

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 791**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/42** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06792394 .6**

96 Fecha de presentación: **06.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1931727**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **POLIAMIDAS Y POLIÉSTERES MEZCLADOS CON UN AGENTE REDUCTOR DE TENSIÓN INTERFACIAL DE SAL DE LITIO.**

30 Prioridad:  
**07.10.2005 US 725085 P**  
**27.09.2006 US 827147 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.12.2011**

73 Titular/es:  
**M & G POLIMERI ITALIA S.P.A.**  
**VIA MORELENSE, KM 10**  
**03010 PATRICA (FR), IT**

72 Inventor/es:  
**HEATER, Paul, Lewis y**  
**ELLIOTT, Guliz, Arf**

74 Agente: **de Justo Bailey, Mario**

ES 2 369 791 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Poliamidas y poliésteres mezclados con un agente reductor de tensión interfacial de sal de litio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la pared estirada de un contenedor para embalaje.

**Antecedentes de la invención**

10 Las solicitudes de patente de EE.UU. 2002/0001684 (3 de enero de 2002), 20030134966 (13 de julio de 2003) y 20050106343 (19 de mayo de 2005), todas las cuales tienen a Kim como inventor común, enseñan una composición de PET (A), una poliamida, nailon MXD6 (B), con octoato de cobalto. La serie de solicitudes de Kim enseñan que, cuando la composición de PET/MXD6/octoato de cobalto se inyecta moldeada en una preforma (parisón) y a  
15 continuación se orienta (se estira) en una botella por soplado, la botella resultante es turbida. Las solicitudes de Kim identifican también la causa de la turbidez. De acuerdo con Kim, la turbidez está causada por los dominios de MXD6 dispersos en el PET que con la orientación han sido estirados hasta el punto de que el tamaño de los dominios es más grande que la longitud de onda de la luz.

20 Kim y colegas enseñan que los dominios más pequeños reducen la turbidez causada por los dominios anteriormente grandes. Un experto en la materia sabe que existen dos formas de tener dominios más pequeños en la botella estirada. Una forma consiste en reducir el tamaño de los dominios de partida en la preforma o parisón, y la otra consiste en orientar o estirar la botella lo que se pueda. La solución seleccionada en la serie de solicitudes de Kim para sustituir al proceso de inyección por soplado es la realización de la preforma / parisón y posteriormente orientar  
25 (estirar) la preforma en una botella soplada con un proceso de estiramiento mucho más bajo conocido como soplado por extrusión.

Las solicitudes de Kim también enseñan que un contenedor fabricado con PET/MXD6/octoato de cobalto presenta una barrera al oxígeno más alta (índice de permeación más bajo), debido presumiblemente a la capacidad bien  
30 conocida del octoato de cobalto para catalizar la reacción del nailon MXD6 con el oxígeno. Mientras que Kim y colegas enseñan la reducción del tamaño de los dominios de MXD6 como una forma para reducir la turbidez en los contenedores estirados, no enseña cómo resolver la turbidez en un contenedor de inyección por soplado, o cómo reducir el tamaño de los dominios en un contenedor de inyección por soplado, debido presumiblemente a que esto ya era conocido en el estado de la técnica con anterioridad a la invención de Kim.

35 El documento JP-2663578-B2 (15 de octubre de 1997) de Yamamoto y colegas identifica el mismo problema que las solicitudes de Kim con la misma composición. Yamamoto y colegas divulgan que se origina una botella soplada estirada turbida cuando una composición de poliéster (A) y nailon MXD6 (B), se moldea por inyección formando un parisón (preforma) y se orienta (se estira) formando una botella. Recuérdese que Kim y colegas enseñan que esta turbidez está causada por dominios grandes, y la única diferencia está en que la botella de Kim y colegas contiene octoato de cobalto.

45 Yamamoto y colegas enseñan entonces que se puede eliminar la turbidez en la botella inyectada por soplado de PET/MXD6 incorporando un tercer componente de poliéster (C), en el que el tercer componente de poliéster tiene 5-sodio sulfoisofталato derivado del ácido 5-sodio sulfoisofталico en su cadena de polímero. La copolimerización del ácido 5-sodio sulfoisofталico se enseña en la tabla 3 de Yamamoto, con la conclusión de que: cuando se utiliza poliéster copolimerizado con 5-sodio sulfoisofталato como componente (C), se mejora la transparencia y se reduce notablemente la turbidez. Un experto en la materia podría resolver por tanto la botella moldeada por inyección / soplada con estiramiento de Kim, que contiene PET/MXD6/octoato de cobalto, añadiendo el poliéster (C)  
50 copolimerizado con 5-sodio sulfoisofталato enseñado por Yamamoto y colegas. No se podría eliminar el octoato de cobalto encontrado en las solicitudes de Kim debido a que se reduciría la barrera al oxígeno del contenedor.

La patente de EE.UU. nº 5.300.572 (5 de abril de 1994) de Tajima y colegas enseña cómo reducir el tamaño de dominio de una poliamida dispersada en un poliéster. Tajima y colegas reducen el tamaño del dominio de la poliamida añadiendo ácido sodio sulfoisofталico, ya sea copolimerizado en el esqueleto estructural de poliéster (A), ya sea como un tercer componente (C) que es un poliéster copolimerizado con el ácido sodio sulfoisofталico. Puesto que las solicitudes de Kim enseñan que reduciendo el tamaño del dominio de poliamida se resuelve la turbidez, un experto en la materia que desee realizar una botella moldeada por inyección / soplada con estiramiento, que contenga PET/MXD6/octoato de cobalto podría o bien utilizar PRT copolimerizado con sodio sulfoisofталato derivado  
60 del ácido sulfoisofталico en cuanto al componente (A), según enseñan Tajima y colegas, o bien añadir un poliéster (C) copolimerizado con isofталato de sodio como enseñan Yamamoto y colegas. De nuevo, no se podría eliminar el octoato de cobalto de Kim y colegas, debido a que se reduciría la barrera al oxígeno incrementada de Kim y colegas.

65 El documento WO 2005/023530 (17 de marzo de 2005) de Mehta y colegas enseña que una sal de cobalto es esencial cuando se moldea por inyección una preforma (parisón) que comprenda la composición de Kim y colegas [un poliéster (A), una poliamida tal como MXD6 (B)], y en presencia de un compatibilizador iónico tal como ácido 5-

sodio sulfoisoftálico o 5-sodio sulfoisofalato. Mehta y colegas y Kim y colegas utilizan incluso la misma sal de cobalto: el octoato de cobalto. De acuerdo con Mehta y colegas, se origina una gran cantidad de color amarillo cuando se combina el poliéster (A) con poliamida (B) en presencia de un compatibilizador (C) iónico, y el uso del octoato de cobalto que se enseña también en las solicitudes de Kim, evita esa formación de color.

5 Aunque el uso de cobalto puede mitigar el color, crea inherentemente un embalaje de barrera activa. Existen otros mecanismos de barrera activa, tal como oxidación de un metal elemental en la pared del contenedor. Existen no obstante aplicaciones de embalaje que no se benefician de, y de hecho se ven perjudicadas por, un limpiador orgánico o necesitan un embalaje activo menos potente; existe, por lo tanto, la necesidad de un compatibilizador iónico de MXD6/poliéster en el que no se necesite cobalto, para evitar la formación perjudicial de color observada por Mehta y colegas

### Sumario de la invención

15 La presente invención divulga una composición y una pared de contenedor realizada a partir de tal composición, en las que la pared de contenedor comprende una capa estirada, que podría ser una capa única (mono-capa), en la que dicha capa comprende poliéster cristalizable con al menos un 85% de unidades de ácido de poliéster derivado del ácido tereftálico o del dimetil éster de ácido tereftálico o del ácido 2,6 naftaleno dicarboxílico o de su éster dimetil, una poliamida en la que al menos el 85% de la cadena de polímero de la poliamida es la reacción del ácido amino caproico con sí mismo, o el producto de reacción de A-D donde A es un residuo de ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4 ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico, o ácido naftalenodicarboxílico, o una mezcla de los mismos, y donde D es un residuo de una diamina que comprende m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etileno diamina, o 1,4 ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de los mismos, y un agente reductor de la tensión interfacial en el que la poliamida está dispersada en el poliéster y la tensión interfacial entre el poliéster y la poliamida es tal que el diámetro medio de las partículas de poliamida dispersadas en el poliéster es menor de 150 nm, y la medición de tamaño de la partícula se realiza en la capa en la región seleccionada en el grupo consistente en una porción sin estirar de la capa y una porción de la capa con anterioridad al estiramiento.

30 La invención divulga además el hecho de que el agente reductor interfacial se elige en el grupo consistente en sulfonatos de litio funcionalizados y no funcionalizados, poliéteres terminados en hidroxilo, amidas cíclicas y poliéteres, siendo el sulfoisofalato de litio un agente reductor de tensión interfacial de litio particularmente útil.

35 Una cantidad efectiva de sulfonato de litio, en particular, de sulfoisofalato de litio (derivado de la sal monolítico del ácido 5-sulfoisoftálico), es de aproximadamente 0,05 a 0,1 por ciento en moles, estando la cantidad óptima comprendida en la gama de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2 por ciento en moles, siendo la gama de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,1 por ciento en moles la más óptima, y siendo desde aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,74 todavía mejor, siendo la gama de aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,6 por ciento en moles la más óptima.

40 La invención divulga además el hecho de que MXD6 y PA 6 son poliamidas particularmente adecuadas, y que la composición o pared del contenedor puede estar libre de compuestos de cobalto.

### Descripción de las figuras

45 La figura 1 representa una fotomicrografía de exploración con microscopio electrónico (SEM) de dominios de poliamida dispersados en una matriz de poliéster en ausencia del agente reductor de tensión interfacial, tal como sulfoisofalato de litio derivado del ácido litio sulfoisoftálico (LiSIPA). Según se detalla en la sección de método de ensayo, la muestra fue preparada extrayendo la poliamida con ácido fórmico frío, y exponiendo la muestra a un microscopio de exploración electrónica.

La figura 2 muestra la representación gráfica de la distribución de dominios correspondiente al sistema de poliéster-poliamida de la figura 1.

55 La figura 3 representa una fotomicrografía de dominios de poliamida dispersados en una matriz de poliéster en presencia de un agente reductor de tensión interfacial – sulfoisofalato de litio derivado del ácido litio sulfoisoftálico (LiSIPA). Según se detalla en lo que sigue, la muestra fue preparada extrayendo la poliamida con ácido fórmico frío.

60 La figura 4 muestra la representación gráfica de la distribución del dominio correspondiente al sistema de poliéster-poliamida de la figura 3.

65 La figura 5 representa una fotografía de bolitas de un tereftalato de polietileno cristalizable mezclado con poliamida 6, conocida también como PA6 o nailon 6, con y sin agente reductor de tensión interfacial derivado del ácido litio sulfoisoftálico (LiSIPA). El impacto del agente reductor de tensión interfacial puede ser apreciado fácilmente en la claridad inmediata de la composición que contiene el sulfoisofalato de litio.

**Descripción detallada de la invención**

Las deficiencias de formación color cuando se mezclan poliamidas, poliésteres y agentes reductores de tensión interfacial, pueden ser subsanadas de acuerdo con la invención mediante el uso de litio como ion metal en el agente reductor de tensión interfacial. Adicionalmente, la deficiencia de los grandes dominios de poliamida encontrados en la composición estirada de poliamida, poliéster y agentes reductores de tensión interfacial, puede ser subsanada cuando el agente de reducción interfacial es una sal de litio.

Los dominios de poliamida de la presente invención presentan un comportamiento único cuando el artículo es estirado. En los sistemas de la técnica anterior, el incremento relativo del tamaño de dominio está muy próximo a la cantidad global a la que el artículo fue estirado en la misma dirección. Si el artículo fue estirado 5 veces en una dirección, el dominio podría estar estirado aproximadamente 5 veces en esa dirección. Los dominios de esta composición no se estiran la misma cantidad que el artículo. De hecho, los dominios presentan una cantidad de estiramiento muy pequeña en relación con la cantidad de estiramiento experimentada por el artículo.

Aunque no se pretende quedar limitados a ninguna teoría, se conjetura con que la sal de litio no nuclea la cristalización del poliéster como los otros metales (por ejemplo, el sodio), y de ese modo, los dominios se contraen mientras el artículo estirado se enfría. La tensión interfacial reducida entre la poliamida y el poliéster acoplados con las características de estiramiento, incrementa la dispersión de la poliamida en el poliéster y el tamaño medio de dominio del polímero en una porción no estirada de un artículo que comprende la composición en menos de 125 nm, con resultados mejores en por lo menos 100 nm, incluso mejores resultados que cuando el tamaño medio de dominio es menor de 75 nm, y siendo los dominios menores de 60 nm los de tamaño medio de dominio más óptimo en la porción no estirada de pared del contenedor.

El fenómeno de estiramiento puede estar caracterizado por el porcentaje de estiramiento que se define como la relación de estiramiento de los dominios de poliamida dividida por la relación de estiramiento de la matriz (poliéster) en la misma dirección. Teóricamente, esto debería ser del 100%, ya que los dominios se estiran la misma cantidad que el poliéster. Sin embargo, cuando se utiliza sal de litio, el porcentaje de estiramiento es con frecuencia menor del 75%, con muchas observaciones menores del 50%, y en un caso menor del 30%. Se cree que cuanto más bajo es el porcentaje de estiramiento, mejor.

La presente invención proporciona también una mezcla de un tereftalato de polietileno cristalizable o sus polímeros, una poliamida (en particular MXD6 o nailon 6) y un agente reductor de tensión interfacial separado para formar la pared estirada de un contenedor. El agente reductor de tensión interfacial podría ser una sal metálica de poliestireno sulfonado o una sal metálica de poliéster sulfonado.

La invención proporciona un poliéster modificado, en particular un tereftalato de polietileno cristalizable o sus polímeros, mezclado con una poliamida, en particular MXD6 o nailon-6; o un poliéster, en particular tereftalato de polietileno o sus copolímeros, mezclado con poliamida modificada, en particular MXD6 para formar la pared estirada de un contenedor.

Cualquier poliéster o poliamida adecuado para realizar el contenedor deseado, es adecuado para la presente invención, dado que la composición que comprende el poliéster y la poliamida tiene una cantidad suficiente de agente reductor interfacial, ya sea como tercer componente o ya sea incorporado en la cadena de poliéster, o la cadena de poliamida. Se contempla una combinación del agente reductor de tensión interfacial separado y de un poliéster o una poliamida, o de ambos, que se modifica con un agente reductor de tensión interfacial. Los agentes reductores de tensión interfacial no necesitan ser los mismos.

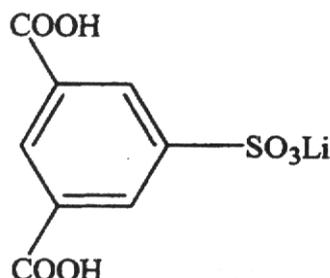
Los poliésteres de la invención pueden ser preparados mediante procedimientos de polimerización bien conocidos en el estado de la técnica. Los polímeros y copolímeros de poliéster pueden ser preparados mediante polimerización en fase fundida que incluye la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su éster correspondiente. Se pueden utilizar también diversos copolímeros de múltiples dioles y diácidos.

En general, los polímeros y copolímeros de poliéster pueden ser preparados, por ejemplo, mediante polimerización en fase fundida que incluye la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su éster correspondiente. Se pueden utilizar también diversos copolímeros resultantes del uso de múltiples dioles y diácidos. Los polímeros que contienen unidades de repetición de una sola composición química, son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula, se denominan copolímeros. La diversidad de las unidades de repetición depende del número de tipos diferentes de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y a veces se mencionan como terpolímeros. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, la poliamida de m-xilileno diamina (MXD6 Grado 6007 de Mitsubixhi Gas Chemical, Japón), se dispersa en un copolímero de tereftalato de polietileno que comprende ácido tereftálico, ácido isoftálico y la sal de litio del ácido sulfoisoftálico

Según se ha indicado en lo que antecede, los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los que comprenden desde

- alrededor de 4 a alrededor de 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, aunque sin limitación, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, al ácido naftaleno 2,6-dicarboxílico, el ácido ciclohexanodicarboxílico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido 1,3-fenilenodioxidiacético, el ácido 1,2-fenilenodioxidiacético, el ácido 1,4-fenilenodioxidiacético, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, y similares. Los ésteres específicos incluyen, aunque sin limitación, los ésteres ftálicos y los diésteres naftálicos.
- Estos ácidos o ésteres pueden hacerse reaccionar con un diol alifático que tenga preferentemente desde alrededor de 2 a alrededor de 24 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tenga desde alrededor de 7 a alrededor de 24 átomos de carbono, un diol aromático que tenga desde alrededor de 6 a alrededor de 24 átomos de carbono, o un glicol éter que tenga desde 4 a 24 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen, aunque sin limitación, el etileno glicol, el 1,4-butanodiol, el trimetileno glicol, el 1,6-hexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el dietileno glicol, el resorcinol, el 1,3-propanodiol y la hidroquinona.
- Un poliéster útil es un poliéster cristalizabile con más de un 85% de sus unidades ácido derivadas del ácido tereftálico. Se acepta en general que los poliésteres con modificación de comonomero mayor del 15%, son difíciles de cristalizar. Sin embargo, la invención incluye poliésteres que podrían cristalizar y tener un contenido de comonomero mayor del 15%.
- Los comonomeros polifuncionales pueden ser también utilizados, típicamente en cantidades desde alrededor de un 0,01 a alrededor de 3 por ciento en moles. Los comonomeros adecuados incluyen, aunque sin limitación, el anhídrido trimelítico, el trimetilpropano, el dianhídrico piromelóico (PMDA), y el pentaeritritol. También se pueden utilizar los poliácidos formadores de poliéster o polioles. Las mezclas de poliésteres y de copoliésteres pueden ser también útiles en la presente invención.
- Un poliéster cristalizabile adecuado es el tereftalato de polietileno (PET) o un copolímero modificado con sulfoisofталato de litio formado a partir de diéster o de ácido di-carboxílico de sulfoisofталato de litio en la reacción aproximadamente estequiométrica 1:1 de ácidos, o sus di-ésteres, con etileno glicol. Los copolímeros son también adecuados. Los copolímeros y terpolímeros de interés son poliésteres cristalizables que comprenden sulfoisofталato de litio en combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6 naftaleno dicarboxílico o su diéster, y/o ciclohexano dimetanol. Los niveles óptimos de sulfoisofталato de litio están dentro de la gama de 0,1 y 2,0 por ciento en moles en base a las porciones de ácido en el polímero. Aunque más de un 2,0 por ciento en moles no es pernicioso para el efecto pretendido, más de un 2,0 por ciento en moles consigue poca o ninguna mejora adicional.
- La cantidad de sulfonato de litio, en particular, de sulfoisofталato de litio (derivado de la sal monolítico del ácido 5-sulfoisofталico), es de alrededor de 0,05 a 10,0 por ciento en moles, estando la cantidad óptima en la gama de alrededor de 0,1 a alrededor de 2,0 por ciento en moles, siendo la gama de alrededor de 0,1 a alrededor de 1,1 por ciento en moles más óptima, y siendo alrededor de 0,18 a alrededor de 0,74 incluso todavía mejor, siendo la gama de alrededor de 0,18 a alrededor de 0,6 por ciento en moles la gama más óptima.
- La reacción de esterificación o de policondensación de ácidos carboxílicos o ésteres con glicol, tiene lugar típicamente en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, aunque sin limitación, el óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etileno glicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutil estaño, y óxido de germanio. Estos catalizadores pueden ser utilizados en combinación con acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio. Se prefieren los catalizadores que comprenden antimonio. Otro poliéster de base preferido es el polítrimetileno tereftalato (PTT). Éste puede ser preparado, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o un dialquil éster del mismo. Los diácidos y dialquil ésteres preferidos incluyen el ácido tereftálico (TPA) o el dimetil tereftalato (DMT). En consecuencia, el PTT comprende con preferencia al menos alrededor de un 80 por ciento en moles, ya sea de TPA o ya sea de DMT. Otros dioles que pueden ser copolimerizados en tal poliéster incluyen, por ejemplo, etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-ciclohexano dimetanol, y 1,4-butanodiol. Adicionalmente al agente reductor de tensión interfacial tal como el ácido sulfoisofталico, se pueden utilizar simultáneamente otros ácidos aromáticos o alifáticos de modo que un copolímero incluya, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebácico.
- Los catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y de zirconio. Los compuestos adecuados de titanio catalítico incluyen, aunque sin limitación, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxycarboxílicos, co-precipitados de dióxido de titanio – dióxido de silicio, y dióxido de titanio que contenga producto alcalino hidratado. Ejemplos específicos incluyen el tetra-(2-etilhexil)-titanato, tetraestearil titanato, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, tributilmonoacetiltitanato, triisopropil monoacetiltitanato, titanato de ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio, y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Los compuestos preferidos de titanio catalítico son el tetrabutylato de titanio y el tetrakispropilato de titanio. También se pueden utilizar los compuestos de zirconio que correspondan.
- Los poliésteres de la presente invención pueden contener también pequeñas cantidades de compuestos fosforosos, tales como fosfatos, y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a impartir un tono azul. También,

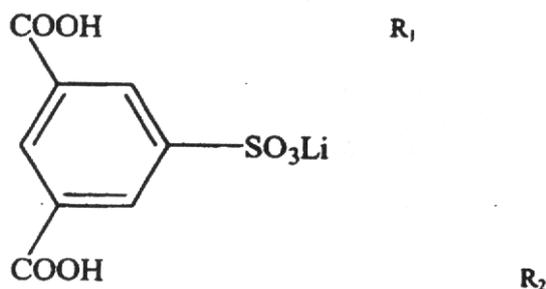
pequeñas cantidades de otros polímeros tal como poliolefinas, pueden ser toleradas en la matriz continua. Mientras que el documento WO 2005/023530 A1 enseña el uso de sales de cobalto como esencia para impedir la formación de color, el uso de sales de cobalto no es necesario para reducir la formación de color cuando el agente reductor de tensión interfacial es la sal de litio, en particular el sulfoisofalato de litio derivado del Ácido Sulfoisofáltico de Litio (LiSIPA). La estructura molecular del ácido sulfoisofáltico de litio es:



Ácido sulfoisofáltico de litio (LiSIPA) o ácido isofáltico modificado de sal de litio del ácido sulfónico

Según es evidente a partir del diagrama que antecede, el ácido sulfoisofáltico de litio es un sulfonato de litio y comprende sulfoisofalato de litio. El sulfoisofalato de litio se refiere al compuesto según aparece incorporado en la cadena de polímero. Éste se conoce también como unidad de repetición de ácido sulfoisofáltico de litio. El sulfoisofalato de litio es, por lo tanto, el ácido sulfoisofáltico de litio menos una molécula de agua, con uno o más monómeros ( $R_1$  y  $R_2$ ) en el esqueleto estructural de polímero.

15



El sulfonato, en este caso de sulfoisofalato de litio, es la molécula entre los dos grupos R. De nuevo, R podría ser el mismo monómero; en el caso de PET, los R son probablemente iguales, siendo la porción etileno glicol según reacciona en la cadena de polímero.

20

Tras la terminación de la polimerización en fase fundida, el polímero puede o bien realizarse en una forma tal como una película o parte, o en bandas y cortado en pequeños trozos, tal como en bolitas. El polímero se cristaliza normalmente a continuación y se somete a una etapa de polimerización de fase sólida (estado sólido) (SSP) para conseguir la viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de determinados artículos tales como las botellas. La cristalización y polimerización pueden ser llevadas a cabo en un reactor secador de un sistema intermitente. La polimerización de fase sólida puede continuar en el mismo secador en el que se somete el polímero a alto vacío para extraer los subproductos de polimerización.

25

Alternativamente, la cristalización y la polimerización pueden ser llevadas a cabo en un proceso de polimerización de estado sólido en el que el polímero fluye desde un vaso a otro tras su tratamiento predeterminado en cada vaso. Las condiciones de cristalización son relativas a la cristalización del polímero y a las tendencias de adherencia. Sin embargo, las temperaturas preferidas van desde aproximadamente 100 °C hasta aproximadamente 235 °C. En el caso de poliésteres cristalizables, las condiciones de polimerización de estado sólido son en general 10 °C más bajas que el punto de fusión del polímero. En el caso de poliésteres no cristalizables, la temperatura de polimerización de fase sólida está generalmente 10 °C por debajo de la temperatura a la que el polímero comienza a ser auto adherente. Mientras que las temperaturas tradicionales de polimerización de fase sólida para polímeros cristalizables están en la gama de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 232 °C, muchas operaciones van desde alrededor de 215 °C a alrededor de 232 °C. Los expertos en la materia entenderán que la temperatura óptima de polimerización de fase sólida es específica del polímero y depende del tipo y de la cantidad de polímeros del producto. Sin embargo, la determinación de las condiciones óptimas de polimerización de fase sólida se realiza con frecuencia en la industria y puede hacerse fácilmente sin experimentación indebida.

30

35

40

La polimerización de fase sólida puede ser llevada a cabo durante un tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca hasta el nivel deseado, lo que dependerá de la aplicación. Para una aplicación de botella típica, la viscosidad intrínseca (I.V.) preferida va desde alrededor de 0,65 a alrededor de 1,0 decilitro / gramo, según se

45

determina mediante el método que se describe en la sección de métodos. El tiempo requerido para alcanzar esta I.V. va desde alrededor de 8 a alrededor de 21 horas.

5 En una realización de la invención, el poliéster cristalizable de la presente invención puede comprender poliéster reciclado o materiales derivados del poliéster reciclado, tal como monómeros de poliéster, catalizadores y oligómeros.

10 El término cristalizable significa que el tereftalato de polietileno puede llegar a ser semi-cristalino, ya sea mediante orientación o ya mediante cristalinidad inducida. Se conoce bien el hecho de que el plástico es completamente cristalino y que las formas cristalinas se describen de manera más precisa como semi-cristalinas. El término semi-cristalino es bien conocido en el estado de la técnica y se utiliza para describir un polímero que presenta patrones de rayos X que tienen características de rasgos afilados de regiones cristalinas y de rasgos difusos de regiones amorfas. Se conoce bien en el estado de la técnica el hecho de que semi-cristalino debe ser distinguido de los estados de cristalino puro y amorfo.

15 Las poliamidas que podrían estar modificadas o no modificadas, que son adecuadas para la presente invención pueden ser descritas como que comprenden la unidad de repetición de ácido amino caproico o A-D, en la que A es el residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico, o ácido naftalenodicarboxílico, o una mezcla de los mismos, y D es un residuo de una diamina que comprende m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etileno diamina, o 1,4 ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de los mismos.

25 Estas poliamidas pueden estar en una gama de peso molecular medio desde 2000 a 60000, medido mediante valoración de grupo extremo. Estas poliamidas pueden ser también descritas como el producto de reacción de ácido amino caproico con sí mismo y/o el producto de reacción de un residuo de ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico, o ácido naftalenodicarboxílico, o mezcla de los mismos, con un residuo de una diamina que comprende m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etileno diamina, o 1,4 ciclohexanodimetilamina, o mezcla de los mismos.

30 Los expertos en la materia entenderán que muchas de las combinaciones son poliamidas bien conocidas, comercialmente disponibles. El producto de reacción del ácido sebácico con hexametileno diamina es nailon 6, 10, y el producto de reacción del residuo de ácido adípico y hexametileno diamina es nailon 6, 6. El nailon 6, 12 es otro nailon que se beneficia de la invención. El nailon 6 es un tipo especial de poliamida que se realiza con la apertura de caprolactama y la polimerización posterior del ácido amino caproico resultante que tiene por fórmula  $H_2N-(CH_2)_5-COOH$ . Una poliamida útil es el producto de reacción de los residuos de ácido adípico y m-xilileno diamina, conocido como poli-m-xilileno adipamida. Este producto se conoce comercialmente como MXD6 o nailon MXD6, y puede ser adquirido en Mitsubishi Gas Chemical Company, Japón.

40 La poliamida modificada podría tener un 0,01 – 15 por ciento en moles del ácido respectivo, o la diamina sustituida por un compuesto modificador de tensión interfacial tal como el ácido isoftálico sulfonado. La patente de EE.UU. nº 3.328.484, cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria por referencia, describe tales co-poliamidas modificadas.

45 La cantidad preferida de poliamida está comprendida entre 1 y 15 partes por 100 partes del poliéster más poliamida, con preferencia entre 3 y 8 partes por 100 partes del poliéster más poliamida, ocurriendo la mayor utilidad entre 4 y 7 partes de poliamida por 100 partes de poliéster más poliamida.

50 La composición preferida contiene al menos un agente reductor de tensión interfacial que reduce la tensión interfacial entre el poliéster y la poliamida. Con el fin de entender el papel del agente reductor de tensión interfacial, es necesario entender el papel que juega el agente reductor de tensión interfacial en la dispersión de poliéster - poliamida.

55 La dispersión de poliéster – poliamida puede ser descrita como un sistema multi-fase que consiste en un polímero dispersado y una fase matriz. El polímero dispersado es discontinuo, con partículas muy pequeñas esparcidas a través del polímero matriz. El polímero matriz es una fase continua, en la que el polímero no está roto en unidades discretas, sino que está constantemente en contacto consigo mismo. En otras palabras, existe normalmente solo una fase matriz, pero muchas partículas del polímero dispersado. Técnicamente, por lo tanto, en el componente dispersado pueden considerarse muchas fases, puesto que cada partícula está en su propia fase. Sin embargo, en esa descripción, cada partícula tiene las mismas propiedades de equilibrio que la otra partícula. A los efectos de la presente invención, el término fase dispersada o polímero dispersado se refiere a la totalidad de partículas discretas del componente discontinuo presente en la fase continua.

60 Se estima que la poliamida está dispersada en la matriz de poliéster formando partículas discretas en el poliéster. Y, sin vinculación a ninguna teoría, se estima que la dispersión inferior del sistema de poliéster / poliamida se debe a la alta tensión interfacial (IFT) existente entre los dos polímeros.

Para un sistema cerrado (véase “Una Introducción a los Principios de Química de Superficie”, Aveyard, R. y Haydon, D.A., 1973), la expresión diferencial para la energía interna U del sistema ha sido descrita como:

$$dU = dQ + dW$$

en la que dQ es el calor absorbido por el sistema y dW es el cambio en trabajo. A continuación se aísla la relación respecto a dW, lo cual reduce la ecuación a:

$$dW = -pdV + \gamma dA$$

donde dV es el cambio de volumen y  $\gamma$  es la tensión interfacial, y dA es el cambio en el área interfacial (el área de interacción entre los dos componentes). En el sistema de líquido-líquido, tal como el existente con la mezcla de poliéster / poliamida fundida, no existe ningún cambio de volumen ( $dV = 0$ ), y la ecuación se reduce al cambio en el trabajo como función de la tensión interfacial y al cambio en el área interfacial:

$$dW = \gamma dA$$

Cuanto más baja sea la tensión interfacial, por lo tanto, más grande es el área de contacto entre los dos materiales. Un área de contacto interfacial más grande para una cantidad dada de material se consigue solamente creando partículas más pequeñas del material dispersado en el material matriz. Un área de contacto interfacial más grande requiere un diámetro más pequeño, y por consiguiente un mayor número de partículas. La efectividad del agente reductor de tensión interfacial puede ser establecida directamente mediante el tamaño medio de partícula. Cuanto más bajo sea el tamaño medio de partícula dispersada, más baja es la tensión interfacial y más efectivo es el agente reductor de tensión interfacial.

Este incremento en el área superficial y la reducción correspondiente en el tamaño de dominio e incremento consiguiente en el número de dominios, se estima que incrementa la barrera, mejora la estética (turbidez reducida) e incrementa también la cantidad de capacidad de limpieza de oxígeno cuando la poliamida ha sido activada para que reaccione con el oxígeno. La activación se realiza con frecuencia exponiendo la poliamida a un catalizador de metal de transición, normalmente en su estado de valencia positiva.

Existen otras formas de incrementar el área superficial. Éstas incluyen incrementar la cantidad de cizallamiento durante el proceso de mezcla, variar las relaciones de viscosidad, intentar enlaces cruzados o injertos de los materiales. Aunque los inventores están familiarizados con todas las técnicas anteriores, ninguna técnica ha sido tan exitosa como el hecho de modificar directamente al menos uno de los polímeros para reducir la tensión interfacial entre los dos polímeros.

La tensión interfacial entre dos polímeros en su estado líquido, es difícil de determinar debido a las altas temperaturas involucradas. Una técnica consiste en usar un tensiómetro giratorio. Sin embargo, en ausencia de un equipamiento sofisticado es mucho más fácil realizar dos dispersiones de polímeros por separado, uno modificado, el otro sin modificar, utilizando la misma cantidad de trabajo (par torsor, diseño de husillo, temperaturas) y comparar la diferencia en el tamaño medio de partícula del material dispersado.

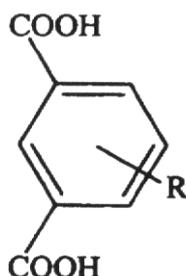
El efecto inmediato de la reducción de la tensión interfacial puede ser apreciado mediante la turbidez reducida en el artículo estirado o comparando el tamaño medio de partícula de la poliamida de una dispersión de poliéster – poliamida sin modificar con un sistema de poliéster – poliamida modificado. Este ensayo determina fácilmente si la tensión interfacial se ha reducido.

La composición deberá tener una cantidad suficiente de agente reductor de tensión interfacial añadido ya sea por separado o ya sea hecho reaccionar en el esqueleto estructural del poliéster, la poliamida o ambos. Se contempla una combinación del agente reductor de tensión interfacial separado y un poliéster o una poliamida, o ambos, que han sido modificados con un agente reductor de tensión interfacial. Los agentes reductores de tensión interfacial no tienen que ser iguales.

Con preferencia, el agente reductor de tensión interfacial es un co-monómero que se ha hecho reaccionar con el polímero. Para que sea un co-monómero, el agente reductor de tensión interfacial está funcionalizado con al menos un grupo que permite que el agente reductor de tensión interfacial reaccione con al menos uno de los otros polímeros o co-monómeros de polímero de la composición.

En el caso de los poliésteres, éstos pueden ser los co-monómeros polares utilizados para crear ionómeros de PET. En el caso de las poliamidas, el agente reductor interfacial puede consistir en los co-monómeros utilizados para crear ionómeros de poliamida. Ejemplos de estos co-monómeros son la sal monovalente y/o divalente del sulfonato respectivo descrito en la patente de EE.UU. nº 6.500.895 (B1), cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria. También se incluyen las sales de metales monovalentes y bivalentes descritas en las fórmulas que siguen, encontradas en la solicitud de patente japonesa nº. 03281246 A, cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria.

- En general, el agente reductor de tensión interfacial existe en la forma funcionalizada de la forma X-R, donde X es un alcohol, ácido carboxílico o epoxi, más preferentemente un ácido dicarboxílico o un diol, y R es  $-\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $-\text{COOLi}$ ,  $-\text{OLi}$ ,  $-\text{PO}_3(\text{Li})_2$ , y X-R está copolimerizado en polímero de poliéster para modificar la tensión interfacial. La cantidad de X-R necesaria pasará del 0,01 por ciento en moles con respecto al número total de moles respectivos de ácido dicarboxílico o diol en el polímero. Es posible que X-R incluyan ambos un diol o un ácido carboxílico. En ese caso, el porcentaje de moles está basado en el número total de moles de dioles, ácidos dicarboxílicos o unidades de repetición de polímero respectivos.
- 10 El agente de reducción de tensión interfacial funcionalizado puede contener 2 o más grupos R. R puede estar combinado directamente en el anillo aromático de X, el cual podría ser un diol, un ácido dicarboxílico, o una cadena lateral tal como un grupo metileno.

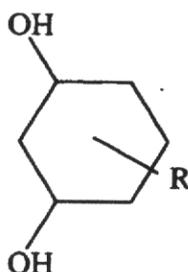


- 15 Donde R es  $-\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $-\text{COOLi}$ ,  $-\text{OLi}$ ,  $-\text{PO}_3(\text{Li})_2$ .

En este caso, los ácidos dicarboxílicos representados por X pueden estar en las orto, meta o para estructuras. Éstos comprenden, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido orto-ftálico, el ácido naftaleno dicarboxílico, el ácido difeniléter dicarboxílico, el ácido difenil-4,4-dicarboxílico, etc.

Se pueden utilizar los ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido oxálico, el ácido maloico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, etc., los ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos tales como el ácido ciclohexanodicarboxílico, y una o más especies de estos. Se contemplan específicamente mezclas de los ácidos dicarboxílicos también.

X puede representar también un alcohol, con preferencia un diol de estructura:



- 30 Donde R es  $-\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $-\text{COOLi}$ ,  $-\text{OLi}$ ,  $-\text{PO}_3(\text{Li})_2$ .

Se pueden usar los dioles representados por X que pueden ser, por ejemplo, glicoles alifáticos tales como etileno glicol, 1,3 propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, dietileno glicol, trimetileno glicol y dioles cicloalifáticos tales como el ciclohexanodiol, ciclohexanodimetil y una o más especies en combinación. Entre éstos, se prefiere el etileno glicol, dietileno glicol y ciclohexanodiol.

Otros agentes reductores de tensión interfacial funcionalizados que pueden ser utilizados para reducir la tensión interfacial incluyen los poliéteres terminados en hidroxilo, tales como el polietileno glicol (Carbowax) y las amidas cíclicas tales como la dimetil hidantoina etoxilada. Adicionalmente, se pueden hacer reaccionar los poliésteres con compuestos terminados en epoxi, incluyendo los poliéteres terminados en epoxi, para producir una cadena lateral de poliéter fijada al polímero.

Según se utiliza en la presente descripción, el término agente reductor de tensión interfacial se refiere al agente según existe, sin estar incorporado en el esqueleto estructural de un polímero, y según haya sido incorporado en el esqueleto estructural del polímero.

De las sales metálicas, se ha encontrado que el litio, un metal monovalente, se comporta mucho mejor que el sodio. De hecho, la sal de litio imparte muy poca, o ninguna, turbidez a la matriz de poliéster cuando se mezcla con MXD6 y produce una dispersión con dominios medios más bajos que los niveles previamente medidos. A diferencia con otros sistemas presentados en el estado de la técnica, la sal de litio presenta un incremento de turbidez muy pequeño con niveles incrementados de MXD6, y de hecho en algunos no se midió ningún incremento de turbidez. También, el litio muestra un color amarillo drásticamente más bajo cuando se mezcla fundido con la poliamida, eliminando de ese modo la necesidad de sal de cobalto o de zinc según se ha descrito en el documento WO 2005/023530 A1, cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria. De hecho, según se describe en lo que sigue, el sulfoisofталato de litio sin ningún compuesto de cobalto, tiene mejor color que el isofталato de sodio mezclado con la misma cantidad de MXD6 en presencia de una sal de cobalto.

De las formas de sal, se prefiere el ácido di-carboxílico, di-éster, u oligómeros pre-reaccionados de bajo peso molecular y otros bloques constructivos tales como el bis-hidroxiethyl éster de sulfoisofталato de litio. También es posible que el agente reductor de tensión interfacial, en este caso el sulfonato de litio, se produzca también en forma de diol. Las alternativas posibles son el ácido isetiónico. Incluso se ha propuesto disponer el sulfonato al final de la molécula de poliéster. Esto podría ser llevado a cabo haciendo reaccionar, o copolimerizando, el poliéster con la sal sulfonada de ácido benzoico o de otras especies monofuncionales, ya sea en el reactor de fusión o ya sea en una extrusora. En este caso, el agente reductor de tensión interfacial hecho reaccionar con el esqueleto estructural del polímero, podría ser sulfobenzoato de litio. Una forma de describir las diversas sales de litio consiste en usar el término sulfonato de litio funcionalizado para describir un compuesto en forma de  $R-SO_3Li$ , donde R es un compuesto alifático, aromático o cíclico con al menos un grupo funcional que permite que la sal de litio funcionalizada reaccione con el poliéster o la poliamida, o sus respectivos monómeros u oligómeros. Los sulfonatos de litio funcionalizados incluidos en esta invención son las sales de litio de comonómeros sulfonados, incluyendo los alcoholes alifáticos y aromáticos, ácidos carboxílicos, dioles, ácidos dicarboxílicos, y alcoholes multifuncionales, ácidos carboxílicos, aminas y diaminas.

El ácido sulfoisofталico es un sulfonato de litio funcionalizado como es el ácido litio sulfobenzoico.

Con el fin de que reaccione en cualquier polímero, el agente de modificación debe tener al menos un grupo funcional. Estos grupos funcionales son ácido carboxílico (-COOH), alcohol (-OH), el éster del ácido carboxílico, terminación epoxi, la diamina, o grupos de extremo amina.

Puesto que un poliéster de alta I.V. tendría dos grupos extremos funcionales por cadena de polímero, un poliéster de alta I.V. que contenga sulfoisofталato de litio en su esqueleto estructural es un agente reductor interfacial cuando se mezcla con poliamida y poliéster sin sulfoisofталato de litio. En caso de que el poliéster de alta I.V. tenga ambos extremos de cadena de polímero terminados con grupos no funcionales, entonces el poliéster sería considerado un agente reductor interfacial no funcional o no funcionalizado.

Los agentes de reducción de tensión interfacial no funcionalizados son aquellos compuestos que contienen un grupo polar, en particular la sal de litio, pero no tienen ningún grupo extremo funcional que permia que el agente reductor de tensión interfacial reaccione con el poliéster o la poliamida. La sal de litio de poliestireno sulfonado es un ejemplo.

Según se enseña en lo que sigue, el polímero se modifica preferentemente con el agente reductor de tensión interfacial. Esta modificación se hace polimerizando el agente reductor de tensión interfacial en la cadena de polímero. Según se enseña en el ejemplo 6, la bolita compartimentada, el agente reductor de tensión interfacial puede ser incorporado en el poliéster y a continuación mezclado con un poliéster y una poliamida no modificados para producir la composición.

Los niveles de agente reductor de tensión interfacial necesarios para disminuir la tensión interfacial están comprendidos en la gama de 0,01 por ciento en moles a 15 por ciento en moles con respecto al número total de moles de la porción respectiva de ácido o de diol. Por ejemplo, un poliéster homopolímero típico tiene 100 por ciento en moles de ácido tereftálico y 100 moles por ciento de etileno glicol. Un poliéster que contiene 5 por ciento en moles del co-monómero iónico del ácido dicarboxílico podría ser derivado a partir de 95 moles de ácido tereftálico, 5 moles de sulfonato de litio (tal como ácido litio sulfoisofталico) y 100 moles de etileno glicol. De forma similar, puede resultar ventajoso añadir otro comonómero tal como ácido isofталico. Por ejemplo, un polímero de isofталato de un 2 por ciento en moles podría contener 93 moles de ácido tereftálico, 2 moles de ácido isofталico, 5 moles de sulfonato de litio funcionalizado y 100 moles de etileno glicol para formar 100 moles de unidad de repetición de polímero.

En el sistema de mezcla de tres componentes, los moles de ácido son los moles de ácido del polímero modificado más los moles de ácido en el polímero sin modificar.

También se conoce el hecho de que el di-etileno glicol se forma un situ con la fabricación de poliéster y alrededor de 2-3 por ciento de los moles totales de glicol con dietileno glicol. Por lo tanto, la composición es del 97 por ciento en moles de etileno glicol y el 3 por ciento en moles de dietileno glicol.

La cantidad de agente de reducción interfacial se determina empíricamente. En general, se necesita una pequeña

cantidad y se aproxima a una cantidad crítica más allá de la cual no tienen ningún efecto las cantidades adicionales. En el campo de la ciencia de superficie, esta cantidad se conoce como Concentración de Micela Crítica (CMC). Según se aprecia en los ejemplos, una pequeña cantidad de material sulfonado tiene un efecto significativo, pero en un cierto punto, alrededor de un 0,4 ó 0,5 por ciento en moles en el caso del ácido litio sulfoisoftálico, no se aprecia ningún aumento de la efectividad. Los niveles por encima de la CMC serían un equivalente funcional de la CMC puesto que se refiere a la reducción de la tensión interfacial del poliéster – poliamida. A diferencia con otras sales, la sal de litio muestra en particular un nivel óptimo entre aproximadamente 0,3 y 1,0 por ciento en moles de unidad de repetición de polímero. Esto puede ser expresado como 0,4 a 1,0 por ciento en moles de la porción de ácido o de glicol a la que se fija la sal de litio.

Ejemplos de poliésteres modificados empleados en la presente invención son los preparados mediante virtualmente cualquier procedimiento de polimerización de policondensación. Las técnicas tradicionales pueden dividirse en los procesos de éster, ácido y modificados. En el proceso de éster, el dimetil éster del ácido o de los ácidos carboxílicos, se hace reaccionar con el glicol o los glicoles en presencia de calor, y el metanol extraído produce el bis-hidroxiéter de los ácidos. El bis-hidroxiéter es polimerizado a continuación en su forma líquida sometiendo el material a vacío y calor para extraer los glicoles e incrementar el peso molecular. Un proceso típico podría empezar con estas relaciones: 98 moles de dimetil tereftalato, 2 moles de al de dimetil sodio sulfoisofalato, y 220 moles de glicol, típicamente etileno glicol. De los 220 moles de glicol, 120 son exceso que han de ser retirados durante el proceso. Se debe apreciar que es posible obtener el co-monómero sulfonado en cualquiera de sus formas bis-(hidroxiéter) o dimetil éster.

Para mayor claridad, la frase copolimerizado con al menos un X por ciento de un ácido específico significa que el compuesto está considerado como parte del grupo ácido del polímero, tal como ácido tereftálico o isoftálico. Esto proporciona la referencia para determinar cuántos moles del compuesto deben usarse. La frase no significa que el compuesto deba ser añadido al proceso como un ácido. Por ejemplo, el ácido litio sulfoisoftálico podría ser copolimerizado en tereftalato de polietileno como ácido, con dos grupos extremos carboxílicos, el dimetil éster del ácido carboxílico, o el bishidroxí éster del dimetil éster o incluso oligómeros de muy bajo peso molecular de un polímero de glicol ácido en el que las porciones sean, al menos en parte, la sal sulfoisofalato.

La frase “sal copolimerizada del ácido” no debe limitar la reivindicación a utilizar solamente la forma ácido, sino que debe entenderse que significa que el compuesto es uno de los grupos ácido del polímero.

La frase “copolimerizado con” significa que el compuesto se ha hecho reaccionar químicamente con el polímero, tal como en la cadena de polímero o como un grupo pendiente. Por ejemplo, un poliéster copolimerizado con sulfoisofalato de litio, o modificado por copolimerización de al menos un 0,01 por ciento en moles de ácido litio sulfoisoftálico en el poliéster, significa que el sulfoisofalato de litio está unido al polímero, incluyendo la unión en la cadena de polímero, con al menos un enlace químico. Las frases son diferentes a cómo se incorpora el material en el polímero. Un poliéster copolimerizado con sulfoisofalato de litio, o modificado copolimerizando al menos un 0,01 por ciento en moles de sulfoisofalato de litio en poliéster, se refiere a un poliéster que contiene el sulfoisofalato de litio si ese sulfoisofalato de litio fue incorporado utilizando, aunque sin limitación, ácido litio sulfoisoftálico, ácido litio sulfobenzoico, el dimetil éster de ácido litio sulfoisoftálico, el metil éster de ácido litio sulfobenzoico, el di-alcohol de sulfoisofalato de litio, el sulfhidroxí benzeno, la sal de litio de ácido hidroxí benzeno sulfónico, u oligómeros o polímeros que contengan el sulfoisofalato de litio.

Las frases “y derivados” y “y sus derivados”, se refieren a las diversas formas funcionalizadas del agente reductor interfacial que pueden ser copolimerizadas en el polímero. Por ejemplo, el sulfoisofalato de litio “y sus derivados” se refiere en conjunto, y sin limitación, al ácido litio sulfoisoftálico, al dimetil éster de ácido litio sulfoisoftálico, al bis-hidroxiéter de ácido litio sulfoisoftálico, al di-alcohol de sulfoisofalato de litio, a oligómeros de bajo peso molecular, y a polímeros de alta I.V. que contengan sulfoisofalato de litio en la cadena de polímero.

La misma nomenclatura se aplica al glicol o al alcohol.

En el proceso ácido, los materiales de partida son los ácidos di-carboxílicos, siendo el agua el subproducto principal. La relación de carga en un proceso ácido típico, es de 98 moles de ácido tereftálico, 2 moles de una sal metálica de ácido sulfoisoftálico (por ejemplo, ácido litio sulfoisoftálico – LiSIPA), y 120 moles de glicoles, el glicol etileno típico. Tras la reacción de los glicoles con los ácidos, el material se somete a las mismas condiciones de proceso de polimerización que el proceso de éster.

Los procesos modificados son variaciones de cualquier proceso: combinar el producto intermedio en algunas etapas. Un ejemplo consiste en pre-polimerizar las materias primas sin el agente reductor de tensión interfacial a un bajo peso molecular. En el caso de los ejemplos que se describen en lo que sigue, el peso molecular del poliéster de bajo peso molecular estaba típicamente en la gama de 0,096 a 0,103 dl/g que tiene un número de grupo extremo carboxilo comprendido en la gama de 586 a 1740 equivalentes por 1.000.000 de gramos de polímero. Obviamente, el peso molecular podría ser variado fácilmente sin experimentación indebida según lo ha sido durante muchos años por los expertos en la materia cuando se optimiza el punto de adición para sus aditivos.

- Otro ejemplo de una variación consiste en utilizar el proceso de ácido con ácido tereftálico solamente para producir su producto intermedio de bajo peso molecular, y el proceso de éster utilizado para producir el bis-hidroxietil éster del poliéster sulfonado homopolímero. Estos dos productos intermedios se combinan a continuación y se polimerizan en un copolímero. Otra variación consiste en añadir el polímero modificado acabado al reactor de fusión y dejar que el proceso de fusión despolimerice el polímero modificado y a continuación forme un copolímero. Mientras que el sistema de tres componentes, de PET, PET – ionómero, y poliamida, no es tan efectivo como el copolímero aleatorio, el sistema de tres componentes se considera una parte de la invención. El copolímero es una realización preferida de la invención.
- Otra técnica para fabricar el polímero modificado consiste en trans-esterificar por completo un poliéster modificado con una gran cantidad de porciones reductoras de tensión interfacial en un poliéster no modificado para crear un copolímero modificado estructurado aleatoriamente. Esto puede hacerse utilizando técnicas convencionales que utilicen extrusión con un tiempo de estancia largo y/o alta temperatura.
- El mismo efecto puede ser logrado utilizando la técnica de bolita multi-compartimento que se ha descrito en el documento WO 2005/110694, titulado “Bolitas de Resina Compartimentadas”, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente memoria. Esto podría incluir la utilización de diseño de núcleo-funda, en el que el núcleo es un polímero hidrofílico y la funda es el poliéster no modificado, más hidrofóbico. Los productos se combinan a continuación en una composición durante la fabricación por fusión del artículo. Éste fue el procedimiento utilizado en el ejemplo 6.
- El documento WO 2005/110694 titulado “Bolitas de Resina Compartimentadas”, cuyas enseñanzas se han incorporado a la presente memoria, describe la bolita dotada de zonas o compartimentada como la estructura preferida para la bolita de poliamida / poliéster. La estructura de bolita preferida es, o bien un núcleo de poliamida con una funda de poliéster modificado de tensión interfacial reducida, o bien un núcleo de poliamida modificada con una funda de poliéster, o bien ambos poliamida y poliéster han sido modificados. Se comprende que el núcleo o la funda podrían contener alguna cantidad de otro ingrediente también.
- Según se enseña en los ejemplos de la solicitud de patente de EE.UU. 11/130961, esta bolita puede ser polimerizada en fase sólida sin el cambio de color esperado. La poliamida se mezcla a continuación por fusión con el poliéster cuando se fabrica el artículo, consiguiendo así la ventaja de la invención en el artículo. De hecho, el tamaño medio mas bajo de partícula dispersada de 57 nm se obtuvo utilizando una estructura de bolita compartimentada.
- Otros métodos de incorporación de co-monomeros similares aparecen relacionados en las patentes de EE.UU. nº 3.936.389, nº 3.899.470 y nº 5.178.950, y en el Registro de Invención Estatutario de EE.UU. H1760, de todos los cuales sus enseñanzas se incorporan en la presente memoria.
- El poliéster y la poliamida se mezclan por fusión y a continuación se moldean por inyección, se granulan o se conforman en una película. El análisis de la dispersión en este punto muestra la poliamida dispersada en la fase de matriz de poliéster. Existen muchas técnicas para analizar las propiedades de la dispersión. El tamaño de dominio del polímero dispersado se mide en el área sin estirar. El área sin estirar puede existir en un área no estirada de la pared, tal como la rosca, el cuello y las porciones de cierre hermético, o puede ser medido sobre el artículo con anterioridad al estiramiento. Midiendo el tamaño de las partículas dispersadas en el artículo con anterioridad al estiramiento, el artículo produce el mismo valor que midiendo el tamaño en la porción no estirada tras el estiramiento. Por lo tanto, si la pared estirada no tiene una porción sin estirar, se puede utilizar el tamaño de las partículas dispersadas con anterioridad al estiramiento. En muchos casos, la medición se realizó sobre la preforma o parísón con anterioridad al estiramiento.
- En un ejemplo, se trata una muestra fracturada con ácido fórmico frío para extraer la poliamida del PET y la muestra se somete a escaneado por microscopía electrónica (SEM). En base al contraste, los dominios en la poliamida pudieron ser fácilmente determinados y medidos (véanse las figuras 1 y 3).
- Puesto que la muestra moldeada está sin estirar, las partículas están presentes como esferas. La imagen de SEM puede ser analizada ya sea manualmente o ya sea con diversos programas de ordenador. El tamaño medio de partícula puede ser entonces fácilmente calculado a partir de la imagen. La media puede ser determinada sumando los diámetros de todas las partículas de la imagen y dividiendo por el número de partículas de la imagen. Alternativamente, un tamaño de muestra estadísticamente significativo puede ser utilizado en vez de todos los dominios en las poblaciones.
- De forma similar, se puede hacer un análisis de distribución (figuras 2 y 4), realizando un histograma del número de partículas correspondientes a un diámetro dado. Los datos pueden ser normalizados para realizar una función de densidad de partícula. Tal normalización podría ser realizada tomando el número de partículas por área observada y multiplicando a continuación o dividiendo por el factor deseado para normalizar el resultado.
- Por ejemplo, si se desea normalizar la observación de 250 partículas por 100 nanómetros cuadrados respecto al número de partículas por 1000 nanómetros cuadrados, se podría multiplicar 250 por 10, el cual es el factor de 1000 nanómetros cuadrados dividido por 100 nanómetros cuadrados.

La tensión interfacial entre dos polímeros en su estado líquido es difícil de determinar debido a las altas temperaturas involucradas. Una técnica consiste en utilizar un tensiómetro giratorio. Sin embargo, en ausencia de equipamiento sofisticado, es mucho más fácil realizar dos dispersiones de polímero por separado, uno modificado, y el otro sin modificar, utilizando la misma cantidad de trabajo (par torsor, diseño de husillo, temperaturas) y comparar la diferencia de tamaño medio de partícula el material dispersado.

El efecto inmediato de la reducción en la tensión interfacial puede ser apreciado comparando el tamaño medio de partícula de poliamida de una dispersión de poliéster – poliamida sin modificar, con un sistema de poliéster – poliamida modificado. Este ensayo determina fácilmente si la tensión interfacial se ha reducido.

No se ha encontrado que la diferencia de viscosidad entre los materiales modificados y sin modificar sea un factor significativo. Sin embargo, esta diferencia puede ser contabilizada para estar seguros de que el poliéster modificado y el no modificado tienen las mismas viscosidades de fusión. Dado el cambio drástico en el tamaño de partícula, la efectividad de un compuesto de litio particular para reducir la tensión interfacial puede ser determinado con facilidad.

Con independencia de si la tensión interfacial se ha reducido, la parte moldeada no es generalmente turbida. Sin embargo, una vez que el artículo está estirado, los dominios esféricos se alargarán, volviéndose elipsoidales, y al menos un diámetro de la elipse será suficientemente grande como para interferir con la luz visible. Expresado matemáticamente, uno de los diámetros de la elipse será mayor de aproximadamente 400 nm, pero menor de aproximadamente 720 nm; correspondiendo a la gama de longitud de onda de la luz visible.

El estiramiento ocurre cuando el artículo, la película o la fibra moldeados se someten a una fuerza y se estiran o se alargan. En general, el artículo se calienta hasta una temperatura por debajo del punto de fusión de la matriz de polímero y a continuación se tira en una o dos, o en el caso de una burbuja, en tres direcciones. Una fibra o un tipo de película es un ejemplo de estiramiento uni-axial. Una fibra se tracciona en la dirección de su longitud para ser estirada. Una película será colocada en una máquina que tenga una secuencia de engranajes que se muevan progresivamente más rápidos, estirando de ese modo la película entre cada engranaje u otro mecanismo de sujeción.

En el caso de las botellas, las películas orientadas biaxialmente, o películas sopladas, se tira del artículo en al menos dos direcciones. En el caso de una botella soplada o una botella soplada con recalentamiento o soplada con estiramiento y recalentamiento, se introduce presión, tal como aire comprimido, en el artículo, conocido también como preforma o parisón. El aire expansionará entonces el artículo para que adopte la forma del molde de soplado que circunda al artículo. Dependiendo del diseño del artículo y del molde, el artículo tendrá grados variables de estiramiento en las dos direcciones.

En películas, existen algunas técnicas que estiran simultáneamente el artículo en las direcciones de máquina y transversal. Sin embargo, en la práctica industrial es más común estirar la película primero en un sentido y después en el otro.

Es en este artículo estirado donde tiene utilidad el objeto de la invención. Rebajando la tensión interfacial de modo que las partículas del polímero dispersado sean extremadamente pequeñas, el artículo puede ser estirado hasta niveles más altos, y mantener aún una apariencia de turbidez reducida debido a que muchas de las partículas estiradas están todavía por debajo de 400 nm (la longitud de onda de la luz).

La cantidad de estiramiento, también conocida como arrastre, se describe como la relación de estiramiento. En el caso de un estiramiento uniaxial, la relación es la longitud del artículo estirado dividido por la longitud del artículo sin estirar, donde ambas longitudes se miden en la dirección de estiramiento. Una muestra de 50,8 mm (2 pulgadas) estirada hasta 203,2 mm (8 pulgadas) tendría una relación de estiramiento de 4.

Para un artículo estirado bi-axialmente, la relación se describe con frecuencia como la relación de estiramiento en la primera dirección multiplicada por la relación de estiramiento en la segunda dirección. Así, un artículo estirado 3 veces en una dirección y 3 veces en la otra dirección (normalmente perpendicular a la primera dirección), tiene una relación de estiramiento de  $3 \times 3$  ó 9. Sin embargo, un artículo con una relación de estiramiento de 2 en una dirección y 4,5 en la dirección perpendicular, también tendría una relación de estiramiento de 9.

Otra técnica de medir la relación de estiramiento, relación de arrastre, o relación de reducción consiste en trazar o describir un círculo sobre un plano del artículo, medir el área del círculo, estirar el artículo, y medir a continuación la nueva área circunscrita por la circunferencia agrandada del antiguo círculo. La relación de estiramiento es entonces el área del nuevo círculo estirado dividida por el área del antiguo círculo sin estirar. La relación puede ser determinada también utilizando la relación de los diámetros o los radios.

En el caso de estiramiento tridimensional, el cambio de volumen o área de una esfera podría ser utilizado para aproximar la relación de estiramiento.

Con independencia de la técnica utilizada para medir la relación de estiramiento, estirar el artículo moldeado provoca que el componente dispersado se estire también. Incluso aunque el componente dispersado no se estire, el dominio circundante del componente dispersado se alargará. Si la elongación del dominio se ha rellenado completamente con el material dispersado o si no es mayor de aproximadamente 400 nm pero es menor de aproximadamente 720 nm, entonces el artículo estirado se incrementará un valor de Turbidez de Hunter, donde la turbidez es la medición de la cantidad de desviación de luz respecto a la dirección transmitancia en al menos 2,5 grados.

Si bastantes partículas tienen diámetros comprendidos entre 400 y 720 nanómetros, entonces la turbidez será detectable por el ojo humano. Según se discute en lo que sigue, la desviación estándar se hace igualmente tan importante como el tamaño medio del dominio.

Es evidente que el diámetro de la partícula dispersada debe ser suficientemente pequeño de modo que cuando se estira, la dimensión más larga de la partícula dispersada y el dominio que abarca la partícula sea menor de 400 nm. Para un artículo que se estira 3 en una dirección y 3 en la otra, el tamaño máximo de partícula en el artículo sin estirar debe ser de 400 nm dividido por 3, es decir 133 nm. Para el artículo estirado en 2 x 4,5, el tamaño de partícula deberá ser menor que, o igual a, 400 dividido por 4,5, es decir 89 nm. El diámetro medio objetivo de las partículas dispersadas en la fase de matriz no estirada podría ser entonces expresado fácilmente como 400 dividido por la dimensión de estiramiento más larga. Por ejemplo, si la dimensión de estiramiento final fuera de 7 x 2, entonces el supuesto tendría que consistir en modificar la tensión interfacial de tal modo que el diámetro medio de partícula en el artículo sin estirar fuera de 400 dividido por 7, es decir 57 nm. No solo es importante que el diámetro medio esté por debajo de un determinado tamaño, sino que la distribución sea suficientemente estrecha como para reducir el número de partículas dispersadas que puedan existir entre 400-700 nm después del estiramiento. Aunque reducir el tamaño medio del dominio es importante para minimizar el número de dominios en la región visible, el estrechamiento de la distribución amplia es también importante.

Puesto que las partículas se producen según una distribución, se utiliza el diámetro medio de partícula. Dadas las gamas de relaciones de estiramiento, el diámetro medio de las partículas dispersadas en el contenedor sin estirar debe ser menor de 125 nm, más preferiblemente menor de 100 nm, incluso más preferiblemente menor de 80 nm. Para artículos que han de ser estirados con un alto estiramiento, se deben utilizar materiales de alto estiramiento, y diámetros medios de partícula de menos de 90 nm, siendo preferido el tamaño de partícula menor de 70 nm, y siendo incluso más preferido el tamaño de partícula menor de 60 nm, ocurriendo la mejor apariencia con un diámetro medio de partícula menor de 50 nm.

Lo que se ha descubierto es que cuando se utiliza sal de litio, los dominios no siguen el comportamiento esperado. El examen de la serie 9 lo demuestra. El porcentaje de estiramiento que se ha definido con anterioridad como la relación de estiramiento de los dominios de poliamida dividida por la relación de estiramiento de la matriz de poliéster en la misma dirección, puede ser determinado como sigue.

La relación de estiramiento de dominio, o relación de estiramiento del dominio, es la longitud media de los dominios después del estiramiento en la dirección de medición del estiramiento dividida por la longitud media de los dominios con anterioridad al estiramiento. Puesto que el dominio sin estirar es esférico, se puede utilizar cualquier radio o dirección.

La relación de estiramiento del poliéster o matriz es el cambio de cantidad en que el poliéster ha sido estirado coincidente con el área aproximada en la que se ha medido el dominio. La forma más fácil de medir la relación de estiramiento del poliéster para el cálculo del porcentaje de estiramiento consiste en situar una línea de longitud conocida sobre el artículo en el área aproximada donde se va a medir la relación de estiramiento de los dominios. El artículo se estira a continuación, presumiblemente en la dirección de la línea y se mide a continuación la nueva longitud de la línea. La relación de estiramiento del poliéster es la longitud de la línea estirada dividida por la longitud de la línea anterior al estiramiento. Por supuesto, las mediciones deben hacerse en la misma dirección de estiramiento.

Teóricamente, el porcentaje de estiramiento debe ser del 100% (1,0), ya que los dominios se estiran la misma cantidad que el poliéster. Sin embargo, cuando se utiliza sal de litio, el porcentaje de estiramiento es con frecuencia menor del 75, con muchas observaciones menores del 50%, y en un caso menor del 30%. Se cree que cuanto más bajo sea el porcentaje de estiramiento, mejor. Según se muestra en Serie 9, el porcentaje de estiramiento del agente reductor de tensión interfacial de sulfoisofalato de sodio tradicional, fue de 0,91 (91%), mientras que el porcentaje de estiramiento utilizando la sal de litio fue de 0,71 (71%).

El espesor de la pared del contenedor de la presente invención puede estar comprendido en la gama de 0,01 en el caso de una película hasta el espesor de una preforma que habitualmente es menor de 6,5 mm. En el caso de la botella, la pared estirada tiene normalmente un espesor de 0,1 a 0,9 mm. Una pared de contenedor puede consistir también en capas de espesor variable, siendo el espesor de las capas normalmente entre 0,02 y 0,2 mm. Una monocapa, que es la pared preferida del contenedor, consiste en una sola capa. Una monocapa de la dispersión de poliéster – poliamida podría consistir en una capa. Esto no significa que la monocapa no pudiera tener una etiqueta enrollada alrededor de la misma. Podría ser incluso una botella mono-capa. Por el contrario, la botella multicapa

podría contener al menos una capa de la composición.

Las referencias a la pared lateral del contenedor y a la pared del contenedor de esta invención se refieren también a la tapa, al fondo y a los lados superiores del contenedor, y a una película que pueda estar enrollada alrededor del producto tal como las envolturas de carne. La pared del contenedor puede ser completamente estirada o tener porciones estiradas y no estiradas. Por ejemplo, una botella soplada por recalentamiento o soplada con estiramiento por inyección, es un contenedor con una porción altamente estirada en la mitad de la pared, teniendo la pared sucesivamente menor estiramiento hasta que la pared ya no está estirada en las zonas del cuello y de la rosca. Para mayor claridad, la rosca, el cuello y las porciones de cierre hermético en las que se aplica el tapón, se consideran parte de la pared de un contenedor. En una botella soplada por recalentamiento, las roscas y el área del cuello están generalmente sin estirar. Una preforma o parísón es también un contenedor con al menos una pared. Aunque es un producto intermedio, la preforma es susceptible de contener un contenido envasado puesto que está cerrada por un extremo y abierta por el otro.

Un limpiador de oxígeno activado con agua, puede estar también comprendido en la composición. Estas composiciones limpiadoras de oxígeno son bien conocidas en la literatura y normalmente comprenden partículas de metal oxidable, en particular hierro elemental o aluminio, y un componente de activación tal como una sal soluble en agua, electrolítico, ácido, no-electrolítico / ácido, o ácidos de Lewis hidrolizables en agua. El componente de activación puede ser o bien mezclado o bien depositado sobre las partículas metálicas oxidables. La composición de polímero puede contener también poliamida, en particular, poli-m-xilileno adipamida (MXD6). Si se desea incrementar solamente la barrera pasiva, la poliamida puede ser mezclada sin la composición limpiadora de oxígeno.

Las composiciones limpiadoras de oxígeno pueden ser añadidas directamente al poliéster o la poliamida tanto si están modificadas como si no, en cualquier etapa en la que una de las corrientes de polímero está en su estado líquido, tal como en polimerización por fusión, granulación, formación de compuesto por separado u operación de fabricación por fusión, tal como la sección de extrusión de la misma, después de lo cual la mezcla fundida puede hacerse avanzar directamente hasta la línea de fabricación del artículo.

Los valores típicos del metal oxidable estarán entre 300 y 3000 ppm en peso de los polímeros de la composición.

El color y la luminosidad de un artículo termoplástico pueden ser observados visualmente, y también pueden ser determinados cuantitativamente mediante un Espectrómetro HunterLab ColorQuest. Este instrumento utiliza la designación de color y luminosidad 1976 CIE,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$ . Una coordenada  $a^*$  define un eje de color en el que los valores más están hacia el extremo rojo del espectro de color, y los valores menos están hacia el extremo verde.

La coordenada  $b^*$  define un segundo eje de color, en el que los valores más están hacia el extremo amarillo del espectro visible y los valores menos hacia el extremo azul del espectro visible.

Los valores más altos de  $L^*$  indican una luminosidad incrementada del material.

Los ejemplos que siguen se proporcionan a efectos de ilustración de la fabricación de la composición y de las propiedades de la composición, y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Los polímeros de poliéster utilizados en la presente invención fueron fabricados mediante extrusión y polimerización por fusión.

#### **Ejemplo 1. Fabricación de polímero de sulfonato de sodio modificado interfacialmente mediante polimerización por fusión**

Se utilizó un tren de reactor de dos vasos para fabricar este polímero de peso molecular intermedio a 0,5 y 2,0 por ciento en moles de sulfoisofalato de sodio. El ejemplo que sigue demuestra cómo se fabricó el polímero que contiene 0,5 por ciento en moles de isofalato de sodio. Se utilizó el mismo procedimiento para concentraciones de un 2,0 por ciento en moles y más altas en la técnica de fabricación por extrusión.

8933,0 gramos de dimetil tereftalato, 69,7 gramos de dimetil sodio sulfoisofalato, 7175 gramos de etileno glicol y 261 g de acetato de manganeso, fueron añadidos al primer vaso. Los ingredientes fueron calentados a 214 °C a una velocidad de 0,4 °C por minuto, y se extrajo el metanol. Tras la extracción de 3660 ml de metanol, los ingredientes fueron transferidos al segundo vaso y se incrementó la temperatura del lote hasta 226 °C. Se añadieron 67 gramos de estabilizador de fosfito y se mezcló durante 5 minutos. Se añadieron a continuación al lote 140 gramos de ácido isoftálico. Tras agitación durante 15 minutos, se añadieron 77 gramos de acetato de cobalto, y 173 gramos de óxido de antimonio glicosilado, y el vaso se colocó bajo un vacío de 0,13 milibares. El lote fue agitado continuamente y se incrementó la temperatura hasta 256 °C. El polímero resultante fue descargado y granulado después de alcanzar la viscosidad intrínseca deseada. El polímero producido en este lote particular tenía una I.V. de 0,53 dl/g, un número de grupo extremo carboxil de 14 (miligramos equivalentes por gramo de polímero), y un punto de fusión de 246,9 °C.

El peso molecular del material se incrementó polimerizando en fase sólida varios lotes de fusión en un vaso de vacío

giratorio. La polimerización de fase sólida se llevó a cabo colocando 5 lotes de fusión de la misma constitución molecular en el vaso. La presión del vaso se redujo a 0,12 milibares, la temperatura se estableció en 225 °C, y el vaso se hizo girar lentamente de modo que el material fue volteado en el mismo. Después de 12 horas de volteo, la temperatura se incrementó hasta 230 °C durante 6 horas, y después se incrementó a 235 °C durante 2 horas. Las bolitas fueron enfriadas a continuación y descargadas. La Viscosidad Intrínseca final fue de 0,82 dl/g. Se realizaron los lotes que siguen de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, y se utilizaron en los experimentos.

Tabla I – Propiedades del material producido por fusión

% en moles de porciones de ácido			Punto de fusión °C	Viscosidad intrínseca
NaSIPA*	IPA*	PTA*		
0,5	1,79	97,71	247	0,82
0,5	1,79	97,71	254	0,83
2,0	2,45	95,55	243	0,82

Nota: Se añadieron 19 gramos de acetato de sodio a las reacciones de fusión produciendo el punto de fusión más alto. El acetato de sodio suprime la formación de di-etileno glicol como se refleja en el punto de fusión incrementado.

\* Aunque la abreviatura es para el Ácido, se refiere a la porción de ácido, por ejemplo, NaSIPA se refiere a la porción de ácido sodio sulfoisoftálico que se produce como sulfoisoftalato de sodio en la cadena de polímero.

### Ejemplo 2. Fabricación de polímero modificado mediante extrusión

Se realizó un 25 por ciento en moles de sulfoisoftalato de sodio y un 75 por ciento en moles de polímero modificado de tereftalato, utilizando las técnicas de producción por fusión del ejemplo 1. El polímero fue secado a continuación y mezclado por fusión con una extrusora de doble husillo en Resina de Poliéster Cleartuf® 8006S de M&G Polymers, LLC, EE.UU., para conseguir un polímero con un 2 por ciento en moles de SIPA. La Resina de Poliéster Cleartuf® es un 98,5 por ciento en moles de ácido tereftálico, y un 1,5 por ciento en moles de copolímero isoftálico de resina de tereftalato de polietileno. El polímero fue polimerizado a continuación en fase sólida bajo vacío a IV de 0,862 dl/g.

Se realizó otra serie de la misma manera. En un caso, el 25% de compuesto de sulfoisoftalato de sodio con 8006S para conseguir un contenido final de sulfoisoftalato de sodio de 0,5 por ciento en moles, y se mezcló a continuación con un 5% de MXD6, Grado 6007, en una máquina de inyección Arburg de husillo simple, con bajas condiciones de cizallamiento.

El compuesto de 25% de sulfoisoftalato fue mezclado por fusión con poliéster Cleartuf 8006S®, 2500 ppm de limpiador de oxígeno de partícula de hierro Freshblend® (Multisorb Technologies, Incorporated, Buffalo, NY) con 5% de MXD6 Grado 6007 en una máquina de inyección Arburg de husillo simple con bajas condiciones de cizallamiento, para conseguir un contenido final de sulfoisoftalato del 2 por ciento en moles.

Los resultados se presentan en la tabla II. Como puede verse, el cambio del tipo de PET o la cantidad de sulfoisoftalato de sodio, tuvieron poco efecto sobre el tamaño del dominio. La copolimerización produjo mejores resultados en todos los casos.

Tabla II – Diámetro de partículas dispersadas en nanómetros

	PET control 8006		Extrusión de reactivo (ejemplo 2)		Copolímero aleatorio polimerizado por fusión	
	Diám. (nm)	Desv. estándar	Diám. (nm)	Desv. estándar	Diám. (nm)	Desv. estándar
0% SIPA 5% MXD6	200	76,2				
0,5 moles % NaSIPA 5% MXD6			97	36,3	78	27,5
0,5 moles % NaSIPA 5% MXD6			97	34,1	74	22,7
2 moles % NaSIPA 5% MXD6			100	29,1	81	26,2
0,18 moles % LiSIPA 7% MXD6					76,93	37,28
0,37 moles % LiSIPA 7% MXD6					67,85	34,33

0,74 moles % LiSIPA 7% MXD6					69,73	31,37
1,11 moles % LiSIPA 7% MXD6					77,98	39,89
2,0 moles % LiSIPA 7% MXD6					90,6	37,46

El SIPA se refiere de nuevo a las porciones de ácido de esta tabla

### Ejemplo 3. Sulfonato de litio con sal de cobalto

5

Se realizó un tereftalato de copolietileno que contenía varias cantidades de sulfonato de litio en forma de sulfoisofталato de litio derivado del ácido litio sulfoisofталico (LiSIPA). El copolímero modificado de sulfoisofталato de litio fue fabricado disponiendo 7567 gramos de ácido tereftálico, 157 gramos de ácido isoftálico, y 2974 gramos de etileno glicol en un vaso de oligómeros previamente reaccionados procedentes del lote previo. El contenido se mantuvo bajo una presión de 35 psig a 262 °C. Después de 35 minutos, se cargaron en el reactor 45,4 gramos de mezcla, al 1% de litio, de acetato de litio en etileno glicol, y 18,1 gramos de mezcla, al 1% en peso de fósforo, de ácido fosfórico diluido en etileno glicol. El contenido se mantuvo en este vaso bajo agitación durante 3 horas con una temperatura de aceite de 271 °C, incrementándose la temperatura del contenido desde 248 °C hasta 263 °C, y 35 psig. Durante ese tiempo, se extrajo el agua del vaso.

10

15

Tras reaccionar durante 3 horas, una porción del contenido fue transferida a un segundo vaso. La cantidad restante del primer vaso era aproximadamente la misma cantidad que estaba en el vaso cuando se cargaron inicialmente las materias primas. Una vez en el segundo vaso, 146 gramos de un bis-hidroxietil éster al 5% de ácido litio sulfoisofталico – 95% de solución de etileno glicol y 1044 gramos de etileno fueron añadidos al material transferido desde el primer vaso al segundo vaso. El contenido del segundo vaso fue agitado a presión atmosférica y 244 °C. Después de 30 minutos, otros 146 gramos del bis-hidroxietil éster de ácido litio sulfoisofталico, y 1044 gramos de etileno glicol fueron añadidos al segundo vaso. Después de 30 minutos de mezcla, se añadieron al segundo vaso 38,6 gramos de mezcla de acetato de cobalto al 0,47 en peso de cobalto y etileno glicol. Después de 3 minutos de mezcla, se añadieron al vaso 206 gramos de una mezcla de antimonio al 1% en peso de antimonio en etileno glicol. Después de 45 minutos, se redujo la presión a 199 mm Hg, y después de otros 26 minutos, la presión se redujo a 1,0 mm Hg. 40 minutos más tarde, a presión era de 0,2 mm Hg y se mantuvo durante 20 minutos antes de descargar los ingredientes y granular el material.

20

25

Este material amorfo fue combinado con otros diversos lotes producidos de forma similar, y a continuación la fase sólida fue polimerizada en un vaso de vacío de rotación de lote a 0,1 mm Hg y 232 °C hasta que se alcanzó una I.V. de 0,802 (dl/g). La cantidad de sulfoisofталato de litio fue cambiada para los porcentajes en moles resultantes. La cantidad de sulfoisofталato de litio registrada en las tablas está basada en la medición de la cantidad de azufre en el polímero y no en la cantidad cargada.

30

35

El material fue combinado con un 7% en peso de nailon MXD6 (Grado 6007, de Mitsubishi Gas Chemical, Japón) y se moldeó por inyección en una preforma. La preforma fue sometida a análisis de SEM (figura 3) y se comparó con una preforma similar con poliéster sin modificar (figura 1). Según puede apreciarse fácilmente a partir de las fotomicrografías, el tamaño medio de partícula de poliamida del sistema sin modificar es mucho más grande que el tamaño de partícula del sistema modificado. El tamaño de partícula más grande en el sistema sin modificar indica que la tensión superficial interfacial es más alta. Los análisis de los dominios (figuras 2 y 4) muestran también una distribución mucho más amplia para el sistema sin modificar. La superioridad del sulfoisofталato de litio se ha demostrado también en la tabla III, la cual compara el cambio de turbidez por milipulgada. El 2 por ciento en moles de sulfoisofталato de litio casi no mostró cambio alguno en la turbidez debido al contenido de nailon creciente, mientras que el 2 por ciento en moles de sulfoisofталato de sodio muestra aún una influencia significativa.

40

45

Digno de mención es que no se prefiere el sulfoisofталato de sodio para la aplicación estirada, a pesar de las reivindicaciones de la técnica anterior. La técnica anterior expone que el sulfoisofталato de sodio es el material preferido para el sistema de tres componentes. Lo que se ha descubierto es que el sulfoisofталato de sodio dio una turbidez inaceptable, con independencia de si la muestra estirada contenía nailon. A diferencia con el sulfoisofталato de sodio en estos ejemplos, el sulfoisofталato de litio no presentó una turbidez inherente relativamente alta, haciendo de ese modo que sea el mejor material comercialmente aceptable.

50

La concentración óptima y la superioridad del bajo nivel de sulfoisofталato de litio, se demuestran en las tablas III y IV. En todos los casos, el 7% de MXD6 Grado 6007 de Mitsubichi Gas Chemical Compay, se mezcló por fusión con PET – sulfoisofталato de litio, y se fabricaron parisones o preformas y posteriormente se soplaron en botellas. El diámetro de partícula media en nanómetros fue medido utilizando la técnica de ácido fórmico frío, seguido de análisis SEM según se describe en la sección de método de ensayo.

55

Tabla III – Caracterización de sulfoisofталato de litio

	0% LiSIPA	0,18% LiSIPA con cobalto	0,37% LiSIPA con cobalto	0,5% LiSIPA sin cobalto	9,74% LiSIPA con cobalto	1,11% LiSIPA con cobalto	2% LiSIPA con cobalto
Diámetro medio de partícula de preforma (nm)	200	76,93	67,85		69,73	77,98	90,60
Desviación estándar de distribución de partícula	76,2	37,28	34,44		31,37	39,89	37,46
Aumento medio en pérdida de I.V. durante moldeo por inyección a partir de control (sin SIPA)		0,005	0,013		0,014	0,018	0,043
Aumento en el acetaldehído de la preforma (ppm) a partir de control			2,0		3,2	6,7	5,7
Aumento (+) o reducción (-) en color b* tras 7 horas de secado en lecho de N2 a 150 °C frente a control sin SIPA de -0,13			-1,06		-0,50		-0,32
Aum/red de b* cuando se convierten bolitas en botella frente a control sin SIPA de +4,5		-0,093	-4,50		+0,16	+1,69	3,18
Cambio en la turbidez de Hunter por milipulgada (%) frente a control sin SIPA de 0,46		-0,34	-0,39		-0,44	+0,49	-0,46
Cambio en b* cuando se convierten bolitas en botella dividido por porcentaje de MDX6 6007		1,97	1,81		1,32	0,69	1,72

\* El 1,11% LiSIPA fue analizado en cuanto al contenido de nailon y se encontró el 9,5% en vez del 7%. Esta variabilidad ocurre durante el proceso de extrusión. Los otros fueron analizados en cuanto a contenido de nailon también con desviaciones menos alejadas del objetivo del 7%.

5 \*\* De nuevo, el LiSIPA de esta tabla se refiere a las porciones de ácido del sulfoisofталato de litio.

#### Ejemplo 4. Ejemplos comparativos

10 Las tablas IV y V demuestran la capacidad del polímero de poliéster modificado con un pequeña cantidad del comonomero para eliminar virtualmente la turbidez provocada al mezclar nailon en el polímero. Un 3 y un 5 por ciento de las dos poliamidas (MXD6 – Grados 6001 y 6007, de Mitsubishi Gas Chemical, Japón), fueron mezcladas por fusión en preformas con Resina de Poliéster Cleartuf® 8006S y Turbo ®® II (ambas disponibles en M&G Polymers USA) y los tres materiales modificados listados en la tabla I. Mientras que 8006S y Turbo® II fueron los controles,

15 Turbo® se modificó con aproximadamente un 5 por ciento en moles de ácido isoftálico. Se soplaron botellas de 0,5 l a partir de las preformas y se midió la turbidez en cada botella (en vez de en la pared lateral). La turbidez ha sido registrada en la tabla IV, y el cambio de turbidez por milipulgada de la pared estirada con respecto al control sin nada de poliamida, ha sido registro en la tabla V. El cambio de la turbidez por milipulgada respecto al control se calcula restando la turbidez por milipulgada de la pared sin nailon de la turbidez por milipulgada de la pared con nailon. Cuanto más efectivo es el material en la reducción de la tensión interfacial, menor es el cambio de turbidez

20 cuanto más nailon se añade. En cada caso, los polímeros modificados suprimieron la turbidez causada por la adición del nailon.

25 El análisis de dispersión de partícula fue también realizado sobre las diversas preformas sin estirar. Los resultados para la dispersión del 5% de nailon (MXD6 Grado 6001) han mostrado cuándo se ha añadido a los materiales no modificados, al método reactivo de extrusión y al método de polimerización por fusión. Los resultados de la tabla V indican que la extrusión reactiva consigue algunas ventajas, pero que no se produce la aleatorización completa. La superioridad del copolímero aleatorio se demuestra mediante el hecho de que en cada caso, el diámetro de la partícula es significativamente más pequeño que la partícula de los otros.

Tabla IV – Turbidez de Hunter por milipulgada de pared lateral

% MXD6, Grado MXD6	Turbo® II	Cleartuf 8006S	2 moles % NaSIPA (PF 243 °C)	0,5 moles % NaSIPA (PF 247 °C)	0,5 moles % NaSIPA (PF 254 °C)	0,18 moles % LiSIPA con cobalto	0,3 moles % LiSIPA con cobalto	0,50 moles % LiSIPA sin cobalto	0,74 moles % LiSIPA con cobalto	1,11 moles % LiSIPA con cobalto	2,00 moles % LiSIPA con cobalto
0%, 6001		0,08	0,15	0,34	0,12						
3%, 6001		0,36	0,19	0,29	0,26						
5%, 6001		0,46	0,22	0,33	0,31						
0%, 6007	0,12	0,11	0,15			0,33	0,25	0,18	0,50	0,80	0,40
3%, 6007	0,23		0,17			0,38	0,28	0,22	0,47	0,82	0,40
5%, 6007	0,46	0,99	0,22					0,24			
7%, 6007						0,45	0,32	0,27	0,51	0,77	0,40

\* La nomenclatura NaSIPA o LiSIPA de esta tabla significa el porcentaje en moles de las porciones ácido de sulfoisofalato de litio. Sin embargo, un experto en la materia sabe que el porcentaje en moles de sulfoisofalato de litio es igual al porcentaje en moles del monómero de partida.

5

Tabla V – Cambio de turbidez por milipulgada respecto a botella de control con 0% de nailon

	Turbo® II	Cleartuf 8006S	2 moles % NaSIPA (PF 243 °C)	0,5 moles % NaSIPA (PF 247 °C)	0,5 moles % NaSIPA (PF 254 °C)	0,18 moles % LiSIPA	0,37 moles % LiSIPA	0,50 moles % LiSIPA sin cobalto	0,74 moles % LiSIPA	1,11 moles % LiSIPA	2,00 moles % LiSIPA
3% 6001		0,27	0,04	-0,06	0,15						
5% 6001		0,38	0,08	-0,01	0,20						
3% 6007	0,23		0,03			0,05	0,03	0,04	0,01	0,02	0,00
5% 6007	0,46	0,88	0,07					0,06			
7% 6007						0,12	0,07	0,09	0,03	-0,03	0,00

\* La nomenclatura NaSIPA o LiSIPA en esta tabla significa el porcentaje en moles de las porciones ácido de sulfoisofalato de litio. Sin embargo, un experto en la materia sabe que el porcentaje en moles de sulfoisofalato de litio es igual al porcentaje en moles del monómero de partida.

10

#### Ejemplo 5. Sulfonato de litio sin sal de cobalto

Se preparó un copolímero de tereftalato de polietileno que contenía un 0,5 por ciento en moles de sulfonato de litio (sulfoisofalato de litio), de la misma manera que en el ejemplo 3, salvo en que se sustituyó el acetato de cobalto por un paquete de color sin cobalto. El paquete de color fue añadido al comienzo de la reacción y consistía en 3,03 ppm en base a la producción de polímero final de SB138 (Solvente Azul 138) y 1,60 ppm en base a la producción de polímero final de SV50 (Solvente Violeta 50). Ambos colorantes están disponibles en Colorchem International como Amplast Violet PC y Amplast Blue HB. Estos niveles de colorante se eligieron para producir L\*, a\*, b\* similares como el acetato de cobalto.

20

Según se muestra en la tabla VI, el 0,5 por ciento en moles de material de sulfonato de litio tuvo mucho mejor color con el 5% de MXD6 del que tenía el equivalente de 0,5 por ciento en moldes de sulfonato de sodio con acetato de cobalto. De hecho, tuvo mejor color que el sulfonato de sodio a un 2% en moles cuando se combinó con MXD6 en presencia de una sal de cobalto. Esto prueba la superioridad del sulfonato de litio sobre el sulfonato de sodio puesto que no se necesita una sal de cobalto para controlar el color cuando el material se mezcla por fusión con el Nailon MXD6.

Tabla VI – Cobalto frente a sin cobalto

Grado de nailon	Tipo de polímero	Porcentaje en peso de nailon	Botella b*
6001	0% SIPA, Clearif® 8006S	0	
		5	
	0,5% NaSIPA, cobalto	0	
		3	13,78
6007	0% SIPA, Cleartuf® 8006S	0	1,51
		5	15,5
	Turbo II, alto IPA, alta claridad, botella grado PET, sin SIPA	0	1,12
		3	10,6
		6	15,38
	0,5% LiSIPA, sin cobalto	0	4,81
		3	8,78
		5	11,01
		7	12,49
	2,0% NaSiPA, cobalto	0	
		3	13,34
		7	15,18

\* La nomenclatura NaSIPA o LiSIPA de esta tabla significa el porcentaje en moles de las porciones ácido de sulfoisofalato de litio. Sin embargo, un experto en la materia sabe que el porcentaje en moles de sulfoisofalato de litio es igual al porcentaje en moles del monómero de partida.

La botella Hunter b\* se mide sobre una botella de 0,5 l, con un espesor nominal de pared de 0,36 mm a 0,42 mm, donde la propia botella se dispone en una máquina apropiadamente adaptada y la luz pasa a través de ambas paredes laterales de la botella. De ese modo, una botella que tenga un color Hunter b\* según se mide sobre la botella a través de ambas paredes laterales, que sea menor de 20 unidades sin Cobalto, es fácilmente obtenible mediante las enseñanzas de la presente descripción. También se enseña una botella con un color Hunter b\* de menos de 15 unidades. También puede estar presente en la botella un colorante o sistema de color tal como un pigmento o un tinte que reduzca el Hunter b\*. También se aprecia que estas botellas tenían menos de un 0,5% de turbidez por milipulgada.

#### Ejemplo 6. Sulfonato de litio con poliamida alifática (nailon 6)

Se realizaron tres muestras que demuestran el efecto de LiSIPA sobre el nailon 6 y el MXD6 mezclado con nailon 6. La primera mezcla fue del 5% en peso de PA6 con el 95% en peso de tereftalato de polietileno Clearuf® 8006 de M&G Polymers, USA. La mezcla se conformó en preformas y se sopló en una botella. Según se muestra en la figura 5, el PET no modificado cuando se mezcló con PA6, era muy blanco lechoso, y cuando se sopló en una botella tenía aproximadamente un 3% de turbidez por milipulgada de espesor. La mezcla resultante es clara como se muestra en la figura 5 cuando el PA se mezcla con 0,5 por ciento en moles de tereftalato de polietileno modificado con sulfoisofalato de litio, y la turbidez de la botella es de un 0,5% por milipulgada. Por comparación, la turbidez de la botella de tereftalato de polietileno modificado con sulfoisofalato de litio y de tereftalato de polietileno sin modificar, es en cada caso de aproximadamente un 0,2 por ciento de turbidez por milipulgada sin ningún nailon. Se realizó también una mezcla del 1,5% en peso de PA6, 3,5% de MXD6 y 95% de tereftalato de polietileno, con resultados similares. La turbidez para el tereftalato de polietileno sin modificar fue de aproximadamente un 1,15 por ciento por milipulgada, mientras que la turbidez para el tereftalato de polietileno modificado con sulfoisofalato de litio fue del 0,3 por ciento por milipulgada.

**Ejemplo 7. Sulfoisofталato de litio en la estructura de núcleo-carcasa**

5 En esta serie de experimentos, se evaluaron diversas configuraciones de núcleo-carcasa según se muestra en la tabla V. El PET fue Cleartuf 8006 y el MXD6 fue grado 6007. El poliéster modificado contenía 2,5 por ciento en moles de sulfoisofталato de litio de sulfoisofталato de sodio. La superioridad del litio se demostró de nuevo comparando B con D y C con E. En ambas comparaciones, el sulfoisofталato de litio tuvo una turbidez mucho más baja. El tamaño medio de dominio del sistema no modificado fue de 200 +/-61 nanómetros, mientras que el tamaño medio de dominio para el polímero modificado con sulfoisofталato de litio (D) fue de 57 +/-27 nanómetros, una reducción de casi el 72%. También se observó la superioridad de disponer el PET y el poliéster modificado en el mismo compartimento en lugar de disponer el nailon y el poliéster modificado en el mismo compartimento.

Tabla VII – Comparaciones núcleo-funda de sulfoisofталato de sodio y de litio

	Núcleo	Carcasa	L*	a*	b*	Turbidez (%)
A	Control, sin núcleo	5% MXD6, 95% PET	78,46	-0,15	14,34	12,99
B	5% MXD6	19% de 2,5 moles % NaSIPA, 76% PET	79,98	-0,19	12,20	10,37
C	5% MXD6, 5% 2,5 moles % NaSIPA	90% PET	76,05	0,01	12,93	23,36
D	5% MXD6	19% de 2,5 moles % LiSIPA, 76% PET	85,25	-0,55	7,38	4,37
E	5% MXD6, 5% 2,5 moles % LiSIPA	90% PET	76,85	-0,05	14,83	12,39
F	5% MXD6	5% de 10 moles % NaSIPA, 90% PET	68,71	0,89	16,42	23,64
G	5% MXD6, 5% 10 moles % NaSIPA	90% PET	70,46	0,52	15,41	37,79

15 El NaSIPA y el LiSIPA, se refieren a porciones ácido según se incorporan en el esqueleto estructural de poliéster.

**Ejemplo Serie 9 – Demostración de las características de estiramiento únicas del litio**

20 Los ejemplos que siguen demuestran la funcionalidad de la presente invención. En los ejemplos 1 a 3, 100 gramos de bolitas de poliamida con el grupo extremo y los pesos moleculares que se proporcionan en la tabla I, fueron secadas por separado y mezcladas por fusión con 1900 gramos de poliéster que tenía las características mostradas en la tabla VI. Obsérvese que el poliéster de los ejemplos 9B y 9C contenía el agente reductor de tensión interfacial con sodio y litio respectivamente, a los porcentajes en moles indicados, polimerizado en el esqueleto estructural del polímero. El ejemplo 9B es Crystar 3919/089 disponible en E.I. Dupont Nemours. El poliéster con agente reductor interfacial, sulfoisofталato de litio, copolimerizado en el esqueleto estructural utilizado en el ejemplo 9C, fue preparado según ha sido divulgado con anterioridad.

TABLA VIII

Ejemplo	9A PET MXD6 6007	9B Na SIPA MXD6 6007	9C Li SIPA MXD6 6007
Poliamida (% en peso de componentes polímeros)	5	5	5
R.V.	2,7	2,7 eg meas	2,7
AEG (mmol/kg)	16	16	16
CEG (mmol/kg)	68	68	68
AEG/CEG (relación de grupo extremo amino / ácido)			
Mn a base de TEG	23810	23810	23810

Poliéster y agente reductor de tensión interfacial (% en peso de componentes polímeros)		95	95	95
	PTA moles %	97,5	98,2	98,3
	IPA moles %	2,5		1,2
	LiSIPA moles %			0,5
	NaSIPA moles %		1,72	
	Cobalto (ppm)		40	25
Preforma				
	Tamaño de dominio (nm)		71,9	47,6
	Relación de estiramiento de eje medido	2,91	3,36	2,73
	Hunter b*	11,83	10,59	8,3
	Espesor (mm)	0,3	0,28	0,29
	Tamaño de dominio (nm)		220	93,2
	Relación de estiramiento de dominio en la dirección de anillo		3,06	1,96
	Relación de estiramiento de eje medido	2,91	3,36	2,73
	Porcentaje de estiramiento		92	71
	Turbidez (%)	12,09	5,7	6,1
	Turbidez / mm	40	20	21

### Métodos de Ensayo

#### Viscosidad intrínseca

5 La viscosidad intrínseca del poli(etileno tereftalato) de peso molecular intermedio y baja cristalinidad, y de los polímeros relativos que son solubles en fenol / tetracloroetano al 60/40, puede ser determinada disolviendo 0,1 gramos de polímero o de gránulo básico en 25 ml de solución de fenol / tetracloroetano al 60/40 y determinando la viscosidad de la solución a 30 °C +/-0,05 con relación al solvente a la misma temperatura utilizando un viscosímetro Ubbelohde 1B. La viscosidad intrínseca se calcula utilizando la ecuación de Billmeyer basada en la viscosidad relativa.

15 La viscosidad intrínseca del poli(etileno tereftalato) de alto peso molecular y altamente cristalino y de los polímeros relativos que no son solubles en fenol / tetracloroetano, fue determinada disolviendo 0,1 gramos de polímero de gránulo básico en 25 ml de ácido trifluoroacético / diclorometano al 50/50 y determinando la viscosidad de la solución a 30 °C +/-0,05 con relación al solvente a la misma temperatura utilizando un viscosímetro Tipo OC Ubbelohede. La viscosidad intrínseca se calculó utilizando la ecuación de Billmeyer y se convirtió utilizando una regresión lineal para obtener resultados que son consistentes con los obtenidos utilizando solvente de fenol / tetracloroetano al 60/40. La regresión lineal es  $IV$  en fenol / tetracloroetano al 60/40 =  $0,8229 \times IV$  en ácido trifluoroacético / diclorometano al 50/50 + 0,0124.

#### Medición de turbidez de Hunter

25 Las mediciones se tomaron a través de las paredes laterales de la botella. Se utilizó un Sistema de Espectrofotómetro de Esfera HunterLab ColorQUEST, portadores de muestras surtidas, y cuadros de calibración verde, gris y blanco, y una trampa luminosa. El sensor de esfera de integración Espectrocolorímetro HunterLab, es un instrumento de medición de color y de apariencia. La luz procedente de la lámpara se difumina mediante la esfera de integración, y o bien se hace pasar a través de (transmitida) o bien se refleja (reflectancia) en un objeto hasta una lente. La lente recoge la luz y la dirige hasta una rejilla de difracción que la dispersa en las longitudes de onda de sus componentes. La luz dispersada es reflejada sobre una matriz de diodos de silicio. Las señales procedentes de los diodos pasan a través de un amplificador hasta un convertidor, y son manejadas para producir los datos. Los datos de turbidez se proporcionan mediante software. Ésta es la relación calculada de la transmitancia de luz difusa respecto a la transmitancia de luz total, multiplicada por 100 para producir una "Turbidez en %" (siendo 0 un material

transparente, y siendo 100% un material opaco). Las muestras que se preparen ya sea para transmitancia o ya sea para reflectancia, deben estar limpias y libres de arañazos o abrasión superficial. El tamaño de la muestra debe ser acorde con la geometría de la abertura de la esfera y, en el caso de la transmitancia, el tamaño de la muestra está limitado por las dimensiones del compartimento. Cada muestra se prueba en cuatro lugares diferentes, por ejemplo sobre la pared lateral de la botella o un área de película representativa.

Se empleó un Calibre de Espesor de Efecto Hall Magna-Mike 8000 para medir el espesor de la pared lateral de la botella.

10 *Análisis de dominio dispersado*

Microscopía electrónica de exploración

La muestra fue preparada cortando la preforma o la pared del contenedor y poniendo las piezas cortadas en nitrógeno líquido durante cinco minutos. Las piezas se rompieron a continuación con un golpe fuerte. Una pieza de la preforma o pared se cortó en una loncha con el ángulo especificado. La loncha se dispuso en un vaso de laboratorio de 50 cc, y se cubrió con aproximadamente 25 cc de ácido fórmico  $\geq 96\%$  (disponible como reactivo ACS [64-18-6] en Fluka, Aldrich o Merck), y se agitó a temperatura ambiente. La muestra se extrajo, después de una hora se tomó la loncha y se lavó con agua hasta que el agua tuvo un pH neutro. La muestra se lavó a continuación con acetona.

Después del lavado con acetona, la muestra se dispuso en una auto revestidora metalizadora de agar (modelo A, s.n. A10S) y se chapeó con oro con el fin de hacerla conductora. Las condiciones típicas para la auto revestidora metalizadora de agar consisten en utilizar una corriente de 20 mA, en flujo de argón, durante 30 segundos, utilizando metal de oro.

La muestra recubierta se colocó a continuación en un portador de SEM y se tomó una foto. Una máquina SEM típica es el modelo LEO 1450 VP, s.n. 01-22, de SEM Leo Electronic Microscopy Ltd, utilizado en la modalidad de cámara de vacío con el sistema de adquisición de Detección Electrónica Secundaria. Otros detalles son:

30 Tensión EHT: 20 kV

Distancia focal, conocida también como distancia de trabajo o WD: 10-11 mm

35 Tamaño de punto (sin dimensiones): 200-300 disminuyendo a 80 en grandes aumentos

Corriente de filamento: 3-3,5 A dependiendo de la edad del filamento

Las dimensiones y la distribución de los dominios de poliamida fueron medidos utilizando software Lucia M (disponible en Laboratory Imaging, y puede adquirirse como paquete con una máquina SEM suministrada por Nikon Japan) en modo automático o manual. Típicamente, se midieron más de 250 dominios sobre 10 fotos diferentes, incrementándose el número de dominios analizados por foto con mejores dispersiones. A continuación se llevó a cabo un análisis estadístico sobre los dominios para determinar el medio, el valor medio y la distribución de los dominios como en la figura 4, y la frecuencia de dominios a un intervalo de tamaño dado por área unitaria para cada muestra.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de resina que comprende una poliamida que comprende al menos un producto de reacción seleccionado en el grupo consistente en la reacción de ácido amino caproico consigo mismo, o el producto de reacción de A-D donde A es un residuo de ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4 ciclohexanodicarboxílico, ácido resorcinol dicarboxílico, o ácido naftalenodicarboxílico, o una mezcla de los mismos, y donde D es un residuo de una diamina que comprende m-xilileno diamina, p-xilileno diamina, hexametileno diamina, etileno diamina, o 1,4 ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de los mismos, dispersado en un polímero cristalizable con al menos un 85% de las unidades ácido de poliéster derivadas del ácido tereftálico o del éster dimetil del ácido tereftálico, y un agente reductor de tensión interfacial elegido en el grupo consistente en sulfonatos de litio funcionalizados y no funcionalizados, en la que el diámetro medio de las partículas dispersadas medido en una artículo no estirado fabricado a partir de la composición, es menor de 150 nm y la composición está exenta de compuesto de cobalto.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que el sulfonato de litio se elige en el grupo consistente en sulfoisofталato de litio y ácido litio sulfobenzoico.
- 3.- La composición de la reivindicación 2, en la que el sulfoisofталato de litio está presente en al menos un 0,1 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 4.- La composición de la reivindicación 2, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 2,0 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 5.- La composición de la reivindicación 2, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 1,1 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 6.- La composición de la reivindicación 2, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 0,7 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 7.- La composición de la reivindicación 2, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,18 a 0,6 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 8.- La composición de la reivindicación 2, en la que la poliamida es parcialmente aromática.
- 9.- La composición de la reivindicación 8, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel de al menos un 0,1 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 10.- La composición de la reivindicación 8, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 2,0 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 11.- La composición de la reivindicación 8, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 1,1 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 12.- La composición de la reivindicación 8, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 0,7 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 13.- La composición de la reivindicación 8, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,18 a 0,6 moles por ciento en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 14.- La composición de la reivindicación 8, en la que la poliamida parcialmente aromática es nailon MXD6.
- 15.- La composición de la reivindicación 14, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel de un 0,1 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 16.- La composición de la reivindicación 14, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 2,0 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 17.- La composición de la reivindicación 14, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 1,1 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 18.- La composición de la reivindicación 14, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,1 a 0,7 por ciento en moles en base a los moles de las unidades de ácido en el poliéster.
- 19.- La composición de la reivindicación 14, en la que el sulfoisofталato de litio está presente a un nivel comprendido en la gama de 0,18 a 0,6 por ciento en moles de las unidades de ácido en el poliéster.

20.- La capa de la pared de un contenedor que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

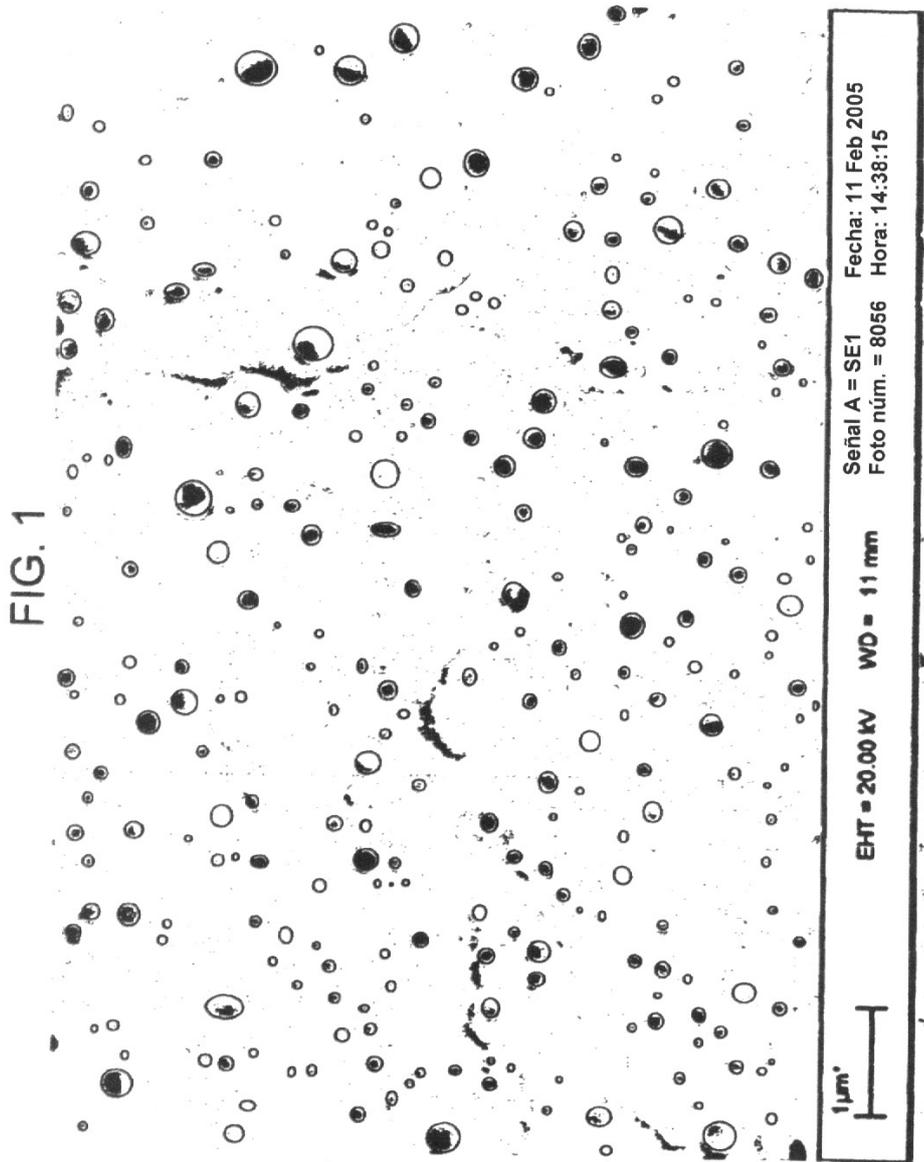


FIG. 2

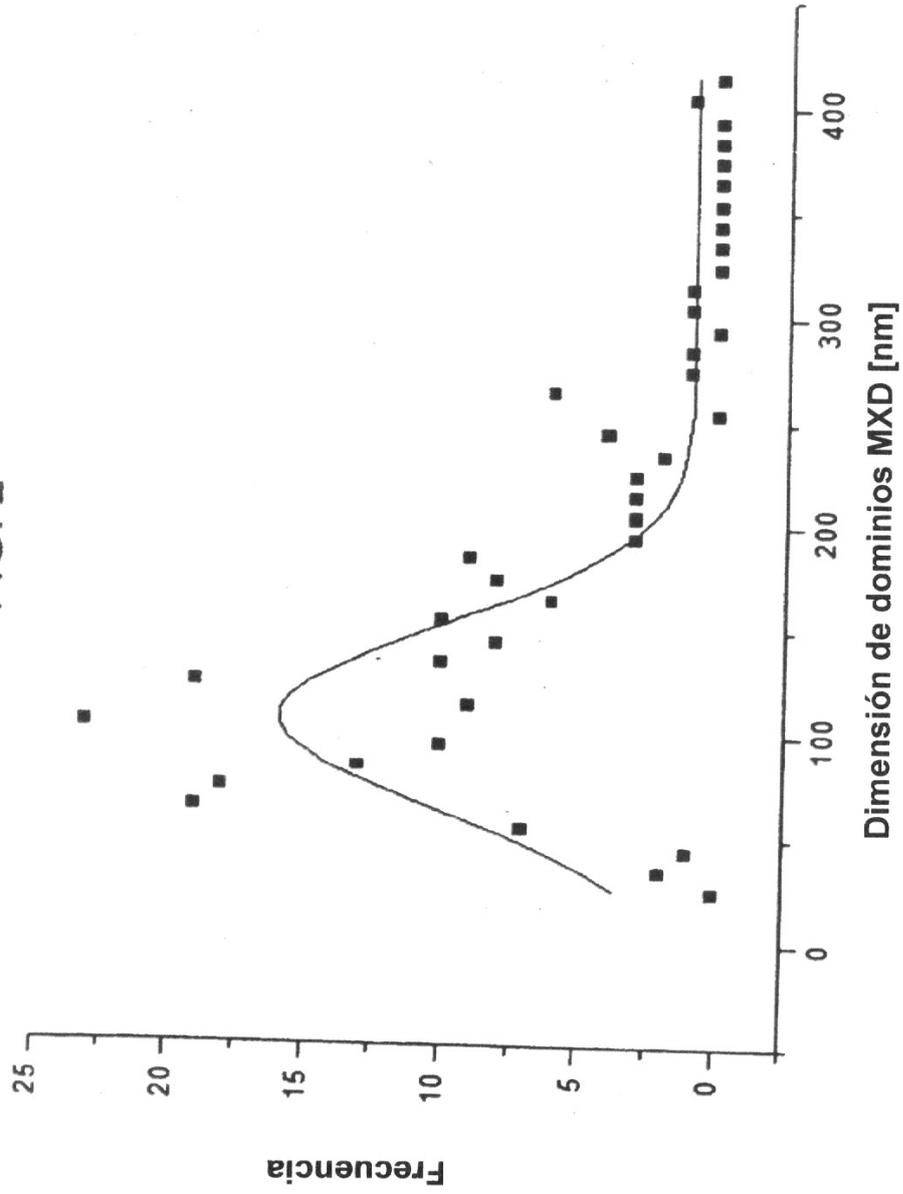


FIG. 3

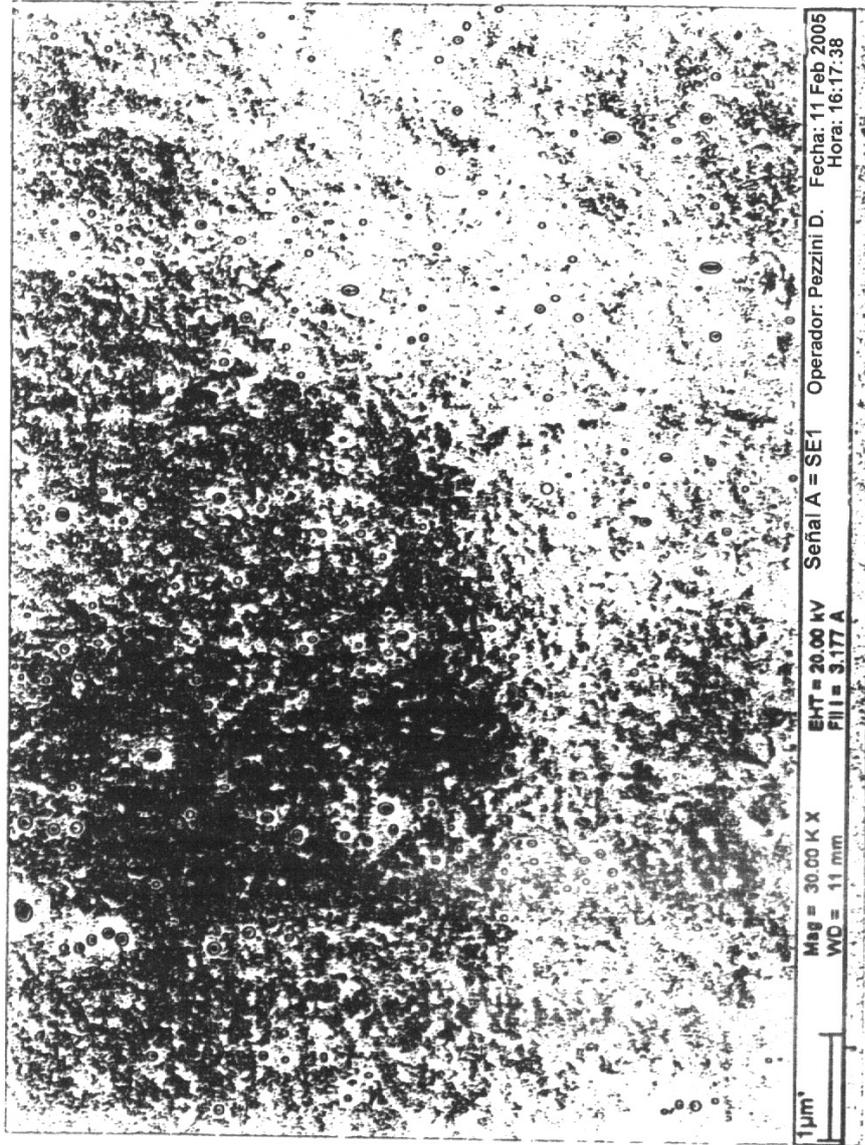


FIG. 4

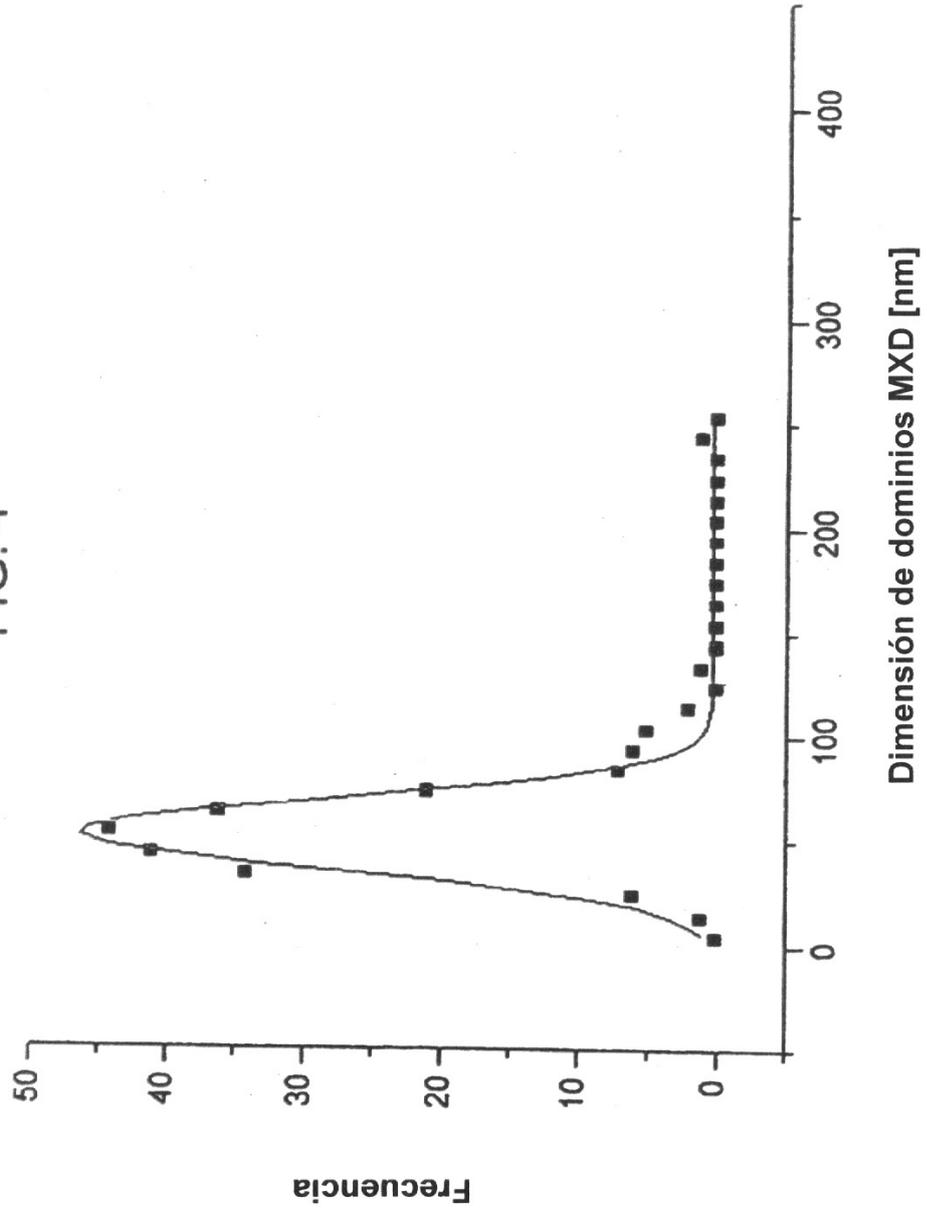


FIG. 5

