



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

(11) PI 0413600-4 B1

(22) Data do Depósito: 05/08/2004

(45) Data de Concessão: 16/02/2016

(RPI 2354)



(54) Título: COMPOSIÇÃO PARA RECIPIENTES, PRÉ-FORMA OU RECIPIENTE, E, RECIPIENTE DE POLIÉSTER

(51) Int.Cl.: B29D 22/00; C08L 67/00; C08K 3/10; C08K 3/22; C08K 3/30

(52) CPC: B29D 22/00; C08L 67/00; C08K 3/10; C08K 3/22; C08K 3/30

(30) Prioridade Unionista: 26/08/2003 US 60/498,311

(73) Titular(es): INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.

(72) Inventor(es): SANJAY MEHTA, ZHENGUO LIU, XIAOYAN HUANG, DAVID A. SCHIRALDI

**“COMPOSIÇÃO PARA RECIPIENTES, PRÉ-FORMA OU RECIPIENTE, E,
RECIPIENTE DE POLIÉSTER”**

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A invenção está relacionada a combinações compatibilizadas de poliamidas em poliésteres, a um método para formar essas composições, e a recipientes produzidos dessas composições. De modo específico, as composições apresentam menos amarelado que as combinações precedentes. As combinações podem ser usadas como barreiras passíveis para gás, ou seqüestrantes para oxigênio ativos com a adição de um catalisador de metal de transição.

TECNOLOGIA PRECEDENTE

[002] Os materiais plásticos têm substituído as embalagens de vidro e de metal devido ao seu peso mais leve e menor índice de quebra, comparado com o vidro, e um custo potencialmente mais baixo. Uma grande deficiência dos poliésteres é a sua relativamente alta permeabilidade a gás. Isto restringe a vida em prateleira de refrigerantes carbonatados e materiais sensíveis ao oxigênio, tais como cerveja e sucos de frutas.

[003] As garrafas de múltiplas camadas contendo um polímero de baixa permeabilidade a gás na forma de uma camada interna, com poliésteres formando as outras camadas, têm sido comercializadas. As combinações desses polímeros de baixa permeabilidade a gás com poliésteres não têm tido sucesso devido à turvação que se forma no âmbito do sistema de duas-fases. A poliamida preferida é uma poliamida parcialmente aromática contendo grupos meta-xilileno, sendo em especial a poli(m-xilileno adipamida), MXD6.

[004] O boletim MXD6 (TR No. 0009-E) da Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Tóquio, Japão, mostra claramente que a turvação de

uma garrafa de múltiplas camadas contendo uma camada de 5% em peso de MXD6 é ~1%, comparado com 15% para uma combinação com os mesmos 5% em peso.

[005] No entanto, o uso de poliamidas parcialmente aromáticas como o polímero de baixa permeabilidade a gás, produz um aumento no amarelado do recipiente resultante.

[006] A Pat. US No. 4.501.781, para Kushida et al., divulga um recipiente em forma de garrafa, oco, moldado por sopro e biaxialmente orientado, compreendendo uma mistura de resina de polietileno tereftalato (PET) e uma resina de poliamida contendo grupo xilileno. Ambos os recipientes, de camada única e de múltiplas camadas, são divulgados, mas não há informação em relação à cor das garrafas.

[007] A Pat. US No. 5.650.469, para Long et al., divulga o uso de poliéster à base de ácido tereftálico combinado com níveis baixos (0,05 a 2,0% em peso) de uma poliamida, para reduzir o nível de acetaldeído do recipiente. Essas combinações produziram recipientes com menos amarelado que uma combinação produzida a partir de um poliéster à base de dimetil tereftalato, mas são ainda insatisfatórias devido aos altos níveis requeridos para baixarem (diminuírem) de modo significativo a permeabilidade a gás.

[008] As Pats. US Nos. 5.258.233, 5.266.413 e 5340884, para Mills et al., divulgam uma composição de poliéster compreendendo de 0,05 a 2,0% em peso de poliamida de baixo peso molecular. Com uma combinação de 0,5% em peso de MXD6, a turvação da garrafa aumentou de 0,7 para 1,2%. Nenhum dado relativo a permeação de gás ou cor é proporcionado.

[009] A Pat. US No. 4.837.115, para Igarashi et al., divulga uma combinação de poliamidas terminadas em amino com PET para reduzir os níveis de acetaldeído. Não houve aumento na turvação com a adição de 0,5% em peso de MXD6, mas com 2% em peso a turvação aumentou de 1,7 para

2,4%. Nenhum dado relativo a permeação de gás ou cor está proporcionado.

[010] A Pat. US No. 6.239.233, para Bell et al., divulga uma combinação de poliamidas terminadas em ácido, com PET, que possui um amarelado reduzido se comparada com poliamidas terminadas em amino. Nenhum dado relativo a permeação de gás está proporcionado.

[011] A Pat. US No. 6.346.307, para Al Ghatta et al., divulga o uso de um dianidrido de um ácido tetracarboxílico para reduzir o tamanho do âmbito dispersado de uma combinação de MXD6 em PET. Os exemplos não proporcionam dados sobre cor, mas, em um nível de combinação de 10% em peso de MXD6, a permeabilidade a oxigênio foi reduzida de 0,53 para 0,12 ml/garrafa/dia/atm, e a permeabilidade a dióxido de carbono foi reduzida de 18,2 para 7,02 ml/garrafa/dia/atm.

[012] A Pat. US No. 6.444.283, para Tirner et al., divulga que as poliamidas MXD6 de baixo peso molecular apresentam menos turvação que as MXD6 de peso molecular mais elevado, quando combinadas com PET. Os exemplos não proporcionam dados sobre cor, mas a 2% em peso de MXD6 (Mitsubishi Chemical Company, grau 6007) a permeabilidade a oxigênio de um filme orientado foi reduzida de 8,1 para 5,7 $\text{cm}^3\text{-mil}/645\text{cm}^2\text{-atm-dia}$, comparado a 6,1 para a MXD6 de baixo peso molecular.

[013] A Pat. US No. 4.957.980, para Koyayashi et al., divulga o uso de copoliésteres enxertados de anidrido maleico para compatibilizar as combinações poliéster-MXD6.

[014] A Pat. US No. 4.499.262, para Fagerburg et al., divulga poliésteres sulfo-modificados que proporcionam uma melhor taxa de geração de acetaldeído e uma taxa de estiramento plano crítica mais baixa. As combinações com poliamidas não foram discutidas.

[015] A Pat. Japonesa No. 2.663.578 B2, para Katsumasa et al., divulga o uso de 0,5 a 10%, em moles. de copolímeros sulfoisofalato como

compatibilizadores de combinações poliéster-MXD6. Nenhum dado sobre cor foi fornecido.

[016] O uso de um catalisador de metal de transição para promover o seqüestro de oxigênio nos recipientes de múltiplas camadas, de poliamida, e combinações com PET, foi divulgado nas patentes a seguir, por exemplo.

[017] As Pats. US Nos. 5.021.515, 5.639.815 e 5.955.527, para Cochran et al., divulgam o uso de um sal de cobalto como o catalisador de metal de transição preferido, e a MXD6 como a poliamida preferida. Não há dados relativos a cor ou turvação das combinações de poliamida.

[018] As Pats. US Nos. 5.281.360 e 5.866.649, para Hong, e a Pat. US No. 6.288.161, para Kim, divulgam combinações de MXD6 com PET e um catalisador de sal de cobalto. Não há dados relativos a cor ou turvação das combinações de poliamida.

[019] A Pat. US No. 5.623.047, para You et al., divulga o uso de uma composição de catalisador contendo um acetato de metal alcalino, de preferência 30 ppm de acetato de cobalto, para mascarar o amarelado nos poliésteres polimerizados de ácido tereftálico.

[020] O Pedido de Patente US 2003/134966 A1, para Kim et al., divulga o uso de octoato de cobalto e poliamidas contendo grupo xileno para uso em moldagem por sopro de extrusão com múltiplas camadas para uma clareza melhorada. A moldagem por sopro de extrusão minimiza a orientação do tamanho do âmbito de poliamida, comparado com recipientes de moldagem por sopro de estiramento por injeção. Nenhum dado sobre cor é fornecido.

[021] Existe a necessidade para uma composição de poliéster para barreira de gás melhorada que possa ser moldada por sopro de estiramento por injeção, na forma de um recipiente de camada única, que

possua um amarelado reduzido e uma turvação adequada. Isto é requerido particularmente para recipientes que venham a requerer uma longa vida em prateleira, tais como para cerveja e outros materiais sensíveis a oxigênio. Nenhuma dessas patentes divulga como este balanço de propriedades pode ser obtido.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[022] A presente invenção é uma melhoria em relação às combinações poliéster/poliamida conhecidas nesta tecnologia, pelo fato de que estas composições apresentam um amarelado reduzido.

[023] No sentido mais amplo, a presente invenção compreende uma combinação compatibilizada de poliéster e uma parcialmente aromática poliamida com um compatibilizador iônico e um sal de cobalto.

[024] O escopo mais amplo da presente invenção compreende também um recipiente que possui ambas as propriedades, de barreira ativa e passiva a oxigênio e de barreira a dióxido de carbono, com cor e clareza melhores que os recipientes conhecidos nesta tecnologia.

[025] No sentido mais amplo, a presente invenção compreende também um recipiente no qual o balanço das propriedades de barreira para gás, e de cor, podem ser balanceadas independentemente.

[026] No sentido mais amplo, a presente invenção é um método para combinar poliéster e poliamidas com um compatibilizador iônico e um sal de cobalto.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

[027] Os desenhos são para auxiliar aqueles especializados nesta tecnologia a entender a invenção e não significam uma limitação do escopo da invenção, de qualquer forma, além do escopo das reivindicações.

[028] A Figura 1 mostra um gráfico da taxa de permeação de oxigênio de corridas selecionadas do Exemplo 3.

[029] A Figura 2 mostra um gráfico da taxa de permeação de oxigênio de corridas do Exemplo 4.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[030] As composições da presente invenção compreendem: poliéster, poliamida parcialmente aromática, compatibilizador iônico, e um sal de cobalto.

[031] Os poliésteres podem ser preparados, em geral, por um dos dois processos, a saber: (1) o processo éster e (2) o processo ácido. O processo éster é aquele onde um éster dicarboxílico (tal como dimetil tereftalato) é reagido com etileno glicol ou outro diol em uma reação de troca de éster. Uma vez que a reação é reversível, é geralmente necessário remover o álcool (metanol, quando é empregado o dimetil tereftalato) para converter completamente as matérias primas em monômeros. Determinados catalisadores são bem conhecidos para uso na reação de troca de éster. No passado, a atividade catalítica era então seqüestrada pela introdução de um composto de fósforo, como por exemplo, ácido fosfórico, no término da reação de troca de éster. Em princípio, o catalisador da troca de éster era seqüestrado para evitar que uma cor amarelada viesse a ocorrer no polímero.

[032] Em seguida o monômero sofre uma policondensação, sendo que o catalisador empregado é em geral um composto de antimônio, germânio ou titânio, ou uma mistura destes.

[033] No segundo método para produzir o poliéster, um ácido (tal como o ácido tereftálico) é reagido com um diol (tal como etileno glicol) por uma reação direta de esterificação, que produz o monômero e água. Esta reação é também reversível, tal como no processo éster e, assim sendo, para levar a reação até o término é preciso remover a água. A etapa de esterificação direta não requer um catalisador. O monômero sofre então uma policondensação para formar o poliéster, tal como no processo éster, sendo o

catalisador e as condições empregadas geralmente as mesmas como aquelas para o processo éster.

[034] Para a maioria das aplicações para recipientes esse poliéster em fase fundida é polimerizado ainda mais, até um peso molecular mais elevado, por uma polimerização em estado sólido.

[035] Em resumo, em um processo éster existem duas etapas, a saber: (1) uma troca de éster, e (2) a policondensação. No processo ácido existem também duas etapas, a saber: (1) esterificação direta, e (2) a policondensação.

[036] Os poliésteres apropriados são produzidos da reação de um componente diácido ou diéster que compreende pelo menos 65% em mol de ácido tereftálico ou C₁-C₄ dialquiltereftalato, sendo de preferência pelo menos 70% em moles, mais preferido pelo menos 75% em moles, e ainda mais preferido pelo menos 95% em moles, e um componente diol compreendendo pelo menos 65% em mol de etileno glicol, sendo de preferência pelo menos 70% em moles, mais preferido pelo menos 75% em moles, e ainda mais preferido pelo menos 95% em moles. É preferido também que o componente diácido seja ácido tereftálico e o componente diol seja etileno glicol, formando deste modo o polietileno tereftalato (PET). O percentual em moles para todo o componente diácido totaliza 100% em mol e o percentual em moles para o componente diol totaliza 100% em moles.

[037] Quando os componentes poliéster são modificados por um ou mais componentes diol, outros que não o etileno glicol, os componentes diol apropriados do poliéster descrito podem ser selecionados de 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol (2MPDO), 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, e dióis contendo um ou mais átomos de oxigênio na cadeia, e.g., dietileno glicol,

trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol ou misturas destes, e similares. De modo geral, esses dióis contêm de 2 a 18 átomos de carbono, sendo de preferência de 2 a 8 átomos de carbono. Os dióis cicloalifáticos podem ser empregados em suas configurações cis ou trans, ou uma mistura de ambas as formas. Os componentes diol modificadores preferidos são 1,4-ciclohexanodimetanol ou dietileno glicol, ou uma mistura destes.

[038] Quando os componentes poliéster são modificados por um ou mais componentes ácido, outros que não o ácido tereftálico, os componentes ácido apropriados (ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos) do poliéster linear, podem ser selecionados, por exemplo, de ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclo-hexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodióico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido dibenzóico, ou as misturas dos mesmos, e similares. Na preparação do polímero, é preferido, com freqüência, o uso de um derivado da função ácida do mesmo, tal como o éster dimetil, dietil ou dipropil do ácido dicarboxílico. Os anidridos ou os halogenetos de ácido desses ácidos podem ser empregados também, quando for prático. Esses modificadores de ácido retardam, em geral, a taxa de cristalização, comparado com o ácido tereftálico.

[039] Também particularmente contemplado pela presente invenção é um poliéster modificado produzido reagindo pelo menos 85% em mol de tereftalato, tanto de ácido tereftálico como dimetil tereftalato, com qualquer um dos comonômeros acima.

[040] Em adição ao poliéster produzido de ácido tereftálico (ou dimetil tereftalato) e etileno glicol, ou um poliéster modificado como acima estabelecido, a presente invenção inclui também o uso de 100% de um diácido aromático tal como ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico ou ácido dibenzóico, ou seus diésteres, e um poliéster modificado produzido reagindo pelo menos 85%

em mol do dicarboxilato desses diácidos/diésteres aromáticos com qualquer um dos comonômeros acima.

[041] De preferência, a poliamida usada como o componente para barreira de gás, da combinação, é selecionada do grupo de poliamidas parcialmente aromáticas nas quais a ligação amida contém pelo menos um anel aromático e uma espécie não-aromática. As poliamidas parcialmente aromáticas preferidas incluem: poli(m-xilileno adipamida); poli(hexametileno isoftalamida); poli(hexametileno adipamida-co-isoftalamida); poli(hexametileno adipamida-co-tereftalamida); poli(hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida); ou misturas de duas ou mais das mesmas. A mais preferida é a poli(m-xilileno adipamida).

[042] A faixa preferida de poliamida é de 1 a 10% em peso da composição, dependendo da barreira para gás requerida para o recipiente.

[043] O compatibilizador iônico é de preferência um copoliéster contendo um grupo sal sulfonato de metal. o íon metal do sal sulfonato pode ser Na^+ , Li^+ , K^+ , Zn^{++} , Mn^{++} , Ca^{++} e similares. O grupo sal sulfonato fica fixado a um núcleo de ácido aromático tal como um núcleo benzeno, naftaleno, difenil, oxidifenil, sulfonildifenil ou metilenodifenil.

[044] De preferência o núcleo de ácido aromático é ácido sulfoftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico e seus ésteres. Do modo mais preferido, o sulfomonômero é o ácido 5-sodiosulfoisoftálico ou o ácido 5-zincosulfoisoftálico e ainda mais preferido seus ésteres dialquílicos tais como dimetil éster (SIM) e glicol éster (SIPEG). A faixa preferida dos ácidos 5-sodiosulfoisoftálico ou 5-zincosulfoisoftálico para reduzir a turvação do recipiente é de 0,1 a 2,0% em moles.

[045] Os compostos de cobalto apropriados para uso com a presente invenção incluem acetato de cobalto, cloreto de cobalto, hidróxido de cobalto, cobalto naftaleno, oleato de cobalto, linoleato de cobalto, octoato de

cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto, sulfato de cobalto, (etileno glicolato) de cobalto, e as misturas de dois ou mais destes, entre outros. Como um catalisador de metal de transição para seqüestrante de oxigênio ativo, um sal de ácido graxo de cadeia longa é preferido, o octoato de cobalto ou o estearato sendo os mais preferidos. Para controle da cor das combinações da barreira para gás passiva, quaisquer compostos de cobalto podem ser usados, com o acetato de cobalto sendo o preferido.

[046] Verificou-se de forma surpreendente que o compatibilizador iônico, em adição à melhoria das propriedades da barreira para gás e melhoria da turvação, em combinação com um sal de cobalto, reduz de modo significativo o amarelado da resina, da pré-forma e do recipiente. A faixa preferida de Co para as combinações contendo de 1 a 10% em peso de poliamida parcialmente aromática, e de 0,1 a 2,0% em mol de um compatibilizador iônico, é de 20 a 500 ppm.

[047] Embora não sejam requeridos, podem ser usados aditivos na combinação poliéster/poliamida. Os aditivos convencionais conhecidos incluem, mas não se limitam a, um corante, pigmento, carga, agente de ramificação, agente de reaquecimento, agente anti-bloqueamento, antioxidante, agente anti-estática, biocida, agente de sopro, agente de acoplamento, retardador de chama, estabilizante para calor, modificador de impacto, estabilizante para UV e luz visível, auxiliar de cristalização, lubrificante, plastificante, auxiliar de processamento, acetaldeído e outros seqüestrantes e agentes para deslizamento, ou uma mistura dos mesmos.

[048] A combinação de poliéster, compatibilizador iônico, sal de cobalto e poliamida parcialmente aromática é preparada, de modo convencional, pela adição dos componentes à boca da máquina de moldagem por injeção que produz uma pré-forma que pode ser estirada por moldagem por sopro para produzir a forma do recipiente. Caso uma resina base de poliéster

convencional, projetada para recipientes de poliéster, seja usada, então um método é preparar uma mistura-padrão de um poliéster contendo o compatibilizador iônico e, de modo opcional, um catalisador de metal de transição para seqüestrante ativo, junto com a poliamida parcialmente aromática, usando um alimentador gravimétrico para os três componentes. De modo alternativo, a resina de poliéster pode ser polimerizada com o compatibilizador iônico e, opcionalmente, um catalisador de metal de transição para seqüestrante ativo, para formar um copolímero. Esse copolímero pode ser misturado na máquina para moldagem por injeção com o náilon parcialmente aromático. De outro modo alternativo, todos os componentes da combinação podem ser combinados juntos, ou como uma combinação de misturas-padrão, e alimentados como um material único à extrusora. A seção de mistura da extrusora deverá ser de um desenho tal que produza uma combinação homogênea. Isto pode ser determinado pela medida das propriedades térmicas da pré-forma e observando uma única temperatura de transição vítrea, em contraste com duas temperaturas de transição vítrea separadas, da poliamida parcialmente aromática e do poliéster.

[049] Estas etapas de processo funcionam bem para formação de garrafas para refrigerantes carbonatados, água ou cerveja, e recipientes para aplicações de enchimento a quente, por exemplo. A presente invenção pode ser empregada em qualquer um dos processos convencionais conhecidos para produzir um recipiente de poliéster.

PROCEDIMENTOS DE TESTE

1. PERMEABILIDADE PASSIVA DE FILMES A OXIGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO.

[050] O fluxo de oxigênio em amostras de filmes, a zero por cento de umidade relativa, a uma pressão de 101,32 kPa e 25°C, foi medido com um Mocon Ox-Tran modelo 2/20 (MOCON Minneapolis, MN). Uma mistura de 98% de nitrogênio e 2% de oxigênio foi usada como gás veículo, e oxigênio 100% foi usado

como gás de teste. Previamente ao teste, as amostras foram condicionadas em nitrogênio dentro da unidade por um mínimo de vinte e quatro horas, para remover traços de oxigênio da atmosfera dissolvido na matriz de PET. O condicionamento foi continuado até que uma linha base constante foi obtida, onde um fluxo de oxigênio se alterou em menos de um por cento durante um ciclo de trinta minutos. Em seguida o oxigênio foi introduzido na célula de teste. O teste terminou quando o fluxo alcançou um estado constante onde o fluxo de oxigênio se alterou em menos de 1% durante um do ciclo do teste de 30 minutos. O cálculo da permeabilidade a oxigênio foi feito de acordo com um método da literatura para coeficientes de permeação para copolímeros de PET, da segunda lei de difusão de Fick, em condições de limites apropriadas. Os documentos da literatura são: Sekelic et al., *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 1999, Volume 37, Páginas 847-857. O segundo documento da literatura é Qureshi et al., *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 2000, Volume 38, Páginas 1679-1686. O terceiro documento da literatura é Polyakova et al., *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 2001, Volume 39, Páginas 1889-1899.

[051] A permeabilidade dos filmes a dióxido de carbono foi medida da mesma maneira, substituindo o oxigênio gás por dióxido de carbono e usando um instrumento Mocon Permatran-C 4/40.

[052] Todos os valores de permeabilidade de filme são reportados em unidades de $(\text{cm}^3(\text{CNTP})\cdot\text{cm})/(\text{m}^2\cdot 101,32 \text{ kPa}\cdot\text{dia})$.

2. PERMEABILIDADE A OXIGÊNIO DE FILMES, SEQÜESTRANTE ATIVO.

[053] O mesmo método foi usado como para a permeabilidade a oxigênio passiva acima, exceto que o fluxo de oxigênio não foi necessariamente equilibrado a um estado constante. Após a introdução do oxigênio na célula, a redução na quantidade de oxigênio foi medida de 0 até pelo menos 350 horas. O tratamento dos dados geraram um Coeficiente de Permeação Aparente (APC), como uma função do tempo de exposição ao

oxigênio ($\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{m}^2.101,32 \text{ kPa.dia})$). Os dados do APC gerados não são um valor de estado constante em coeficientes de permeação normais. O APC é de dados gerados que descrevem a permeação a oxigênio em um ponto fixado no tempo, mesmo que este coeficiente esteja se alterando lentamente com o tempo. Essas alterações são muito pequenas para serem detectadas durante o tempo necessário para medir seus valores em qualquer ponto fixado no tempo. O cálculo do APC foi feito de acordo com um método da literatura para coeficientes de permeação para copolímeros de PET, da segunda lei da difusão de Fick com condições de limite apropriadas, da mesma maneira como descrito para permeabilidade de barreira passiva.

3. PERMEABILIDADE A DIÓXIDO DE CARBONO, DE GARRAFAS.

[054] A permeabilidade de garrafas a dióxido de carbono foi medida com o uso de um Sistema de Permeação MOCON Permatran C-200. Os testes foram conduzidos a 22°C. As garrafas foram purgadas com nitrogênio e em seguida pressurizadas com CO_2 a uma pressão de 4,01 MPa. As garrafas foram deixadas nas condições ambientes por 3 dias sendo a pressão medida então. As garrafas nas quais a pressão caiu abaixo de 3,75 MPa foram rejeitadas, ou de outro modo as garrafas foram novamente pressurizadas a 4,01 MPa e colocadas na câmara de teste, a qual tinha sido purgada com nitrogênio por pelo menos 5 horas. Após um dia, as medições de CO_2 na câmara de teste foram tomadas, segundo uma programação, a cada 30 minutos ao longo de um período de tempo de oito horas. A vazão do nitrogênio no sensor era de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ e da corrente veículo era de $460 \text{ cm}^3/\text{min}$. Os resultados estão reportados em $\text{cm}^3/\text{garrafa}/\text{dia}$.

4. VISCOSIDADE INTRÍNSECA (IV)

[055] A viscosidade intrínseca (IV) é determinada dissolvendo 0,2 gramas de uma composição de polímero amorfa em 20 mililitros de ácido dicloroacético a uma temperatura de 25°C, e usando um viscosímetro

Ubbelohde para determinar a viscosidade relativa (RV). A RV é convertida a IV com o uso da equação: $IV = [(RV-1) \times 0,691] + 0,063$.

5. COR

[056] A turvação da pré-forma e das paredes da garrafa foi medida com um instrumento Hunter Lab ColorQuest II. Um iluminante D65 foi usado com um observador padrão CIE 1964 10°. A turvação é definida como um percentual da transmitância CIE Y difusa para a transmissão CIE Y total. A cor da pré-forma e das paredes da garrafa foi medida com o mesmo instrumento e é reportada usando uma escala de cor CIELAB, L* é uma medida da clareza, a* é uma medida do vermelho (+) ou verde (-), e b* é uma medida do amarelo (+) ou azul (-).

6. DIETILENO GLICOL (DEG).

[057] O conteúdo de DEG (dietileno glicol) do polímero é determinado hidrolisando o polímero com uma solução aquosa de hidróxido de amônio em um vaso de reação selado, a 220 +/- 5°C, por cerca de duas horas. A porção líquida do produto hidrolisado é então analisado por cromatografia gasosa. O aparelho de cromatografia gasosa é um FID Detector (HP5890, HP7673A), da Hewlett Packard. O hidróxido de amônio é um hidróxido de amônio de 28 a 30% em peso, da Fischer Scientific, grau reagente.

7. ÁCIDO ISOFTÁLICO E NAFTALENO DICARBOXÍLICO

[058] O percentual de ácido isoftálico e de ácido naftaleno dicarboxílico presentes no polímero amorfo foi determinado a 285 nanômetros usando um Cromatógrafo Líquido Hewlett Packard (HPLC) com um detector ultravioleta. Uma amostra de polímero amorfo foi hidrolisada em ácido sulfúrico diluído (10 ml de ácido em 1 litro de água deionizada) em uma bomba de aço inoxidável, a 230°C por 3 horas. Após resfriamento, uma solução aquosa da bomba foi misturada com três volumes de metanol (grau HPLC) e uma solução padrão interna. A solução misturada foi introduzida no HPLC para análise.

8. TEOR DE METAL

[059] O teor de metal de amostras trituradas de polímero foi medido com um Espectrógrafo de Emissão Atom Scan 16 ICP. A amostra foi dissolvida por aquecimento em etanolamina e posterior resfriamento, sendo adicionada água destilada para separar por cristalização o ácido tereftálico. A solução foi centrifugada e o líquido sobrenadante analisado. A comparação das emissões atômicas das amostras em análise com aquelas de soluções com concentrações conhecidas do íon metal, foi usada para determinar os valores experimentais dos metais retidos nas amostras de polímero.

9. PROCESSO DE PRÉ-FORMA E GARRAFA

[060] Após uma polimerização em estado sólido, a resina da presente invenção é tipicamente seca por 4-6 horas a 170-180°C, fundida e extrusada como pré-formas. Cada pré-forma para uma garrafa para refrigerante de 0,59 litros, por exemplo, emprega cerca de 24 gramas de resina. A pré-forma é então aquecida a cerca de 100-120°C e moldada por sopro na forma de uma garrafa de 0,59 litros, com uma taxa de estiramento de cerca de 12,5. A taxa de estiramento é o estiramento na direção radial vezes o estiramento na direção do comprimento (axial). Assim sendo, caso uma pré-forma seja soprada formando uma garrafa, ela poderá ser estirada cerca de duas vezes o seu comprimento e estirada cerca de seis vezes o seu diâmetro, proporcionando uma taxa de estiramento de doze (2 x 6). Uma vez que o tamanho da garrafa é fixo, diferentes tamanhos de pré-forma podem ser usados para obter diferentes taxas de estiramento.

10. MICROGRAFIA ELETRÔNICA POR VARREDURA

[061] Os filmes foram preparados por moldagem por compressão, aquecendo a 275°C em uma prensa, por 3 minutos, sem pressão, e em seguida a pressão foi aplicada em ciclos diversas vezes entre 0 e 2068 kPa e mantida a 2068 kPa por 4 minutos. O filme foi resfriado bruscamente em água gelada. Foi feita uma incisão na superfície desses filmes com uma lâmina

de barbear para facilitar uma falha de quebra, imersos em nitrogênio líquido por 15 minutos, removidos e fraturados manualmente no sentido perpendicular à direção da espessura. As superfícies das fraturas foram revestidas com 100 angstrom de ouro e foram observadas usando um microscópio eletrônico por Varredura JEOL 840A.

[062] Os exemplos a seguir são proporcionados para ilustrar a presente invenção, devendo ficar entendido que esses exemplos são para fins de ilustração e não pretendidos para limitar o escopo da invenção.

EXEMPLOS

[063] Diversas resinas de poliéster (PET), refletindo receitas comerciais típicas, foram produzidas. Os comonômeros incluíam ácido isoftálico (ou seu dimetil éster) (IPA) e dietileno glicol (DEG) como retardadores de cristalização e ácido naftaleno dicarboxílico (ou seu dimetil éster) (NDC) para melhorar a temperatura na qual um recipiente pode ser enchido.

[064] O poliéster amorfo foi produzido primeiro com um IV de cerca de 0,6, e este foi então polimerizado em fase sólida até o IV final da resina. Os aditivos usados foram, manganês acetato, zinco acetato, acetato de cobalto, trióxido de antimônio e ácido poli-fosfórico. As análises dessas resinas estão mostradas na Tabela 1.

TABELA 1

Identificação da resina	A	B	C	D
Processo	TA	DMT	DMT	DMT
IV	0,83	0,82	0,84	0,81
IPA,% em peso	2,5	3,1	0	0
NDC,% em peso	0	0	5	5
DEG,% em peso	1,5	0,7	0,6	0,6
Cobalto, ppm	30	40	100	0

[065] Uma série de copoliésteres foi produzida contendo diversas quantidades de ácido 5-sulfoisoftálico (SIPA), e tanto o éster como o glicolato do SIPA foram usados. A polimerização em fase fundida foi conduzida da maneira normal, mas a resina amorfa não foi polimerizada em estado sólido à resina S3. No caso da Resina S1, foi usado zinco acetato em lugar de manganês acetato como o catalisador de troca de éster. As análises dessas resinas estão mostradas na Tabela 2.

TABELA 2

Identificação da resina	S1	S2	S3
Processo	DMT	DMT	DMT
IV	0,84	0,82	0,56
SIPA,% em peso	0,11	1,3	1,7
Cobalto, ppm	0	0	40

Uma mistura-padrão do sal de cobalto, para ser usado como o catalisador de metal de transição para seqüestro de oxigênio ativo, foi produzido pela adição posterior de 2% em peso de octoato de cobalto a um poliéster preparado usando 75 ppm de Zn (na forma de zinco acetato), 250 ppm de Sb (na forma de trióxido de antimônio, 60 ppm de P (na forma de ácido poli-fosfórico) e 2,5% em peso de IPA. Esse material possuía um IV de 0,35-0,40.

A menos que de outro modo estabelecido, o náilon parcialmente aromático usado na combinação era do Tipo 6007, da Mitsubishi Gas Chemical, Tóquio, Japão. O Tipo 6007 possui um peso molecular numérico médio de 25900 e sua viscosidade em fusão a 271°C e 1000 seg⁻¹ é de 280 Pa.s.

A menos que de outro modo estabelecido, as pré-formas foram preparadas em uma máquina de moldagem por injeção Arburg, usando 24 g de material, e soprando para formar uma garrafa de contorno de 0,59 litros, em

uma máquina de moldagem de estiramento por sopro Sidel SBO2. A espessura da parede da garrafa era de cerca de 0,25 mm.

EXEMPLO 1

[066] O efeito da interação do SIPA com Co no amarelado das pré-formas e das garrafas foi estudado combinando cada uma das resinas de poliéster, D ou S1, com a mistura-padrão de cobalto e MXD6. Os valores do amarelado (b^*) das pré-formas e das paredes da garrafa estão mostrados na Tabela 3 (valores de b^* mais baixos ou negativos correspondem a menos amarelado).

TABELA 3

Corrida No.	Resina	Co, ppm	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Pré-forma b^*	Delta ¹	Garrafa b^*	Delta ²
1	D	0	0	0	11	Controle	3,6	Controle
2	D	0	5	0	19,3	8,3	7,1	3,5
3	D	100	0	0	0,7	-10,3	1	-2,6
4	D	200	5	0	4,2	-6,8	3,5	-0,1
5	SI	0	0	0,11	16,3	Controle	4,6	Controle
6	SI	0	5	0,11	17,5	1,2	5,5	0,9
7	SI	100	0	0,11	-0,8	-17,1	1,1	-3,5
8	SI	200	5	0,11	-6,6	-22,9	2	-2,6

¹ Diferença em b^* da pré-forma comparada com o controle.

² Diferença em b^* da garrafa comparada com o controle.

[067] Esta tabela mostra que o sal de cobalto, em um nível de 200 ppm, vai mais que contrabalançar o amarelado, devido a uma combinação com 5% em peso de MXD6, mas o mais importante, na presença de 0,11% em mol de SIPA, há um efeito sinérgico e o sal de Co é marcadamente mais efetivo em contrabalançar o amarelado.

EXEMPLO 2

[068] Um teste similar foi conduzido usando a resina C como controle, estando os resultados mostrados na Tabela 4.

TABELA 4

Corrida n°	Resina	Co, ppm	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Pré-forma b^*	Garrafa b^*
9	C	100	0	0	-0,1	1,2
10	C	200	5	0	3,6	5,7
11	S1	200	5	0,11	-3,5	3,6

[069] A turvação dessas pré-formas e paredes das garrafas está mostrada na Tabela 5.

TABELA 5

Corrida n°	Resina	Co, ppm	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Turvação da Pré-forma b*	Turvação da garrafa*
9	C	100	0	0	9,5	1,3
10	C	200	5	0	16,4	13,9
11	S1	200	5	0,11	14,3	8,2

[070] Os resultados mostram novamente o efeito sinérgico do compatibilizador iônico no sal de cobalto como um meio para reduzir o amarelado, e, em adição, o compatibilizador iônico reduziu a turvação da parede da garrafa contendo 5% em peso de MXD6.

[071] Outro teste foi conduzido, no qual a quantidade de MXD6 foi variada em um nível constante de SIPA de 0,11% em moles, estando os resultados mostrados na Tabela 6.

TABELA 6

Corrida n°	Resina	Co, ppm	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Pré-forma b*	Garrafa b*
12	C	100	0	0	0,4	0,8
13	S1	100	0	0,11	-1,8	1,1
14	C	200	3	0	1,4	2,4
15	S1	200	3	0,11	-7,4	1,9
16	C	200	4	0	1,0	2,8
17	S1	200	4	0,11	-7,8	2,0
18	C	200	5	0	3,2	3,2
19	S1	200	5	0,11	-6,1	2,6

[072] Em todos os níveis de MXD6, a incorporação de um

compatibilizador iônico reduziu o amarelado.

[073] A permeabilidade a oxigênio das paredes da garrafa foi medida e os resultados plotados na Figura 1. Isto mostra que o compatibilizador iônico diminui a permeabilidade em cada concentração de MXD6. De modo surpreendente, existe uma relação não-linear da permeabilidade do oxigênio com a concentração de MXD6, com valores extremamente baixos a 5% em peso de MXD6.

EXEMPLO 4

[074] Com a finalidade de melhor definir a permeabilidade a oxigênio como uma função da concentração de MXD6, uma série de combinações foi preparada usando o poliéster A como a resina base. A concentração usada de MXD6 foi de 1, 2, 3, 4, 4,5 e 5% em peso, cada qual contendo 100 ppm de octoato de cobalto. A permeabilidade a oxigênio das paredes da garrafa foi medida e o resultados estão mostrados na Figura 2.

[075] Isto demonstra que há uma surpreendente redução da permeabilidade a oxigênio entre 4,5 e 5% em peso de MXD6.

EXEMPLO 5

[076] Outro teste foi conduzido no qual o nível de MXD6 foi mantido constante a 5% em peso e a concentração do SIPA alterada, estando os resultados mostrados na Tabela 7. Nestas corridas a resina de poliéster base foi a resina A, sendo que a mistura-padrão S2 do polímero de SIPA foi a usada.

TABELA 7

Corrida n°	Resina	Co, ppm	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Pré- forma b*	Garrafa b*
20	A	30	0	0	3,8	1,0
21	A	130	5	0	0,5	4,1
22	A/s2	130	5	0,13	-2,5	3,6

Corrida n°	Resina	Co, ppm	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Pré-forma b*	Garrafa b*
23	A/s2	130	5	0,26	-2,9	3,7
24	A/s2	130	5	0,65	-3,6	3,3
25	S2	130	5	1,3	-9,1	2,8

[077] Estes resultados mostram que o compatibilizador iônico pode ser usado como uma mistura-padrão para obter a redução sinérgica do amarelado com cobalto, bem como um copolímero que foi usado nos Exemplos 1-3 precedentes.

EXEMPLO 6

[078] Em vez de usar o sódio como o sal do SIPA, um copoliéster usando o éster de zinco bivalente foi produzido usando o processo que foi utilizado para o copolímero S1. Uma vez que esse copoliéster de Zn era mais amarelo que o S1, nenhuma comparação da diferença relativa entre o Na-SIPA e o Zn-SIPA pode ser fornecida. No entanto, as turvações das paredes das garrafas produzidas com a resina A de PET como controle, usando 0,11% em mol de SIPA (as corridas contendo MXD6 continham 100 ppm de Co), estão comparadas na Tabela 8 abaixo.

TABELA 8

Corrida no.	MXD6, % em peso	Tipo SIPA	Turvação, %
26	0	nenhum	5,5
27	5	Nenhum	14,2
28	5	Na Zn	12,0
29	5		9,6

[079] Pode parecer que o compatibilizador iônico bivalente é mais efetivo que o monovalente na redução da turvação na parede das garrafas.

EXEMPLO 7

[080] Um MXD6 de baixo peso molecular foi preparado. Uma mistura de 438 g de ácido adípico, 428,4 g de m-xililenodiamina e 500 g de água deionizada foram carregados em uma autoclave de 2 litros, em uma atmosfera de nitrogênio. A mistura foi agitada por 15 minutos e em seguida aquecida em refluxo por 30 minutos. A água foi separada por destilação e a temperatura aumentada para 275°C ao longo de um período de 60-90 minutos. A mistura foi agitada a 275°C por 30 minutos antes da extrusão. Este polímero possuía uma viscosidade de 9,5 Pa.s a 1000 seg⁻¹ e 271°C (comparado com 289 Pa.s para o 6007 comercial).

[081] O procedimento do Exemplo 3 foi seguido, usando esse MXD6 de baixo peso molecular (LMW) comparado com o 6007 comercial. Os resultados estão mostrados na Tabela 9

TABELA 9

Corrida n°	Resina	Co, ppm	Tipo MXD6	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Pré-forma b*	Garrafa b*
32	C	200	6007	3	0	2,0	2,5
33	C	200	LMW	3	0	3,4	2,1
34	C	200	6007	5	0	4,2	3,5
35	C	200	LMW	5	0	1,1	3,6
36	S1	200	6007	5	0,11	-6,1	2,6
37	S1	200	LMW	5	0,11	-6,6	2,0

[082] Isto demonstra que a cor é melhor (menos amarela) com o MXD6 de baixo peso molecular que com o 6007.

[083] A turvação dessas corridas foi também medida e os resultados estão mostrados na Tabela 10 abaixo.

TABELA 10

Corrida n°	Resina	Co, ppm	Tipo MXD6	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Turvação da pré-forma b*	Turvação da garrafa b*
32	C	200	6007	3	0	50,3	10,9
33	C	200	LMW	3	0	48,3	7,7
34	C	200	6007	5	0	50,1	14,0
35	C	200	LMW	5	0	49,9	11,8
36	S1	200	6007	5	0,11	49,3	11,1
37	S1	200	LMW	5	0,11	45,4	7,4

[084] O uso de MXD6 de peso molecular mais baixo, em conjunto com o SIPA, reduz de forma marcante a turvação nas paredes das garrafas.

EXEMPLO 7

[085] Com a finalidade de determinar o efeito do compatibilizador iônico no tamanho do âmbito do MXD6, diversos filmes foram preparados e fraturados. A resina B de PET foi usada junto com combinações do copoliéster de SIPA S3 e MXD6 6007. O tamanho do âmbito foi medido e os resultados estão mostrados na Tabela 11.

TABELA 11

MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Tamanho do domínio, μm
10	0	0,8 – 1,5
20	0	2,2 – 4,5
20	1,35	0,2 – 0,5
10	0,03	0,5 – 1,5
10	0,08	0,5 – 1,5
10	0,16	0,2 – 0,5

[086] Isto mostra que em um baixo nível de SIPA, menos de 0,2% em moles, o tamanho do âmbito de uma combinação contendo 10% em

peso de MXD6 fica reduzido para menos de 0,5 microns.

EXEMPLO 8

[087] Uma série de garrafas foram produzidas usando a C como a resina base de PET, o copoliéster S3 do SIPA e o MXD6 6007. A permeabilidade a oxigênio passiva, a 0% de Umidade Relativa, das paredes das garrafas foi medida, estando os resultados mostrados na Tabela 12.

TABELA 12

Corrida n°	MXD6, % em peso	SIPA, % em moles	Permeabilidade de O ₂ (cm ³ (STP).cm)/m ² .atm.dia)
38	0	0	0,180
39	2,5	0	0,181
40	2,5	0,3	0,164
41	5	0	0,138
42	5	0,3	0,131
43	5	0,6	0,145
44	10	0	0,079
45	10	0,3	0,054
46	10	0,6	0,051

[088] Isto mostra que o compatibilizador iônico melhora a barreira a oxigênio gás em um dado nível de MXD6, possivelmente devido à redução do tamanho do âmbito, o que aumenta o número de âmbitos, conforme mostrado no Exemplo 7.

EXEMPLO 9

[089] Seguindo o procedimento do Exemplo 7 foi produzida uma poliamida na qual 12% do ácido adípico foi substituído por ácido isoftálico. A viscosidade em fusão desta poliamida, a 171°C e 1000 seg-1, era de 237 Pa.s. Esta poliamida foi combinada, em um nível de 5% em peso, com a resina C de PET e o compatibilizador iônico S3 para proporcionar um nível de SIPA de

0,6% em moles, na combinação. Garrafas foram preparadas desta combinação e a taxa de permeação a oxigênio medida como 0,155 $(\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm})/(\text{m}^2.101,32\text{kPa}.\text{dia})$. Isto pode ser comparado com uma taxa de permeação de oxigênio mais baixa de 0,145, medida na corrida 43, obtida com 5% em peso de MXD6.

EXEMPLO 10

[090] A taxa de transmissão de dióxido de carbono em garrafas de 0,5 litros, produzidas da resina A de PET, foi medida como sendo 8,6 $\text{cm}^3/\text{garrafa}/\text{dia}$. A adição de 5% em peso de MXD6 diminuiu essa taxa para 4,5 $\text{cm}^3/\text{garrafa}/\text{dia}$.

EXEMPLO 11

[091] Misturas-padrão usando estearato de cobalto e naftenato de cobalto em lugar de octoato de cobalto, foram preparadas usando o mesmo método como descrito acima para octoato de cobalto. Usando a resina base D de PET, garrafas foram preparadas usando diferentes quantidades de MXD6 e diferentes concentrações de octoato de cobalto, estearato de cobalto e naftenato de cobalto. As permeabilidades a oxigênio das paredes das garrafas foram medidas e os valores após 100 horas (neste momento a taxa se acha em equilíbrio, ver Figura 1) estão mostrados na Tabela 13.

TABELA 13

Corrida nº	MXD6, % em peso	Sal de cobalto	Co, ppm	Permeabilidade de oxigênio @ 100 h, $(\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm})/(\text{m}^2.\text{atm}.\text{dia})$
47	0	-	-	0,150
48	1,75	Octoato	200	0,098
49	1,75	Octoato	400	0,120
50	1,75	Estearato	100	0,098
51	1,75	Estearato	200	0,122
52	3,0	Octoato	400	0,120

Corrida nº	MXD6, % em peso	Sal de cobalto	Co, ppm	Permeabilidade de oxigênio @ 100 h, (cm ³ (STP).cm)/(m ² .atm.dia)
53	3,0	Octoato	60	0,048
54	5,0	Octoato	100	0,005
55	5,0	Estearato	30	0,005
56	5,0	Estearato	50	<0,005
57	5,0	Naftenato	50	<0,005

[092] Um excesso de catalisador de metal de transição pode na realidade atuar como um anti-oxidante e deste modo aumentar a permeabilidade ao oxigênio, comparar as corridas 48 e 49, e as corridas 52 e 53.

[093] Embora formas de realização particulares da invenção tenham sido descritas em detalhe, deverá ficar entendido que a invenção não se acha limitada, de forma correspondente, em escopo, mas sim inclui todas as alterações e modificações que venham a se encontrar dentro do espírito e dos termos das reivindicações aqui anexadas.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO PARA RECIPIENTES, caracterizada pelo fato de compreender: poliéster, poliamida parcialmente aromática em uma faixa de 1 a 10% em peso da dita composição, compatibilizador iônico em uma faixa de 0,1 a 2,0% em mol da dita composição e um sal de cobalto em uma faixa de 20 a 500 ppm da dita composição.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita poliamida parcialmente aromática contém meta-xilileno.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a dita meta-xilileno poliamida é meta-xilileno adipamida.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita poliamida parcialmente aromática é selecionada do grupo de poli(hexametileno isoftalamida), poli(hexametileno adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametileno adipamida-co-tereftalamida), poli(hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida), ou misturas de duas ou mais destas.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito sal de cobalto é selecionado da classe de acetato de cobalto, carbonato de cobalto, cloreto de cobalto, hidróxido de cobalto, naftenato de cobalto, oleato de cobalto, linoleato de cobalto, octoato de cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto, sulfato de cobalto, (etileno glicolato) de cobalto, ou misturas de dois ou mais destes.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito compatibilizador iônico é de preferência um copoliéster contendo um sal sulfonato de metal.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6,

caracterizada pelo fato de que o dito íon metal do sal sulfonato poderá ser Na⁺, Li⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Ca⁺⁺ e similares.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o dito grupo sal sulfonato é fixado a um núcleo de ácido aromático ou éster equivalente selecionado do grupo de núcleo benzeno, naftaleno, difenil, oxidifenil, sulfonildifenil, ou metilenodifenil.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o dito núcleo de ácido aromático ou éster equivalente é ácido sulfoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, e seus ésteres.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o dito compatibilizador iônico é ácido 5-sodiosulfoisoftálico ou ácido 5-zincosulfoisoftálico, ou seus ésteres dialquílicos tais como o dimetil éster (SIM) e glicol éster (SIPEG).

11. PRÉ-FORMA OU RECIPIENTE, caracterizado pelo fato de compreender uma composição para recipientes, conforme definida em uma das reivindicações 1 a 10.

12. RECIPIENTE DE POLIÉSTER, caracterizado pelo fato de compreender uma composição para recipientes, conforme definida em uma das reivindicações 1 a 10.

13. RECIPIENTE, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de possuir uma taxa de permeação a oxigênio $< 0,01 \text{ cm}^3(\text{CNTP})\text{-cm/m}^2\text{-101,32kPa-dia}$, após 100 horas em oxigênio.

14. RECIPIENTE, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de possuir um b^* da parede menor que 2,5.

15. RECIPIENTE, de acordo com uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato de que possui uma taxa de transmissão de dióxido de carbono menor que $7 \text{ cm}^3/\text{garrafa/dia}$ com base em uma garrafa de 0,59 litros.

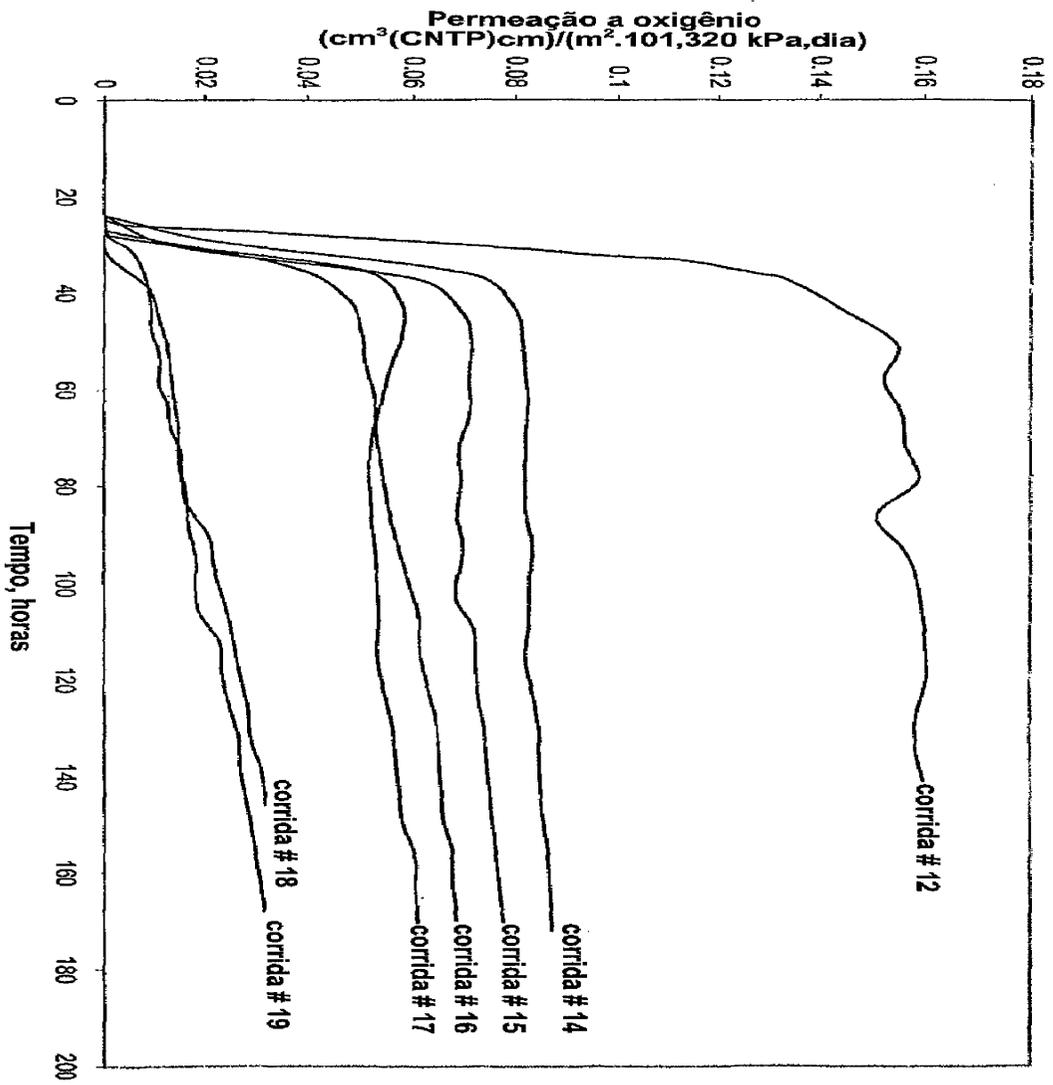


Fig. 1

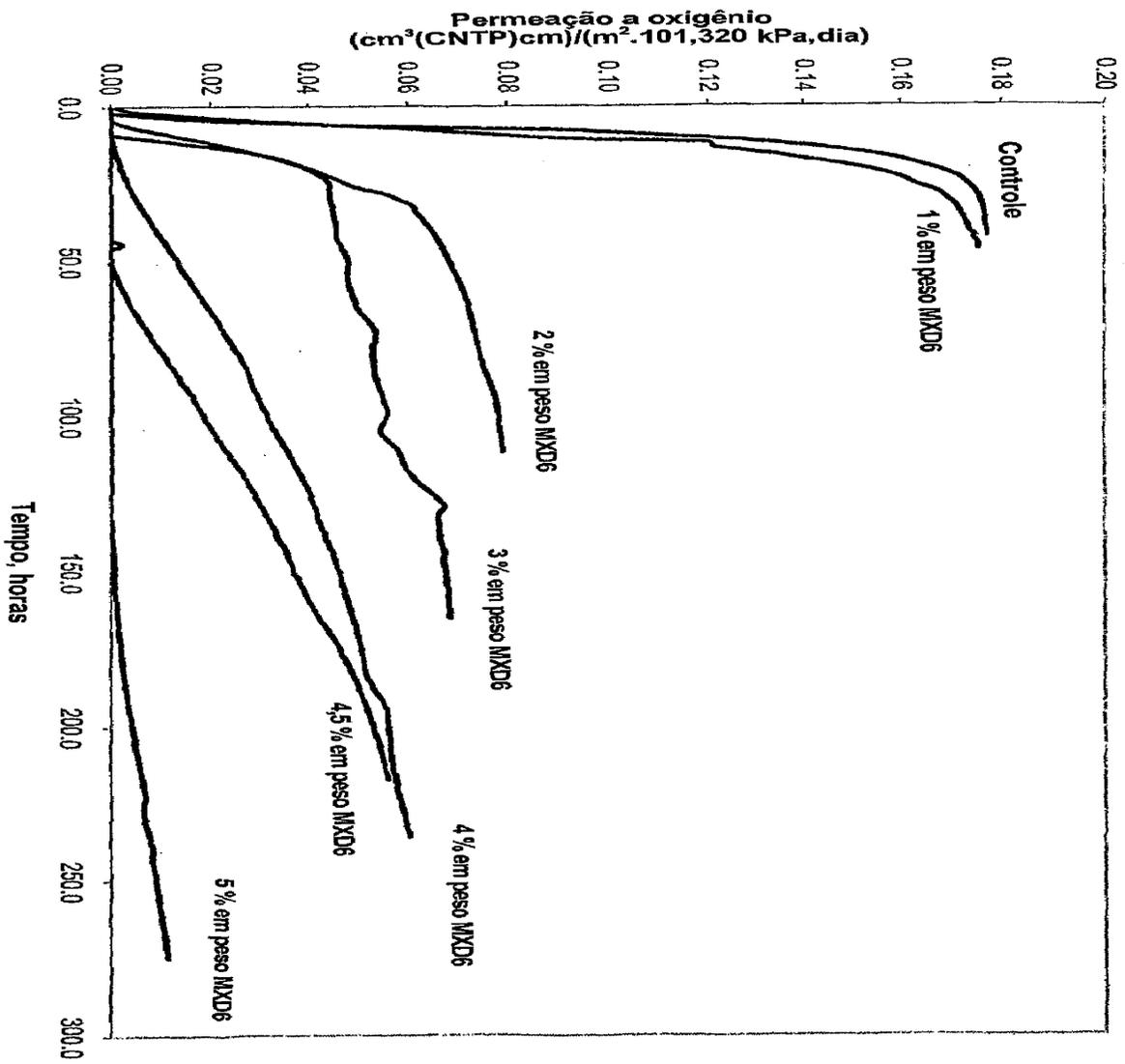


Fig. 2

RESUMO**“COMPOSIÇÃO PARA RECIPIENTES, PRÉ-FORMA OU RECIPIENTE, E, RECIPIENTE DE POLIÉSTER”**

A invenção compreende uma combinação de poliéster e uma poliamida parcialmente aromática, com um compatibilizador iônico e um sal de cobalto. Essa combinação pode ser processada para formar um recipiente que possui ambas as propriedades de barreira a oxigênio, ativa e passiva, e propriedade de barreira a dióxido de carbono, com uma cor e clareza melhoradas, comparado a um recipiente conhecido nesta tecnologia. A poliamida parcialmente aromática é de preferência a meta-xilileno adipamida. O compatibilizador iônico é de preferência o ácido 5-sodiosulfoisoftálico ou o ácido 5-zincosulfoisoftálico ou seus ésteres dialquílicos tais como o dimetil éster (SIM) e glicol éster (SIPEG). O sal de cobalto é selecionado da classe de acetato de cobalto, carbonato de cobalto, cloreto de cobalto, hidróxido de cobalto, naftenato de cobalto, oleato de cobalto, linoleato de cobalto, octoato de cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto, sulfato de cobalto, (etileno glicolato) de cobalto, ou misturas de dois ou mais destes. A poliamida parcialmente aromática está presente em uma faixa de cerca de 1 a cerca de 10% em peso da dita composição. O compatibilizador iônico está presente em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2,0% em mol da dita composição. O sal de cobalto está presente em uma faixa de cerca de 20 a cerca de 500 ppm da dita composição.