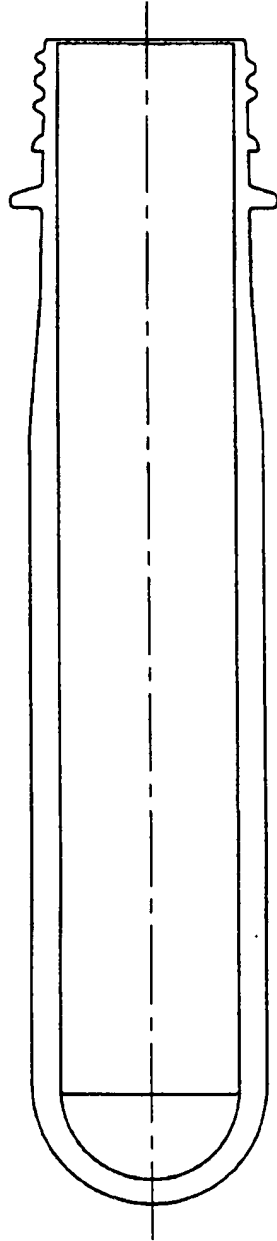


FIG. 5B

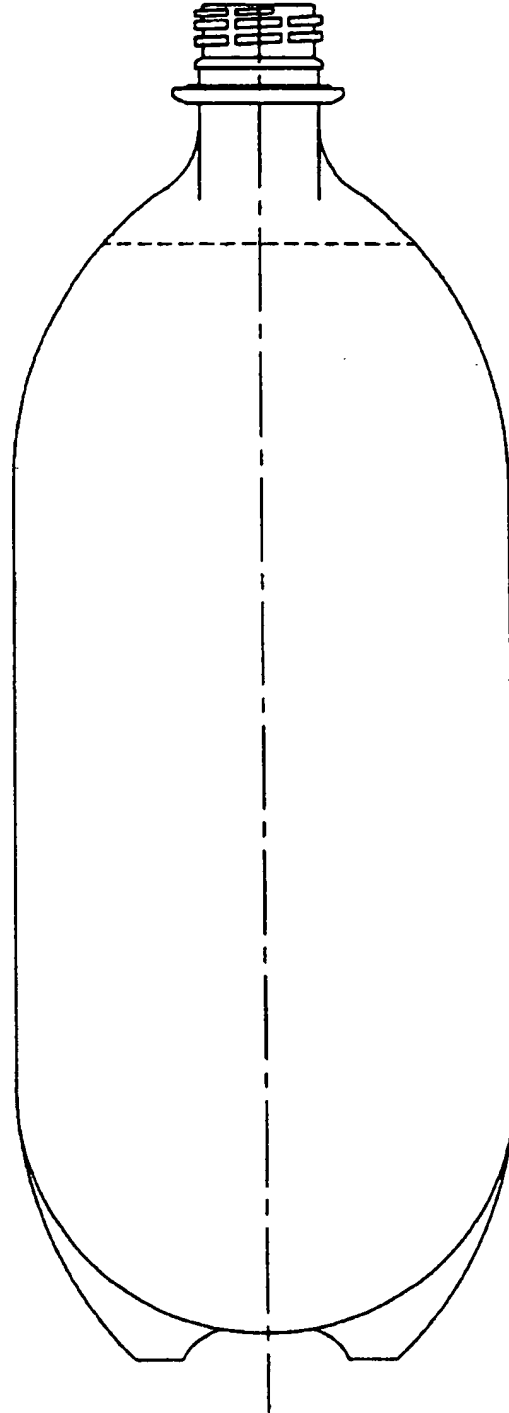


FIG. 6

RESUMO

Patente de Invenção: **"RESINAS DE EMBALAGEM DE CO-POLIÉSTER PREPARADAS SEM POLIMERIZAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO, UM MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE RESINAS DE CO-POLIÉSTER COM MU-**
5 **DANÇA DE VISCOSIDADE REDUZIDA, E RECIPIENTES E OUTROS ARTIGOS PREPARADOS PELO PROCESSO".**

A presente invenção refere-se a um método de processamento de uma composição de poliéster sem mudar a viscosidade intrínseca do polímero de poliéster por mais do que 0,025 dL/g tal como moldagem por inje-
10 ção de uma resina de PET para formar uma pré-forma de garrafa e moldagem por sopro de um recipiente a partir da pré-forma de garrafa.