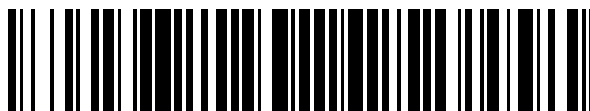


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 484**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06804291 .0**

96 Fecha de presentación: **28.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1969061**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54 Título: **Composición de mezcla de poliamidas con excelente comportamiento de barrera a los gases**

30 Prioridad:
29.12.2005 US 321575

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

73 Titular/es:
**Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:
**RHEE, Sangkeun;
SOCOI, Edward P.;
BROWN, Clark V. y
FACINELLI, John V.**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

ES 2 379 484 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de mezcla de poliamidas con excelente comportamiento de barrera a los gases

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCAMPO DE LA INVENCION

10 La invención se refiere a composiciones de poliamidas resistentes a la desestratificación, con elevada barrera a los gases, adecuadas para aplicaciones de envasado de duración de conservación prolongada. Los productos de poliamida son particularmente adecuados para producir artículos de envasado de barrera tales como películas monocapa o multicapas, láminas, recipientes termoconformados y botellas moldeadas. Artículos de este tipo son útiles en una diversidad de aplicaciones para el envasado de alimentos, bebidas, productos farmacéuticos y productos para el cuidado de la salud, sensibles al oxígeno.

15 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

20 Es bien conocido en la técnica el envasado, basado en poliamida, de artículos tales como películas, botellas y recipientes que son útiles para el envasado de alimentos. Con el fin de potenciar la conservación en fresco, es bien sabido envasar productos alimenticios y de bebidas dentro de una estructura de envasado constituida por múltiples capas de dos o más plásticos diferentes. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.055.355 y 5.547.765 enseñan estratificados de poliamidas y copolímeros de etileno y alcohol vinílico que tienen buenas propiedades de barrera frente al oxígeno. Estructuras de envasado de este tipo incluyen, generalmente, una capa de plástico barrera que tiene una baja permeación al oxígeno y/o dióxido de carbono.

25 Con el fin de potenciar la conservación en fresco, es práctica convencional envasar los alimentos y otros materiales dentro de un material de envasado estratificado que generalmente incluye una capa de barrera con una baja permeabilidad al oxígeno. El material puede ser delgado, permitiendo que sea envuelto en torno al material que está siendo envasado, o puede ser lo suficientemente grueso para formar un cuerpo contenedor conformado. Se conoce, además, incluir un depurador del oxígeno en materiales de envasado poliméricos. El depurador del oxígeno reacciona con el oxígeno que está atrapado en el envase o que se penetra en el envase. Esto se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.536.409 y 6.423.776.

30 Para este fin, se han propuesto diversos tipos de depuradores del oxígeno. La patente de EE.UU. 4.536.409 recomienda sulfito de potasio en calidad de un depurador del oxígeno. La patente de EE.UU. 5.211.875 describe el uso de hidrocarburos insaturados en calidad de depuradores del oxígeno en películas de envasado. También es conocido en la técnica que derivados del ácido ascórbico así como sulfitos, bisulfitos y compuestos fenólicos pueden ser oxidados por parte del oxígeno molecular y, así, pueden servir como un material depurador del oxígeno. Las patentes de EE.UU. 5.202.052 y 5.364.555 describen soportes de material polimérico que contienen un material depurador del oxígeno. Estos soportes poliméricos para el material depurador del oxígeno incluyen poliolefina, PVC, poliuretanos, EVA y PET.

La presente invención en sus diversos aspectos se recoge en las reivindicaciones que se acompañan.

45 Las películas y artículos producidos a partir de las composiciones de la presente invención muestran excelentes propiedades de barrera a los gases, particularmente propiedades de barrera al oxígeno y dióxido de carbono.

Más particularmente, composiciones poliméricas de la invención son mezclas de lenta cristalización que incluyen una primera poliamida que comprende un homopolímero, copolímero de poliamida cristizable o un material nanocompuesto de poliamida, o una mezcla del mismo, y una segunda poliamida que comprende un resto m-xilileno-diamina, un resto ácido isoftálico y al menos un resto adicional que comprende un precursor monomérico de poliamida. Se proporcionan también mezclas directas de las composiciones de poliamidas anteriores con otros materiales poliméricos, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET), y artículos formados a partir de los mismos. Cada una de las composiciones anteriores muestra una buena capacidad de procesamiento en masa fundida, una buena capacidad de mezclado y una baja cristalización para dar una capa barrera con una elevada transparencia y buena adherencia a otras capas polímeras en estructuras multicapas. Las composiciones exhiben también una buena capacidad de reciclaje. La composición puede también utilizarse para aplicaciones de películas de barrera de gas que requieren capacidades depuradoras del oxígeno.

60

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona una composición de poliamidas que comprende una mezcla de lenta cristalización, que comprende:

- 5 (i) una primera poliamida que comprende un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos; y
 10 (ii) una segunda poliamida semi-cristalina que comprende un copolímero de poliamida que comprende 20% a 70% en peso de un resto m-xilileno-diamina, 1% a 30% en peso de un resto ácido isoftálico, 20% a 60% en peso de un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional.

En una realización de la presente invención, se proporciona una composición de poliamidas que comprende una mezcla de lenta cristalización, que comprende:

- 15 (i) una primera poliamida que comprende un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos;
 (ii) una segunda poliamida semicristalina que comprende un copolímero de poliamida que comprende 20% a 70% en peso de un resto m-xilileno-diamina, 1% a 30% en peso de un resto ácido isoftálico, 20% a 60% en peso de un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional;
 20 (iii) al menos un polidieno oxidable, compatible con la poliamida; y
 (iv) al menos un catalizador de sal metálica que fomenta la oxidación.

La invención proporciona, además, un procedimiento para formar una composición de poliamidas, que comprende combinar:

- 25 (i) una primera poliamida que comprende un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos; y
 (ii) una segunda poliamida semi-cristalina que comprende un copolímero de poliamida que comprende 20% a 70% en peso de un resto m-xilileno-diamina, 1% a 30% en peso de un resto ácido isoftálico, 20% a 60% en peso de un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional.
 30

La invención proporciona todavía, además, una composición polimérica, que comprende:

- (a) un componente de la composición de poliamidas, que comprende:
 35 (i) una primera poliamida que comprende un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos; y
 (ii) una segunda poliamida semi-cristalina que comprende un copolímero de poliamida que comprende 20% a 70% en peso de un resto m-xilileno-diamina, 1% a 30% en peso de un resto ácido isoftálico, 20% a 60% en peso de un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional; y
 40 (b) al menos un componente polímero mezclado con dicho componente de la composición de poliamidas.

Se proporcionan también películas, botellas y otros artículos y recipientes conformados a partir de las composiciones poliméricas de la invención.

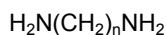
45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

En la primera realización de la presente invención se prepara una composición de poliamidas mejorada al combinar al menos dos poliamidas. La primera poliamida es un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos. La
 50 segunda poliamida es un copolímero de poliamida que comprende un resto de m-xilileno-diamina, un resto ácido isoftálico, un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional.

Nilones adecuados dentro del alcance de la invención para conformar la primera poliamida de esta realización incluyen, de manera no exclusiva, homopolímeros o copolímeros seleccionados de poliamidas alifáticas y poliamidas alifáticas/aromáticas con un peso molecular de 10.000 a 100.000. En la técnica son bien conocidos procesos
 55 generales, útiles para la preparación de poliamidas. Éstos incluyen los productos de reacción de diácidos con diaminas. Diácidos útiles para preparar poliamidas incluyen ácidos dicarboxílicos que se representan por la fórmula general:

60
$$\text{HOOC--Z--COOH}$$

en donde Z es representativo de un radical alifático divalente que contiene al menos 2 átomos de carbono tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido octadecanodioico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido dedecanodioico y ácido glutárico. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ácidos alifáticos o ácidos aromáticos tales como ácido isoftálico y ácido tereftálico. Diaminas adecuadas para preparar poliamidas incluyen las de la fórmula:



en donde n tiene un valor entero de 1-16, e incluye compuestos tales como trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, hexadecametilendiamina, diaminas aromáticas tales como p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenil-éter, 4,4'-diaminodifenil-sulfona, 4,4'-diaminodifenilmetano, diaminas alquiladas tales como 2,2-dimetilpentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilpentametilendiamina, así como diaminas cicloalifáticas tales como diaminodiclohexilmetano y otros compuestos. Otras diaminas útiles incluyen heptametilendiamina, nonametilendiamina y similares.

Homopolímeros y copolímeros de poliamida útiles incluyen poli(ácido 4-aminobutírico) (nilón 4), poli(ácido 6-aminohexanoico) (nilón 6, también conocido como poli(caprolactama)), poli(ácido 7-aminoheptanoico) (nilón 7), poli(ácido 8-amino-octanoico) (nilón 8), poli(ácido 9-aminononanoico) (nilón 9), poli(ácido 10-aminodecanoico) (nilón 10), poli(ácido 11-aminoundecanoico) (nilón 11), poli(ácido 12-aminodedecanoico) (nilón 12), nilón 4,6, poli(hexametilen-adipamida) (nilón 6,6), poli(hexametilen-sebacamida) (nilón 6,10), poli(heptametilen-pimelamida) (nilón 7,7), poli(octametilen-suberamida) (nilón 8,8), poli(hexametilen-azelamida) (nilón 6,9), poli(nonametilen-azelamida) (nilón 9,9), poli(decametilen-azelamida) (nilón 10,9), poli(ácido tetrametilendiamino-co-oxálico) (nilón 4,2), la poliamida de ácido n-dodecanodioico y hexametilendiamina (nilón 6,12), la poliamida de dedecametilendiamina y ácido n-dodecanodioico (nilón 12,12) y similares. Copolímeros de poliamida alifáticos útiles incluyen el copolímero de caprolactama/hexametilen-adipamida (nilón 6,6/6), copolímero de hexametilen-adipamida/caprolactama (nilón 6/6,6), copolímero de trimetilen-adipamida/hexametilen-azelamida (nilón trimetilo 6,2/6,2), copolímero de hexametilen-adipamida-hexametilen-azelamida y caprolactama (nilón 6,6/6,9/6) y similares. También están incluidos otros nilones que no se definen particularmente aquí.

De estas poliamidas, poliamidas preferidas incluyen nilón 6, nilón 6,6, nilón 6/6,6 así como mezclas de los mismos. De éstos, el nilón 6 es el más preferido. Poliamidas utilizadas en la práctica de esta invención se pueden obtener a partir de fuentes comerciales o se pueden preparar de acuerdo con técnicas de preparación conocidas. Por ejemplo poli(caprolactama) se puede obtener de Honeywell International Inc., Morristown, New Jersey bajo la marca registrada CAPRON®.

Ejemplares de poliamidas alifáticas/aromáticas incluyen poli(ácido tetrametilendiamino-co-isoftálico) (nilón 4, I), poli(hexametilen-isoftalamida) (nilón 6,I), hexametilen-adipamida/hexametilen-isoftalamida (nilón 6,6/6I), hexametilen-adipamida/hexametilen-tereftalamida (nilón 6,6/6T), poli(2,2,2-trimetil-hexametilen-tereftalamida), poli(m-xilileno-adipamida) (MXD6), poli(p-xilileno-adipamida), poli(hexametilen-tereftalamida), poli(dodecametilen-tereftalamida), poliamida 6I/6T, poliamida 6T/6I, poliamida 6/MXD6/I, poliamida MXDI, y similares. También se pueden utilizar mezclas de dos o más poliamidas alifáticas/aromáticas. Poliamidas alifáticas/aromáticas se pueden preparar por técnicas de preparación conocidas o se pueden obtener de fuentes comerciales. Otras poliamidas adecuadas se describen en las patentes de EE.UU. 4.826.955 y 5.541.267.

En las realizaciones preferidas de la invención, la primera poliamida comprende preferiblemente poliamidas nilón 6, nilón 66, nilón 6/66, nilón 66/6, nilón MXD6 o nilón 6I,6T o un material nanocompuesto de nilón 6, nilón 66, nilón 6/66, nilón 66/6, nilón MXD6 o nilón 6I,6T. De éstos, los más preferidos son nilón 6, nilón 66, nilón 6/66 ó 66/6 y mezclas de los mismos, así como materiales nanocompuestos de nilón 6, nilón 6,6, nilón 6/66 ó 66/6 y mezclas de los mismos. De éstos el nilón 6 o el material nanocompuesto de nilón 6 es el más preferido para la primera poliamida.

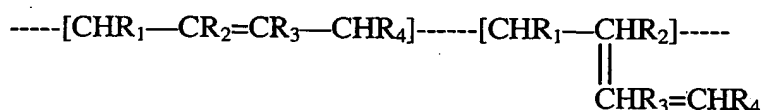
La primera poliamida se combina con un segundo componente de poliamida que es un copolímero de poliamida que comprende un resto de m-xilileno-diamina, un resto ácido isoftálico y un ácido dicarboxílico alifático, y una arcilla opcional. Más particularmente, la segunda poliamida comprende un copolímero de poliamida semi-cristalina con un resto m-xilileno-diamina (mXDA), un resto ácido isoftálico (IPA) y un ácido dicarboxílico alifático. En las realizaciones preferidas de la invención, ácido dicarboxílico alifático comprende ácido adípico, ácido sebácico, ácido octadecanodioico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico y/o ácido glutárico. Lo más preferiblemente, el ácido dicarboxílico alifático comprende ácido adípico.

La segunda poliamida comprende un copolímero que comprende de 20% a 70% en peso de dicho resto m-xilileno-diamina, de aproximadamente 1% a aproximadamente 30% en peso de dicho resto ácido isoftálico, y de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% en peso de dicho ácido dicarboxílico alifático. Preferiblemente, la

segunda poliamida comprende un copolímero que comprende de 40% a 60% en peso de dicho resto m-xilileno-diamina, de 5% a 15% en peso de dicho resto ácido isoftálico y de 30% a 50% en peso de dicho ácido dicarboxílico alifático. Lo más preferiblemente, la segunda poliamida comprende un copolímero que comprende de 45 a 55% en peso de dicho resto m-xilileno-diamina, de 7% a 10% en peso de dicho resto ácido isoftálico, y de 35% a 45% en peso de dicho ácido dicarboxílico alifático. Cada una de dichas primera y segunda poliamidas se pueden formar utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica.

En la composición de poliamidas global, la primera poliamida está preferiblemente presente en una cantidad de 5% a 50% en peso de la composición global de poliamida, y la segunda poliamida está preferiblemente presente en una cantidad de 50% a 95% en peso de la composición global de poliamida. Más preferiblemente, la primera poliamida comprende de 5 a 45 por ciento en peso y la segunda poliamida comprende de 55 a 95 por ciento en peso de la composición global de poliamida. Lo más preferiblemente, la primera poliamida comprende de 10 a 30 por ciento en peso y la segunda poliamida comprende de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 por ciento en peso de la composición global de poliamida.

En una segunda realización de la invención, las composiciones de poliamidas arriba descritas comprenden, además, al menos un depurador del oxígeno compatible con las poliamidas. El depurador del oxígeno compatible con las poliamidas comprende preferiblemente un polidieno funcional, reactivo con nilón y oxidable o un poliéter oxidable. Éstos son pequeñas partículas de bajo peso molecular que son compatibles y que se pueden dispersar uniformemente en la poliamida. Preferiblemente, el polidieno reactivo con nilón y oxidable o el poliéter comprende una funcionalidad epoxi o anhídrido, de modo que reacciona con los grupos extremos carboxilo o amino de la poliamida. La funcionalidad en el polidieno o poliéter también puede reaccionar con un grupo amida en la cadena principal de la poliamida. La funcionalidad puede colgar de la cadena principal o en los extremos de la cadena del polidieno o poliéter. Los polidienos funcionales preferidos son oligómeros de polialcadieno funcionales que tienen la siguiente estructura de la cadena principal general:



en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar de hidrógeno (-H) o cualquiera de los grupos alquilo inferior (metilo, etilo, propilo, butilo, etc.). R_2 y R_3 también pueden ser un grupo cloro (-Cl). Ilustrativos de la estructura de la cadena principal son polibutadieno (1,4 ó 1,2 o mezclas de ambos), poliisopreno (1,4 ó 3,4), poli-2,3-dimetil-butadieno, policloropreno, poli-2,3-diclorobutadieno, polialeno, poli-1,6-hexatrieno, etc.

Ejemplos no limitantes específicos de polidienos compatibles con poliamida, funcionalizados y oxidables como depuradores del oxígeno adecuados incluyen polibutadieno funcionalizado con epoxi (1,4 y/o 1,2), polibutadieno injertado o copolimerizado con anhídrido maleico (1,4 y/o 1,2), poliisopreno funcionalizado con epoxi y poliisopreno injertado o copolimerizado con anhídrido maleico.

Un depurador del oxígeno preferido incluye un oligómero de polibutadieno anhídrido- funcional. El peso molecular del oligómero de polidieno funcional oscila preferiblemente entre 500 y 8.000, preferiblemente de 1.000 a 6000 y, lo más preferiblemente, de 1.500 a 5.500. Cuando se incorpora, está preferiblemente presente en la composición global en una cantidad de 0,1% a 10% en peso, más preferiblemente de 1% a 10% y, lo más preferiblemente, de 2% a 6%. El polidieno oxidable funcional está preferiblemente presente como un gran número de pequeñas partículas, cuyo diámetro medio de partícula se encuentra en el intervalo de 10 nm a 1000 nm y en donde las partículas están en esencia uniformemente distribuidas por toda la composición de poliamidas. La composición de poliamidas puede comprender una mezcla de los componentes de poliamida y el polidieno oxidable y compatible con la poliamida, o un producto de reacción de los componentes de poliamida con el polidieno oxidable compatible con la poliamida.

La composición de poliamidas de la segunda realización comprende, además, preferiblemente al menos un catalizador de sal metálica fomentador de la oxidación tal como un catalizador de sal metálica fomentador de la oxidación de bajo peso molecular. Catalizadores de sales metálicas fomentadores de la oxidación adecuados comprenden un ion conjugado que está presente en acetatos, estearatos, propionatos, hexanoatos, octanoatos, benzoatos, salicilatos y cinamatos, y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el catalizador de sal metálica fomentador de la oxidación comprende un acetato, estearato, propionato, hexanoato, octanoato, benzoato, salicilato o cinamato de cobalto, cobre o rutenio, o una combinación de los mismos.

Carboxilatos de metales preferidos incluyen carboxilato de cobalto, rutenio y cobre. De éstos, los más preferidos son

carboxilato de cobalto o cobre y el más preferido es carboxilato de cobalto. Cuando se incorporan, el catalizador de sal metálica está preferiblemente presente en la composición global en una cantidad de 0,001% a 1% en peso, preferiblemente de 0,002% a 0,5% y, lo más preferiblemente, de 0,005% a 0,1%. El intervalo más preferido es de 0,01% a 0,05%.

5

Cada una de las composiciones de poliamidas de la invención comprende preferiblemente, además, una arcilla dispersada a escala de nanómetros, conocida en la técnica como una nanoarcilla. Una poliamida combinada con una nanoarcilla se conoce también en la técnica como un material nanocompuesto de poliamida. Arcillas adecuadas se describen en la patente de EE.UU. 5.747.560. Arcillas preferidas incluyen, de manera no exclusiva, un filosilicato natural o sintético tal como montmorillonita, hectorita, vermiculita, beidilita, saponita, nontronita o fluoromica sintética, que ha sido intercambiada por cationes con un catión de organoamonio adecuado. Una arcilla preferida comprende montmorillonita, hectorita o fluoromica sintética, más preferiblemente montmorillonita o hectorita y, lo más preferiblemente, montmorillonita. Un catión de organoamonio preferido para tratar la arcilla comprende un catión de N,N',N'',N'''-bis(hidroxietil), metil, octadecil-amonio o un catión de [omega]-carboxi-alkilamonio, es decir, el catión de amonio derivado tal como de ácidos [omega]-aminoalcanoicos tales como ácido 6-amino-caproico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico. Dispersiones finas preferidas de plaquitas de silicato a escala de nanómetros se pueden obtener a través de una polimerización in situ de un monómero o monómeros formadores de poliamida o a través de mezclado en masa fundida de poliamida en presencia de la arcilla. Métodos de este tipo se describen en la patente de EE.UU. 5.747.560. La arcilla tiene preferiblemente un grosor medio de las plaquitas que oscila entre 1 nm y 100 nm y una longitud media y una anchura media, cada una de las cuales oscila entre 50 nm y 700 nm. Está preferiblemente presente en la composición global de poliamida en una cantidad de 0% a 10% en peso, más preferiblemente de 0,5% a 6% y, lo más preferiblemente, de 0,8% a 4%.

Las composiciones de poliamidas de la invención pueden incluir también, opcionalmente, uno o más aditivos convencionales, cuyos usos son bien conocidos por los expertos en la técnica. El uso de aditivos de este tipo puede ser deseable para potenciar el procesamiento de las composiciones, así como mejorar los productos o artículos formados a partir de las mismas. Ejemplos de dichos aditivos incluyen estabilizantes oxidativos y térmicos, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, inhibidores de la oxidación, tintes, pigmentos y otros agentes colorantes, estabilizadores de la luz ultravioleta, cargas orgánicas o inorgánicas que incluyen cargas en partículas y fibrosas, agentes de refuerzo, nucleantes, plastificantes así como otros aditivos convencionales conocidos en la técnica. Aditivos de este tipo se pueden utilizar en cantidades de hasta 10% en peso de las composiciones globales de poliamida.

Estabilizadores de la luz ultravioleta representativos incluyen diversos resorcinolos sustituidos, salicilatos, benzotriazol, benzofenonas y similares. Lubricantes y agentes de desmoldeo adecuados incluyen ácido esteárico, alcohol estearílico y estearamidas. Ignífugos a modo de ejemplo incluyen compuestos halogenados orgánicos, incluido decabromodifenil-éter y similares, así como compuestos inorgánicos. Agentes colorantes adecuados, incluidos tintes y pigmentos, incluyen sulfuro de cadmio, selenuro de cadmio, dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino, nigrosina, negro de carbono y similares. Estabilizantes oxidativos y térmicos representativos incluyen los haluros de metales del Grupo I de la Tabla Periódica de los Elementos tales como haluros de sodio, haluros de potasio, haluros de litio; así como haluros cuprosos; y, además cloruros, bromuros, yoduros. También fenoles impedidos estéricamente, hidroquinonas, aminas aromáticas así como miembros sustituidos de los grupos arriba mencionados y combinaciones de los mismos. Plastificantes a modo de ejemplo incluyen lactamas tales como caprolactama y lauril-lactama, sulfonamidas tales como o,p-toluensulfonamida y N-etil, N-butil-bencenosulfonamida, y combinaciones de cualquiera de los anteriores, así como otros plastificantes conocidos en la técnica.

Cargas adecuadas incluyen cargas inorgánicas, incluidas las de naturaleza fibrosa y granular, así como mezclas de las mismas. Las cargas fibrosas incluyen vidrio, vidrio de sílice, material cerámico, amianto, alúmina, carburo de silicio, yeso, metal (incluido acero inoxidable) así como otras fibras inorgánicas y de carbono. Las cargas granulares incluyen wollastonita, sericita, amianto, talco, mica, arcilla, caolín, bentonita y silicatos, incluido silicato de alúmina. Otras cargas granulares incluyen óxidos de metales tales como alúmina, sílice, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de titanio. Cargas granulares adicionales incluyen carbonatos tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio y dolomita, sulfatos incluyen sulfato de calcio y sulfato de bario, nitrato de boro, perlas de vidrio, carburo de silicio así como otros materiales no específicamente indicados aquí. Las cargas pueden ser huecas, por ejemplo microesferas de vidrio, globos de silano, globo de carbono y fibras de vidrio huecas. Cargas inorgánicas preferidas incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de metales, monocristales de titanato de potasio, perlas de vidrio, escamas de vidrio, wollastonita, mica, talco, arcilla, óxido de titanio, óxido de aluminio, carbonato de calcio y sulfato de bario. Particularmente, las más preferidas son fibras de vidrio. Las cargas inorgánicas deberían tratarse preferiblemente con silano, titanato u otro agente de acoplamiento convencional, y las fibras de vidrio deberían tratarse preferiblemente con una resina epoxídica, resina de acetato de vinilo u otro agente convergente convencional.

Preferiblemente, las composiciones de poliamidas de la invención se producen mediante mezclado por extrusión en masa fundida de las primera y segunda poliamidas, así como cualesquiera otros componentes de la composición, incluidas composiciones depuradoras del oxígeno y catalizadores de sales metálicas. La composición se puede formar mezclando en seco partículas sólidas o nódulos de cada uno de los componentes de poliamida y luego mezclando en masa fundida la mezcla de cualesquiera otros componentes en medios de mezclado adecuados tales como una extrusora, una mezcladora de rodillos o similar. Temperaturas de fusión típicas oscilan entre 230°C y 300°C, más preferiblemente entre 235°C y 280°C y, lo más preferiblemente, entre 240°C y 260°C para las composiciones de poliamidas. La mezclado se realiza preferiblemente durante un período de tiempo adecuado para lograr una mezcla esencialmente uniforme. Este período se puede fácilmente determinar por parte de los expertos en la técnica. Si se desea, la composición se puede enfriar y cortar en nódulos para el procesamiento ulterior, se puede extrudir formando una fibra, un filamento o un elemento conformado o se puede transformar en películas y estirar u orientar uniaxial o biaxialmente de forma opcional por medios bien conocidos en la técnica.

Las composiciones de poliamidas de esta invención se pueden utilizar para producir diversas películas, artículos, botellas, recipientes y similares de una sola capa o de múltiples capas, utilizando técnicas de procesamiento convencionales, incluidas extrusión, estratificación, estratificación por extrusión, co-inyección, moldeo por estiramiento-soplado, moldeo por co-extrusión-soplado y técnicas de película por soplado. El método preferido para producir películas monocapa o multicapas es mediante co-extrusión. El método preferido para producir botellas incluyen el moldeo por extrusión-soplado, moldeo por co-extrusión-soplado, moldeo por inyección-soplado, moldeo por co-inyección-soplado, moldeo por inyección-estiramiento-soplado o moldeo por co-inyección-estiramiento-soplado, y los recipientes se producen preferiblemente a través de técnicas de termoconformación. Técnicas de procesamiento para producir mezclas así como para producir películas, láminas, recipientes y botellas son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, los primero y segundo componentes de poliamida (i) y (ii) de la composición de poliamidas se pueden pre-mezclar y luego la mezcla final se puede introducir en una tolva de alimentación de una extrusora, o cada uno de los componentes se puede alimentar a tolvas de alimentación de una extrusora y luego mezclar en la extrusora. Una corriente fundida y plastificada procedente de la extrusora se alimenta a un hilera de un sólo colector y se extrude para formar un capa. Emerge luego de la hilera en forma de una película de material de una sola capa. Después de salir de la hilera, la película se moldea por colada sobre un primer rodillo de colada a temperatura controlada, discurre en torno al primer rodillo y luego sobre un segundo rodillo a temperatura controlada, que normalmente está más frío que el primer rodillo. Los rodillos a temperatura controlada controlan la tasa de enfriamiento de la película después de que ésta sale de la hilera. Una vez enfriada y endurecida, la película resultante es preferiblemente transparente en esencia.

Cuando se conforma una estructura multicapas, el material para las capas individuales se alimenta a tolvas de alimentación de las extrusoras de igual número, manipulando cada extrusora el material para una o más de las capas. Las corrientes fundidas y plastificadas procedentes de las extrusoras individuales se alimentan a una hilera de co-extrusión de un solo colector. Mientras que se encuentran en la hilera, las capas se juxtaponen y combinan, después emergen de la hilera en forma de una única película de múltiples capas de material polímero. Después de salir de la hilera, la película se moldea por colada sobre un primer rodillo de colada a temperatura controlada, discurre en torno al primer rodillo y luego sobre un segundo rodillo a temperatura controlada que normalmente está más frío que el primer rodillo. Los rodillos a temperatura controlada controlan ampliamente la tasa de enfriamiento de la película después de que ésta sale de la hilera.

En otro método, un aparato conformador de película puede ser uno al que se alude en la técnica como un aparato de película soplada, e incluye un cabezal de la hilera circular de múltiples colectores para una película soplada con burbujas a través de la cual la composición de película plastificada es obligada a pasar y se transforma en una burbuja de película que, en última instancia, se puede plegar y transformar en una película. Procedimientos de co-extrusión para formar estratificados de películas y laminas son generalmente conocidos. Véase, por ejemplo en "Modern Plastics Encyclopedia", Vol. 56, N° 10A, págs. 131-132, McGraw Hill, octubre de 1979. Alternativamente, capas individuales se pueden transformar primeramente en láminas y luego se pueden estratificar juntas bajo calor y presión con o sin capas adhesivas intermedias.

Como se ha mencionado antes, la composición también se puede utilizar para formar un artículo conformado a través de cualquier proceso bien conocido, incluido el moldeo de soplado por extrusión y el moldeo de estiramiento-soplado por inyección. Un proceso de moldeo por inyección ablanda la mezcla de componentes termoplásticos en un cilindro caldeado, inyectándola mientras que se encuentra en estado fundido bajo alta presión en un molde cerrado, enfriando el molde para inducir la solidificación y expulsando los productos pre-conformados moldeados del molde. Composiciones de moldeo son bien adecuadas para la producción de productos pre-conformados y el subsiguiente moldeo de estiramiento-soplado de recalentamiento de estos productos pre-conformados a las formas de botella finales que tienen las propiedades deseadas. El producto pre-conformado, moldeado por inyección, se calienta hasta

una temperatura de orientación adecuada, a menudo en el intervalo de 80°C a 150°C, y luego se moldea por estiramiento-soplado. Este último proceso consiste en estirar primero el producto pre-conformado caliente en la dirección axial por medios mecánicos tales como mediante empuje con un accesorio de varilla central, seguido de soplado de aire a alta presión (hasta 35 kg/cm²) para estirarlo en la dirección del aro. De esta manera, se produce una botella soplada, biaxialmente orientada. Las relaciones de soplado típicas oscilan a menudo entre 5:1 y 15:1.

Las composiciones de poliamidas de esta invención se pueden conformar como una capa enteriza en una película, botella o recipiente multicapas que incluye una o más capas de otro polímero termoplástico tal como poliésteres, particularmente poli(tereftalato de etileno) (PET) y copolímeros de PET, poliolefinas, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, policarbonatos, poliestirenos, poliamidas, fluoropolímeros y similares. Las composiciones de poliamidas de esta invención son particularmente adecuadas como capas barrera en la construcción y fabricación de botellas de múltiples capas y recipientes termoconformados en los que capas de PET o poliolefina actúan como capas estructurales. Botellas multicapas de PET/ poliamida de este tipo se pueden producir mediante procesos de moldeo de estiramiento-soplado por co-inyección, similares al proceso de moldeo de estiramiento-soplado por inyección tal como se describe antes. Similarmente, botellas multicapas de este tipo se pueden producir mediante moldeo por soplado y co-extrusión. Este último proceso emplea habitualmente capas de adhesivo de co-extrusión opcionales adecuadas para la adhesión.

Poliésteres útiles para el proceso de moldeo de estiramiento-soplado por co-inyección incluyen poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros, en un intervalo de viscosidad intrínseca (V.I.) de 0,5 a 1,2 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de V.I. de 0,6 a 1,0 dl/g y, lo más preferiblemente, en el intervalo de V.I. de 0,7 a 0,9 dl/g. Las poliolefinas utilizadas en el moldeo de soplado por co-extrusión comprenden preferiblemente polímeros de monómeros de alfa-olefina que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, e incluyen homopolímeros, copolímeros (incluidos copolímeros de injerto) y terpolímeros de alfa-olefinas y similares. Ejemplos de los mismos incluyen, de manera no exclusiva, polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE – siglas en inglés); polietileno de baja densidad (LDPE – siglas en inglés); polietileno de baja densidad lineal (LLDPE – siglas en inglés); polietileno metalocénico lineal de baja densidad (m-LLDPE – siglas en inglés); polietileno de densidad media (MDPE – siglas en inglés); polietileno de alta densidad (HDPE – siglas en inglés); polipropileno; polibutileno; polibuteno-1; poli-3-metilbuteno-1; poli-penteno-1; poli-4-metilpenteno-1; poli-isobutileno; polihexeno y similares. Poliolefinas de este tipo pueden tener un peso molecular medio ponderal de 1.000 a 1.000.000 y, preferiblemente, de 10.000 a 500.000. Poliolefinas preferidas incluyen polietileno, polipropileno, polibutileno y copolímeros y mezclas de los mismos. Las poliolefinas más preferidas incluyen polietileno y polipropileno.

Fluoropolímeros preferidos incluyen, pero no se limitan a homopolímeros y copolímeros de clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, copolímero de etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxietileno, policlorotrifluoroetileno, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno) y copolímeros y mezclas de los mismos. Tal como se utiliza en esta memoria, copolímeros incluyen polímeros que tienen dos o más componentes monómeros. Los fluoropolímeros más preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de poli(clorotrifluoroetileno) (PCTFE). Particularmente preferidos son materiales de PCTFE vendidos bajo la marca registrada ACLON(TM) y que se encuentran comercialmente disponibles de Honeywell International Inc. de Morristown, New Jersey.

Copolímeros adecuados de etileno y alcohol vinílico, adecuados para uso en la presente invención, se pueden preparar por los métodos descritos en las patentes de EE.UU. 3.510.464; 3.560.461; 3.847.845; y 3.585.177. Copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonatos, poliestirenos y fluoropolímeros adecuados para uso en la presente invención se pueden preparar por métodos que son bien conocidos en la técnica. Poliamidas adecuadas se pueden preparar utilizando métodos previamente descritos en esta memoria. Capas adicionales también pueden incluir adhesivos de coextrusión para co-extrudir diversas capas entre sí. Ejemplos no limitantes de otras capas poliméricas opcionales y capas de adhesivo de coextrusión que se pueden utilizar en películas de la presente invención se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.055.355; 3.510.464; 3.560.461; 3.847.845; 5.032.656; 3.585.177; 3.595.740; 4.284.674; 4.058.647; y 4.254.169.

Las composiciones de poliamidas de la invención pueden comprender mezclas directas de las primera y segunda poliamidas con un componente polímero adicional. Este componente polímero adicional puede comprender cualquiera de los polímeros antes mencionados, que incluyen particularmente poli(tereftalato de etileno) y copolímeros de PET, poliolefinas, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonato, poliestireno y similares. El componente polímero adicional comprende preferiblemente al menos 50% en peso de la composición de mezcla directa global, más preferiblemente al menos 80% y, lo más preferiblemente, al menos 90% en peso de la composición global de mezcla directa. Al igual que con cada una de las otras composiciones descritas en esta memoria, estas composiciones de mezcla directa se pueden transformar en películas de una sola capa o de múltiples capas, así como otros artículos tales como botellas y

recipientes. Sin embargo, estas mezclas directas están particularmente destinadas a ser transformadas en estructuras de una sola capa. Las mezclas directas pueden comprender también, adicionalmente, al menos un depurador del oxígeno compatible con la poliamida y, opcionalmente, al menos un catalizador de sal metálica fomentador de la oxidación, tal como se describe arriba.

Las películas de una sola capa o de múltiples capas de la invención incluyen al menos una capa de composición de poliamidas, capa de de composición de poliamidas que tiene primera y segunda superficies. En una estructura de película multicapas preferida se forma una película de dos capas que comprende al menos una capa de polímero termoplástico fijada a al menos una de dichas primera y segunda superficies de dicha composición de poliamidas. En otra construcción de película multicapas preferida, se forma una película de tres capas que comprende al menos una capa de polímero termoplástico fijada a cada una de dichas primera y segunda superficies de la capa de composición de poliamidas. Por ejemplo, una película de tres capas puede comprender una estructura de PET/capa de composición de poliamidas/PET. Otras estructuras de película preferidas incluyen, de manera no exclusiva, PET/adhesivo de co-extrusión/EVOH/composición de poliamidas/EVOH/adhesivo de co-extrusión/PE; PE/adhesivo de co-extrusión/EVOH/composición de poliamidas/adhesivo de co-extrusión/PE; y PE/adhesivo de co-extrusión/composición de poliamidas/adhesivo de co-extrusión/PE, en que la capa de PE puede comprender LDPE, HDPE, LLDPE o cualquier otra capa de polietileno según se describe arriba. Materiales adhesivos también se pueden mezclar en las capas de PE o EVOH más que utilizar como una capa discreta.

Opcionalmente, capas adhesivas, también conocidas como "adhesivos de co-extrusión" se pueden formar o disponer entre cada una de las capas de la película. Capas adhesivas adecuadas incluyen polímeros adhesivos tales como composiciones de poliolefina modificada con al menos un resto funcional seleccionado del grupo que consiste en ácidos policarboxílicos insaturados y anhídridos de los mismos. Dicho ácido carboxílico insaturado y anhídridos incluyen ácido y anhídrido maleico, ácido y anhídrido fumárico, ácido y anhídrido crotónico, ácido y anhídrido citracónico, ácido y anhídrido itacónico, y similares. De éstos, el más preferido es anhídrido maleico. Las poliolefinas modificadas, adecuadas para uso en esta invención, incluyen composiciones descritas en las patentes de EE.UU. 3.481.910; 3.480.580; 4.612.155 y 4.751.270. Otras capas adhesivas incluyen, de manera no exclusiva, copolímeros de ésteres alquílicos de olefinas y ésteres alquílicos de ácidos [alfa],[beta]-etilénicamente insaturados tales como los descritos en la patente de EE.UU. 5.139.878. Las poliolefinas modificadas preferidas comprenden de 0,001 a 10 por ciento en peso del resto funcional, basado en el peso total de la poliolefina modificada. Más preferiblemente, el resto funcional comprende de 0,005 a 5 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, de 0,01 a 2 por ciento en peso. La composición de poliolefinas modificada también puede contener hasta 40 por ciento en peso de elastómeros termoplásticos y ésteres alquílicos según se describe en la patente de EE.UU. 5.139.878. Alternativamente, uno o más polímeros adhesivos se pueden mezclar directamente o co-extrudir para formar otras capas de la película, proporcionando así una adherencia, al tiempo que se minimiza el número de capas en la película.

Películas producidas de acuerdo con la presente invención se pueden orientar estirando o tensando las películas a relaciones de estiramiento de 1,1:1 a 10:1 y, preferiblemente, a una relación de estiramiento de 2:1 a 5:1. La expresión "relación de estiramiento" tal como se utiliza en esta memoria, indica el aumento de la dimensión en la dirección del estiramiento. Por lo tanto, una película que tenga una relación de estiramiento de 2:1 tiene su longitud doblada durante el proceso de estiramiento. Generalmente, la película se tensa haciéndola pasar sobre una serie de rodillos de precalentamiento y calentamiento. La película calentada se desplaza a través de un conjunto de rodillos estiradores posteriores aguas abajo a una velocidad más rápida que la película que penetra en los rodillos estiradores posteriores en un lugar situado aguas arriba. El cambio de velocidad se compensa mediante estiramiento en la película.

Las películas se pueden estirar u orientar en cualquier dirección deseada utilizando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. La película se puede estirar uniaxialmente, ya sea en la dirección longitudinal coincidente con la dirección de movimiento de la película que está siendo retirada del aparato conformador de película, a la que se alude en la técnica como "dirección de la máquina", o en una dirección que es perpendicular a la dirección de la máquina y a la que se alude en la técnica como la "dirección transversal", o biaxialmente, tanto en la dirección longitudinal como en la dirección transversal. Las películas se pueden adicionalmente recocer o tratar térmicamente para potenciar adicionalmente sus propiedades barrera. En los procesos de recocido o de tratamiento térmico se pueden utilizar fluidos caldeados o calentadores por radiación IR. Este tipo de técnicas es bien conocido en la técnica.

Películas de la invención tienen preferiblemente un espesor de 5 μm a 400 μm , más preferiblemente de 10 μm a 200 μm y, lo más preferiblemente, de 15 μm a 100 μm . Aun cuando se prefieren espesores de este tipo, ya que proporcionan una película fácilmente flexible, ha de entenderse que también se pueden producir otros espesores de película para que satisfagan una necesidad particular y sigan cayendo dentro del alcance de la presente invención. Espesores de este tipo que se contemplan incluyen placas, películas gruesas y láminas que no son fácilmente

flexibles a la temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Una característica digna de mención de las películas y artículos producidos a partir de la composición de esta invención es que exhiben excelentes propiedades de barrera a los gases, particularmente propiedades de barrera al oxígeno y CO₂. La resistencia a la permeación o barrera de oxígeno se puede medir utilizando los procesos de la norma ASTM D-3985. En general, las películas de esta invención tienen una tasa de transmisión de oxígeno (OTR – siglas en inglés) de 1 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, a una humedad relativa (HR) del 80% en aire a presión atmosférica. Para composiciones depuradoras, la OTR (en cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, oscila preferiblemente entre 0,001 y 2, más preferiblemente entre 0,001 y 0,5 y, lo más preferiblemente, entre 0,001 y 0,1 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, a una HR del 80% en aire a la presión atmosférica. La OTR para composiciones depuradoras de no oxígeno, medidas a una HR del 65%, a 23°C en oxígeno puro, es preferiblemente menor que 1,5 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, más preferiblemente menor que 1,2 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día y, lo más preferiblemente menor que 1,0 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, a la presión atmosférica. En general, las películas de esta invención tienen preferiblemente una tasa de transmisión de dióxido de carbono, medida de acuerdo con la norma ASTM F2476 (realizada a una HR del 80%, 23°C), menor que 2 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, más preferiblemente menor que 1,6 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día, menor que 1,0 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día a la presión atmosférica.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las composiciones de poliamidas de esta invención, según se determina mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido, son preferiblemente mucho menores que 120°C, que generalmente es el límite de temperatura superior para la capacidad de moldeo de estiramiento-soplado por recalentamiento de PETs puros en botellas exentas de distorsión. Además, en los procesos de moldeo de estiramiento-soplado por co-inyección para producir botellas de una capa o de múltiples capas, podría producirse una aparición de huecos extensiva con una potencial pérdida de barrera si la T_g de la composición de poliamidas excede de 110°C. Por lo tanto, la composición de poliamidas tiene preferiblemente una T_g de 20°C a 110°C, más preferiblemente de 40°C a 100°C y, lo más preferiblemente, de 60°C a 90°C.

Las composiciones de poliamidas de esta invención exhiben preferiblemente un comportamiento de baja cristalización similar al de PET, caracterizado por ningún inicio o un inicio lento de la cristalización, según se determina mediante el pico de la exoterma de cristalización (T_{cc}) de calorimetría diferencial de barrido (DSC – siglas en inglés) que aparece tras enfriar la masa fundida desde 280°C a una tasa de enfriamiento programada de 20°C/min. Para el PET, el T_{cc} es de aproximadamente 190°C, que es aproximadamente 70°C inferior a su punto de fusión cristalino (T_m) de 260°C. Así, la composición de poliamidas de esta invención exhibe preferiblemente una baja T_{cc} o temperatura de cristalización de aproximadamente 160°C o menor, tras enfriamiento a partir de la masa fundida a una tasa de enfriamiento de 10°C/min en un aparato de DSC. A tasas de enfriamiento más rápidas (80°C/min), las poliamidas de esta invención exhiben una T_{cc} menor.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención. Se apreciará que variaciones en las proporciones y alternativas en los elementos de los componentes de la invención, resultarán evidentes para los expertos en la técnica y se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

El siguiente procedimiento y etapas de caracterización se realizaron para los siguientes ejemplos y ejemplo comparativo.

Etapas 1 del procedimiento: Preparación de la tanda patrón (MB – siglas en inglés) de catalizador

Esta tanda patrón se utiliza como un aditivo en la etapa dos o tres del procedimiento para la preparación de una resina depuradora del oxígeno. Una extrusora de doble husillo co-rotatorio de 18 mm Leistritz, equipada con un alimentador volumétrico K-tron, se utilizó para preparar la tanda patrón de catalizador. El husillo utilizado en este procedimiento se diseñó con tres zonas de mezcladura y una zona de ventilación. Una mezcla de gránulos de nilón 6 (Honeywell B73ZP) y pastillas de estearato de cobalto (de Shepherd Chemical Co.) se alimentó a la garganta de la extrusora a una tasa de diez (10) libras (4,65 kilogramos) por hora. La relación de mezcla era 95 por ciento en peso de PA-6 (Honeywell B73ZP) y cinco (5) por ciento en peso de estearato de cobalto (Shepherd Chemical). Después de la mezcladura en la extrusora, el producto extrudido se hizo pasar a través de una placa de la hilera y se enfrió bruscamente en un baño de agua y, finalmente, se granuló.

Etapas 2 del procedimiento: Preparación de productos de resina mediante extrusión en masa fundida

Se empleó una extrusora de doble husillo co-rotatorio de 18 mm Leistritz, equipada con un alimentador volumétrico K-Tron. Mezclas de copoliamida MXD6/MXDI (EMS XS-0501) con a) poliamida de nilón 6 (Honeywell H73ZP), b) polímero de nanoarcilla de nilón 6 (Honeywell 4% nanoclay PA6, XA2979) o una tanda patrón de nilón 6 y nanoarcilla

al 15,7% (concentrado de nano-poliámida (NPC – siglas en inglés) Nanocor®) se alimentaron a la garganta, cubierta de una manta de nitrógeno, de la extrusora a una tasa de 4,65 kilogramos por hora. La extrusora estaba equipada con dos zonas de mezclado que consistían principalmente en elementos de amasado. La extrusora estaba equipada con una zona de vacío subsiguiente a la segunda zona de mezclado y delante de la placa de la hilera. El producto extrudido se enfrió bruscamente en un baño de agua y luego se granuló.

Etapas 3 del procedimiento: Preparación de composición depuradora del oxígeno

Se empleó una extrusora de doble husillo co-rotatorio de 18 mm Leistritz, equipada con un alimentador volumétrico K-Tron. Un polibutadieno (polibutadieno funcionalizado con anhídrido maleico – Ricon 131MA5) se almacena en un recipiente con tambor sellado y se dosifica con una bomba Nichols-Zenith directamente en el barril de la extrusora dispuesto a continuación de la garganta de alimentación. El polibutadieno se inyecta directamente en la extrusora delante la primera (de dos) zonas de mezclado a través de una boquilla de inyección de líquido directa Leistritz. Una mezcla de una copoliámida MXD6/MXDI (EMS XS-0501), al menos uno de un material nanocompuesto de nilón 6, nilón 6 al 4% o un material nanocompuesto de nilón al 15,7%, y la tanda patrón de estearato de cobalto de la etapa 1 del procedimiento se alimentan a la garganta, cubierta con una manta de nitrógeno, de la extrusora a una tasa de 4,65 kilogramos por hora. La mezcla consiste en aproximadamente 98 por ciento en peso de poliamidas y 2% en peso de tanda patrón de cobalto. El polibutadieno se bombea a una tasa tal que se añaden porcentajes en peso de 1% a 5% de polibutadieno. La extrusora está equipada con dos zonas de mezclado que consisten principalmente en elementos amasadores. La extrusora está equipada con una zona de vacío subsiguiente a la segunda zona de mezclado y delante de la placa de la hilera. El producto extrudido se enfría luego bruscamente en un baño de agua y se granula.

Etapas 4 del procedimiento: Preparación de productos mezclados en gránulos

Se pueden preparar composiciones mediante una estrategia de mezclado de gránulos más que mezclado en masa fundida. La mezclado se consiguió pesando la cantidad requerida de cada uno de los materiales de poliamida en un recipiente grande. El recipiente fue volteado durante aproximadamente 5 minutos para asegurar una mezclado a fondo de los dos componentes. Estas mezclas se utilizaron subsiguientemente como material de alimentación para el procesamiento en una película o recipiente.

Etapas 5 del procedimiento: Preparación de una película monocapa

Una extrusora de un solo husillo Haake de 19 mm, equipada con una hilera de película de seis pulgadas (152,4 mm) de anchura se alimentó hasta rebosar con gránulos, tales como los del procedimiento 2, 3 ó 4. La temperatura de la extrusora se estableció en aproximadamente 260°C. El producto extrudido atravesó la rendija de la hilera y pasó a un rodillo de colada caldeado Killion. El espesor de la película se ajustó a través de la velocidad del rodillo de colada y/o del número de revoluciones (rpm) del husillo para preparar una película con un espesor de aproximadamente 0,001 pulgadas a aproximadamente 0,004 pulgadas (0,0254 a 0,1016 mm).

Procedimiento 6: Preparación de una película multicapas

Tres extrusoras de un solo husillo Killion, equipadas con una hilera de co-extrusión de película de doce pulgadas (304,8 mm) de anchura se utilizan para preparar una película multicapas de tres, cuatro o siete capas. Una extrusora es alimentada hasta rebosar con gránulos del procedimiento 2, 3 ó 4, y se transforman en una capa interna. La segunda extrusora es alimentada hasta rebosar con uno o más de, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), policarbonato, etileno-alcohol vinílico o nilón y se extruden en dos capas exteriores. La tercera extrusora se alimenta hasta rebosar con una resina de adhesivo de coextrusión que puede unir eficazmente entre sí los polímeros incompatibles tales como una capa de poliamida central procedente de la primera extrusora y capas externas procedentes de la segunda extrusora. Las temperaturas de la extrusora son de aproximadamente 150°C - 300°C, en las tres extrusoras, dependiendo de la composición de la película polímera. Los productos extrudidos se hacen pasar a través de la hilera de rendija sobre un rodillo moldeado por colada, caldeado. El espesor de la película se ajusta a través de la velocidad del rodillo moldeado por colada y/o del número de revoluciones por minuto del husillo para preparar una película.

Procedimiento 7: Botellas multicapas (moldeo de estiramiento-soplado por co-inyección)

Se utilizó un proceso de moldeo de estiramiento-soplado por co-inyección de tres capas para preparar botellas para bebidas multicapas con la siguiente estructura: PET/mezcla de poliamidas/PET. El contenido total en la mezcla de poliamidas era de 5 por ciento en peso del peso total de la preforma. Se prepararon preformas con una prensa de co-inyección Arburg equipada con un cabezal/tubería de co-inyección y un molde de preforma multicapas. Los

ajustes de temperatura de la extrusora de PET eran de aproximadamente 280°C. Los ajustes de la temperatura de la extrusora para las composiciones de mezclas de poliamidas eran de aproximadamente 260°C. Las botellas acabadas se prepararon en un equipo de moldeo por estiramiento-soplado Sidel con una temperatura de precalentamiento de la preforma de aproximadamente 90-110°C. En cada caso, se utilizaron técnicas de procesamiento convencionales.

Mediciones de la transmisión de oxígeno

Mediciones de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se realizaron en muestras de películas en una aparato Mocon Oxtran 2/20 equipado con sensores SL. Los ensayos se realizaron a una humedad relativa (HR) del 65% utilizando 100% de oxígeno y una temperatura de ensayo de 23°C. Los datos se recogieron y registraron en unidades de cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día.

Mediciones de la transmisión de dióxido de carbono

Mediciones de la tasa de transmisión de dióxido de carbono (CO₂TR) se realizaron en muestras de películas en un aparato Mocon Permatran C440 a una HR del 80% (lado de CO₂ establecido en una HR del 80%, el lado del gas portador de nitrógeno estaba seco), a 23°C. Se recogieron los datos y se registraron en unidades de cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día.

Mediciones de la medición de dióxido de carbono se realizaron igualmente en muestras de botellas. Las botellas se carbonataron con hielo seco para obtener 4,0 volúmenes de gas CO₂. La cantidad de gas CO₂ contenida en cada una de las botellas se determinó midiendo el pico de absorción de CO₂ utilizando el análisis de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Esta información se utilizó para estimar la cantidad de tiempo requerida para que las botellas alcanzaran una pérdida de la carbonación de 17,5%.

Además del ensayo FTIR, las botellas se carbonataron con agua y se colocaron en la unidad de Mocon Permatran para determinar la tasa de permeación de dióxido de carbono en cc/pkg/día. Las botellas se carbonataron hasta 4,0 volúmenes de CO₂ y se mantuvieron dentro de una cámara en el dispositivo de ensayo de permeación. La cámara se barrió continuamente con gas de purga seco y se evaluó en cuanto a su contenido en CO₂.

EJEMPLO 1 (COMPARATIVO)

El Ejemplo Comparativo 1 ilustra una composición de poliamidas 6 que no incluye los copolímeros de MXDA-IPA de la invención. Se forma una composición de poliamidas, formulación que comprendía 100 por ciento en peso de nilón 6. Esta formulación se preparó a través de la etapa cinco del procedimiento, y posteriormente se moldeó por colada para formar una película a través de técnicas convencionales. La OTR de este nilón era de 3 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La CO₂TR de este nilón se midió a 14 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 70% en peso de copoliamidas MXD6/MXDI (es decir, copoliamidas de ácido adípico-MXDA-ácido isoftálico) y 30% en peso de nilón 6 se formó y procesó a través de las etapas 2, 4, 5 y 7 del procedimiento. Se formó una botella de 16 oz, 24 gramos, 28 mm con una pared recta y una base petaloide. La botella se sometió a ensayo en cuanto a la OTR y CO₂TR. La OTR se midió a 0,9 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La CO₂TR se midió a 1,5 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La OTR y CO₂TR eran significativamente mejores que el homopolímero de nilón 6 del Ejemplo Comparativo 1. El ensayo de permeación de CO₂ en una unidad Mocon Permatran según se describe arriba reveló una tasa de permeación de CO₂ de 0,21 cc/pkg/día. La botella tenía una vida útil en depósito de 16 semanas.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 80% en peso de copoliamidas MXD6/MXDI y 20% en peso de nilón 6 se formó y procesó a través de las etapas 2 y 5 del procedimiento. Una película de la composición se sometió a ensayo en cuanto a la OTR y CO₂TR. La OTR se midió a 0,7 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La CO₂TR se midió a 1,1 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La OTR y CO₂TR eran significativamente mejores que el homopolímero de nilón 6 del Ejemplo Comparativo 1.

EJEMPLO 4

Una mezcla de 90% en peso de copoliamidas MXD6/MXDI y 10% en peso de nilón 6 se formó y procesó a través de

las etapas 2 y 5 del procedimiento. Una película de la composición se sometió a ensayo en cuanto a la OTR y CO₂TR. La OTR se midió a 0,4 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La CO₂TR se midió a 0,6 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La OTR y CO₂TR eran significativamente mejores que el homopolímero de nilón 6 del Ejemplo Comparativo 1.

EJEMPLO 5

Una mezcla de 70% en peso de copoliamidas MXD6/MXDI y 30% en peso de un material nanocompuesto de nilón 6 que contenía nanoarcilla al 4% (nanoarcilla al 4% PA6, XA2979 de Honeywell) se formó y procesó a través de las etapas 2 y 5 del procedimiento. Una película de la composición se sometió a ensayo en cuanto a la OTR y CO₂TR. La OTR se midió a 0,6 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La CO₂TR se midió a 1,2 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La OTR y CO₂TR eran significativamente mejores que el homopolímero de nilón 6 del Ejemplo Comparativo 1.

EJEMPLO 6

Una mezcla de 70% en peso de copoliamidas MXD6/MXDI, 15% en peso de un material nanocompuesto de nilón 6 que contenía nanoarcilla al 4% (nanoarcilla al 4% PAG, XA2979 de Honeywell) y 15% en peso de un material nanocompuesto de nilón 6 que contenía nanoarcilla al 15,7% (concentrado de nano.poliámida Nanocor® (NPC)) se formó y procesó a través de las etapas 2 y 5 del procedimiento. Una película de la composición se sometió a ensayo en cuanto a la OTR y CO₂TR. La OTR se midió a 0,5 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La CO₂TR se midió a 1,2 cc.mil/100 in² (645,16 cm²)/día. La OTR y CO₂TR eran significativamente mejores que el homopolímero de nilón 6 del Ejemplo Comparativo 1.

Los datos anteriores se resumen en la Tabla 1 que figura a continuación.

TABLA 1

Ejemplo número	Etapas del procedimiento	% en peso de PA6	% en peso PA6 nano al 4%	% en peso PA6 nano al 15,7%	% en peso de copoliamida MXD6/MXDI	% en peso de catalizador MB	% en peso de PBD	OTR	CO ₂ TR
1	5	100						3	14
2	2,4,5,7	30	0	0	70			0,9	1,5
3	2,5	20	0	0	80			0,7	1,1
4	2,5	10	0	0	90			0,4	0,6
5	2,5	0	30	0	70			0,6	1,2
6	2,5	15	0	15	70			0,5	1,2

EJEMPLOS 7-12

Mezclas de polímeros adicionales se formaron a través de las etapas 2, 3, 5 y 7 del procedimiento, proporcionando resultados deseables. Mezclas adicionales de este tipo se forman como en la siguiente Tabla 2 que figura a continuación:

TABLA 2

Ejemplo número	Etapas del procedimiento	% en peso de PA6	% en peso PA6 nanoarcilla al 4%	% en peso PA6 nanoarcilla al 15,7%	% en peso de copoliámidas MXD6/MXD1	% en peso de catalizador MB	% en peso de PBD
7	2,3,5,7	25			70	2	3
8	2,3,5,7	15			80	2	3
9	2,3,5,7	5			90	2	2
10	2,3,5,7		25		70	2	3
11	2,3,5,7		15		80	2	3
12	2,3,5,7	10		15	70	2	3

5 EJEMPLO 13

Se forma una estructura de tres capas de PET/mezcla de poliamidas/PET siguiendo las técnicas del procedimiento 6.

10 EJEMPLO 14

Se forma una estructura de siete capas de PE/adhesivo de coextrusión/EVOH/composición de poliamidas/EVOH/adhesivo de coextrusión/PE siguiendo las técnicas del procedimiento 6.

15 EJEMPLO 15

Se forma una estructura de siete capas de PE/adhesivo de coextrusión/EVOH/mezcla de poliamidas/EVOH/adhesivo de coextrusión/PE siguiendo las técnicas del procedimiento 6.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de poliamidas que comprende una mezcla de lenta cristalización que comprende:
5 (i) una primera poliamida que comprende un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos; y
 (ii) una segunda poliamida semi-cristalina que comprende un copolímero de poliamida que comprende 20% a 70% en peso de un resto m-xilileno-diamina, 1% a 30% en peso de un resto ácido isoftálico, 20% a 60% en peso de un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional.
10
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicha segunda poliamida comprende, además, una arcilla.
- 3.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho ácido dicarboxílico alifático comprende ácido adípico.
- 15 4.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicha primera poliamida comprende un material nanocompuesto de poliamida.
- 5.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicha primera poliamida comprende nilón 6, nilón 66, nilón 6/66, nilón 66/6, nilón MXD6 o nilón 6I,6T o un material nanocompuesto de nilón 6, nilón 66, nilón 6/66, nilón 66/6, nilón MXD6 o nilón 6I,6T.
20
- 6.- La composición de poliamidas de la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de lenta cristalización comprende:
 (iii) al menos un polidieno oxidable, compatible con la poliamida; y
 (iv) al menos un catalizador de sal metálica que fomenta la oxidación.
25
- 7.- La composición de poliamidas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, al menos un componente polímero adicional mezclado con dicha mezcla de lenta cristalización.
- 8.- La composición de poliamidas según la reivindicación 7, en donde dicho al menos un componente polímero adicional es poli(tereftalato de etileno), copolímeros de PET, poliolefinas, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonato y poliestireno.
30
- 9.- Un procedimiento para formar una composición de poliamidas, que comprende combinar:
 (i) una primera poliamida que comprende un homopolímero de poliamida cristalizable, un copolímero de poliamida cristalizable, un material nanocompuesto de poliamida cristalizable o una mezcla de los mismos; y
 (ii) una segunda poliamida semi-cristalina que comprende un copolímero de poliamida que comprende 20% a 70% en peso de un resto m-xilileno-diamina, 1% a 30% en peso de un resto ácido isoftálico y 20% a 60% en peso de un ácido dicarboxílico alifático y una arcilla opcional.
35
40
- 10.- Uso de la composición de poliamidass según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para producir una película, botella u otro artículo o recipiente de una sola capa o multicapas.
- 11.- Uso según la reivindicación 10, en donde dicha composición de poliamidass forma una capa enteriza en una película, botella o recipiente multicapas que incluye una o más capas de otro polímero termoplástico.
45