

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 670**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/06** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**C08K 5/098** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08G 69/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2007 E 12170588 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2532712**

54 Título: **Composición de resina de poliamida**

30 Prioridad:

**31.05.2006 JP 2006151663**  
**30.08.2006 JP 2006233467**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.02.2014**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**  
**(100.0%)**  
**5-2, Marunouchi 2-chome**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**OTAKI, RYOJI;**  
**MITADERA, JUN;**  
**KATO, TOMONORI y**  
**KANDA, TOMOMICHI**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PALMERO, Fe**

**ES 2 442 670 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

Composición de resina de poliamida

5 La presente invención se refiere a una composición de resina que contiene una poliamida que tiene un grupo m-xilileno y, dependiendo de la necesidad, otra poliamida en la cadena principal de la misma. Más específicamente, se refiere a una composición de resina de poliamida que tiene un tono de color favorable, contiene menos cantidad de gel y puede someterse a un proceso de extrusión en estado fundido de manera estable durante un periodo de tiempo prolongado.

10

**Técnica anterior**

15 Se demanda que un material de envasado para alimentos, bebidas y similares tenga funciones tales como fuerza, resistencia al agrietamiento, termorresistencia y similares para proteger el contenido de la distribución, almacenamiento, tal como refrigeración y similares, y tratamientos, tales como esterilización térmica y similares, y también se demanda que tenga una amplia variedad de funciones, tales como excelente transparencia y similares para confirmar el contenido. En los últimos años, además, se demanda que tenga propiedad de barrera frente al oxígeno para evitar la invasión del oxígeno procedente del exterior para impedir la oxidación de los alimentos, propiedad de barrera al dióxido de carbono y propiedad de barrera frente a diversos tipos de componentes aromáticos y similares.

20

25 Se han usado ampliamente una poliolefina, tal como polietileno, polipropileno y similares, un poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) y una poliamida alifática, tal como nailon 6, como material de envasado debido a la buena manejabilidad y procesabilidad, y a la excelente transparencia y las propiedades mecánicas de una lámina o película obtenidas a partir del mismo. Sin embargo, tiene escasa propiedad de barrera frente a una sustancia gaseosa, tal como oxígeno y similares, y por tanto tiene problemas tales como que el contenido es propenso a sufrir degradación por oxidación, y los componentes aromáticos y el dióxido de carbono son propensos a penetrar a su través acortando el periodo de caducidad del contenido.

30

35 Se ha usado ampliamente un recipiente de plástico (tal como una botella) que contiene principalmente un poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) y similares, para té, bebidas de frutas, bebidas carbonatadas y similares. La proporción de una botella de plástico de tamaño pequeño dentro de los recipientes de plástico está aumentando de año en año. La razón del área superficial por volumen unitario del contenido aumenta al disminuir el tamaño de la botella, y por tanto, hay una tendencia al acortamiento del periodo de caducidad del contenido cuando el tamaño de la botella disminuye. En los últimos años, además, la cerveza, que es propensa a recibir los efectos del oxígeno y la luz, se vende en una botella de plástico, y el té en una botella de plástico se vende en estado caliente, lo que amplía el rango de aplicación de los recipientes de plástico. En estas circunstancias, existe una demanda de potenciar adicionalmente la propiedad de barrera a gases de un recipiente de plástico.

40

45 Para potenciar la propiedad de barrera frente a una sustancia gaseosa, tal como oxígeno, se usa una película o similar formada combinando las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente con una resina de barrera a gases, tal como cloruro de vinilideno, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, poli(alcohol vinílico) y similares. Sin embargo, una película que contiene cloruro de vinilideno es excelente en la propiedad de barrera a gases independientemente de las condiciones de almacenamiento, pero tiene el problema tal que genera dioxina a través de la combustión que contamina el entorno. Un copolímero de etileno-alcohol vinílico y poli(alcohol vinílico) están libres del problema mencionado anteriormente de la contaminación del entorno. Sin embargo, una película formada del mismo muestra excelente propiedad de barrera a gases en un entorno de una temperatura relativamente baja, pero hay una tendencia a disminuir la propiedad de barrera a gases considerablemente en el caso en que el contenido que va a mantenerse tenga una alta actividad de agua o se mantenga en un entorno a alta humedad, o la película se someta a un tratamiento de esterilización térmica tras cargar el contenido, por lo que puede haber un problema en la estabilidad en almacenamiento del contenido.

50

55 Como material excelente en la propiedad de barrera a gases, se ha conocido una poliamida que contiene un grupo m-xilileno en la cadena principal de la misma obtenida a través de reacción de policondensación de m-xililendiamina y un ácido dicarboxílico alifático, tal como poliamida MXD6 obtenida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico. Se usa ampliamente poliamida que contiene el grupo m-xililendiamina como plástico obtenido mediante ingeniería debido a la alta rigidez y la propiedad térmica y procesabilidad de moldeo excelentes. Muestra alta propiedad de barrera frente a una sustancia gaseosa, tal como gas oxígeno o dióxido de carbono y similares, debido al grupo m-xilileno en la cadena principal polimérica, y se usa como un material de barrera a gases para diversos materiales de envasado, tales como una película, una botella, una lámina y similares, en combinación con diversas resinas, tales como poli(tereftalato de etileno) y similares. Sin embargo, al moldear la poliamida que contiene el grupo m-xilileno dando lugar a una película, una lámina, una botella y similares, puede arrastrarse aire en el procesamiento en estado fundido formándose burbujas, o pueden producirse defectos de aspecto, tales como bandas de plata, flujos irregulares y similares, a menos que se fijen apropiadamente las condiciones de moldeo, tales como la conformación del husillo, la temperatura, la contrapresión y similares. En el caso en que una gran cantidad de polvo esté contenida en los gránulos, en particular, hay una tendencia a que estos fenómenos puedan producirse con frecuencia y existe

60

65

demanda de mejora.

Para evitar que se produzca el arrastre de aire en el proceso de moldeo, en general, ha sido necesario proporcionar medidas tales como que el lado inferior de la tolva se enfría para disminuir la temperatura del cilindro de la extrusora, se disminuye el número de giros del husillo, se aumenta la contrapresión en el caso del moldeo por inyección, y similares (véase el documento no de patente 1), pero aunque se pongan en prácticas estas medidas, hay casos en que no puede evitarse suficientemente que se produzca el arrastre de aire debido a la forma defectuosa del husillo, y existe un problema de deterioro en el rendimiento de los productos.

Se ha dado a conocer una composición de resina de poliamida excelente en la propiedad de extrusión que sufre menos irregularidad en la eyección y puede disminuir la fuerza de extrusión en el moldeo por extrusión en estado fundido (véase el documento de patente 1). Aunque la técnica puede mejorar la propiedad de extrusión en el moldeo por extrusión, hay casos en que no puede evitarse que se produzca el arrastre de aire dependiendo de la conformación del husillo. Además, no hay ningún estudio relacionado con el moldeo por inyección.

Puesto que una poliamida que contiene un grupo m-xilileno tiene cristalinidad, hay casos en los que se blanquea debido a la cristalización inmediatamente tras el moldeo lo que disminuye la transparencia del producto resultante, a menos que se ajusten de manera apropiada las condiciones de moldeo tales como una temperatura de extrusión, una temperatura de enfriamiento y un tiempo de enfriamiento. Para evitar el blanqueo debido a la cristalización inmediatamente tras el moldeo, puede obtenerse un determinado grado de mejora disminuyendo la temperatura de enfriamiento o prolongando el tiempo de enfriamiento, pero las medidas dan lugar a un problema de deterioro en la economía debido al tiempo de ciclo prolongado. Además, en un aparato tal que la temperatura de enfriamiento no puede reducirse suficientemente, o el tiempo de enfriamiento no puede prolongarse, debido a la especificación del aparato, no puede usarse la poliamida que contiene un grupo m-xilileno.

Se da a conocer un artículo moldeado de poliamida que contiene poliamida de polimerización en fase sólida MXD6 que sufre menos blanqueo al almacenarse con gran humedad, al ponerse en contacto con agua o agua hirviendo o al calentarse hasta una temperatura de la temperatura de transición vítrea o superior (véase el documento de patente 2), pero no hay ningún estudio relacionado con la prevención de cristalización inmediatamente tras el moldeo y una poliamida que no se forme mediante polimerización en fase sólida.

En una poliamida que contiene un grupo m-xilileno, el carbono en la posición  $\alpha$  del anillo de benceno (carbono de bencilo) es propenso a ser un radical, y por tanto tiene poca estabilidad térmica en comparación con una poliamida, tal como nailon 6. Por consiguiente, se han realizado diversas propuestas relacionadas con la mejora en la estabilidad térmica con el proceso de moldeo por extrusión o producción.

Por ejemplo, para producir una poliamida que contiene un grupo m-xilileno que tiene menos cantidad de gel, es importante ejecutar policondensación de tal manera que el peso molecular deseado se obtenga rápidamente mientras se reduce la historia térmica lo máximo posible. Para reducir la historia térmica, resulta eficaz ejecutar la reacción de amidación rápidamente añadiendo un compuesto que tiene un efecto catalítico en el sistema de policondensación.

Como compuesto que cataliza la reacción de amidación, se conoce ampliamente un compuesto que contiene un átomo de fósforo. Se ha propuesto anteriormente un método tal que la policondensación para producir una poliamida se lleva a cabo en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo y un compuesto de metal alcalino (véase, por ejemplo, el documento de patente 3). El compuesto que contiene un átomo de fósforo no sólo acelera la reacción de amidación, sino que también funciona como antioxidante que evita la coloración de la poliamida debido al oxígeno presente en el sistema de policondensación, y por tanto puede obtenerse una poliamida que tiene una menor cantidad de gel y que tiene un bajo grado de amarilleamiento. Sin embargo, el compuesto puede provocar la formación de una estructura tridimensional (gelificación) en algunos casos, y por tanto se selecciona necesariamente una cantidad de adición adecuada.

En el caso en que una poliamida que tiene un compuesto que contiene un átomo de fósforo añadido en la etapa de policondensación se vuelva a fundir y se moldee en una prensa extrusora o similar, sin embargo, hay casos en los que la presión de la resina aumenta gradualmente dejando de ejecutar una operación estable. Como resultado de la investigación de los motivos para ello llevada a cabo por los inventores, se ha encontrado que el compuesto que contiene un átomo de fósforo contenido en la poliamida en el filtro montado en el orificio de descarga de la prensa extrusora se desnaturaliza y se deposita obstruyendo el filtro al unirse al mismo.

Se ha propuesto un método tal para evitar la obstrucción del filtro disminuyendo la adición de la cantidad del compuesto que contiene un átomo de fósforo, el compuesto de metal alcalino y similares añadidos a la poliamida (véase, por ejemplo, el documento de patente 4). Sin embargo, este método es diferente de la presente invención, prestando atención a la desnaturalización del compuesto que contiene un átomo de fósforo. En este método, además, puesto que la cantidad de adición del compuesto que contiene un átomo de fósforo para evitar la coloración de la poliamida es pequeña, la poliamida resultante se colorea de amarillo y tiene bajo valor de utilidad como material de envasado.

Se ha propuesto un método para evitar la gelificación de una poliamida añadiendo desde 0,0005 hasta 0,5 partes en peso de al menos un tipo seleccionado de un lubricante, un estabilizador de fósforo orgánico, un compuesto de fenol impedido y un compuesto de amina impedida en el moldeo de una poliamida (véase, por ejemplo, el documento de patente 5). Sin embargo, este método se refiere a la prevención de la gelificación de la poliamida debido a la historia térmica durante el proceso de moldeo, pero no hay descripción relacionada con la obstrucción del filtro atribuible a la desnaturalización del compuesto que contiene un átomo de fósforo en la poliamida.

Una poliamida que contiene un grupo m-xilileno tiene diversos problemas en su aplicación, puesto que se requiere que tenga flexibilidad, tal como una película y similar, debido a la considerablemente alta rigidez de la misma. Para mejorar la propiedad, se han hecho diversas propuestas para satisfacer la propiedad de barrera a gases y la flexibilidad mezclando en estado fundido una poliamida habitual excelente en flexibilidad, tal como nailon 6, nailon 666 y similares, con la poliamida que contiene un grupo m-xilileno; o formando una estructura de múltiples capas con ella (véase, por ejemplo, los documentos de patente 6 a 8).

Sin embargo, cuando la poliamida que contiene un grupo m-xilileno se mezcla con otro nailon, hay casos en los que la viscosidad en estado fundido aumenta muy por encima del valor que se espera de su media aritmética. Como medida para evitar el fenómeno, se ha propuesto que la diferencia en concentración entre el grupo carboxilo terminal y el grupo amino terminal en la composición de resina de poliamida tras el mezclado en estado fundido tenga una relación particular con la concentración del átomo de fósforo contenido en la composición de resina de poliamida tras el mezclado en estado fundido (véase, por ejemplo, el documento de patente 9). En este método, para impedir que la amidación continúe en el estado fundido, se ajusta el balance de los grupos terminales de la poliamida para hacer que uno de ellos sea excesivo, o se disminuye la cantidad del compuesto de fósforo que puede funcionar como catalizador de la amidación, por lo que se evita que se produzca el aumento en la viscosidad en estado fundido debido al aumento del peso molecular. Con la producción de una poliamida usada para un material de envasado y similares, sin embargo, no puede obtenerse un grado de polimerización suficiente a menos que la razón molar de la reacción entre el componente de diamina y el ácido dicarboxílico se haga próxima a 1 lo máximo posible. Por consiguiente, en este método, es prácticamente necesario disminuir la concentración del átomo de fósforo en la poliamida a un nivel bajo. En el caso en que la concentración del átomo de fósforo en el sistema de polimerización sea bajo, el tiempo de reacción de polimerización para proporcionar un peso molecular suficiente se prolonga y la poliamida resultante tiene un grado de amarilleamiento aumentado y contiene una gran cantidad de gel debido a la oxidación del polímero, por lo que los productos obtenidos mediante el método, tal como un material de envasado y similares, tienen poco valor comercial en consecuencia.

Los inventores han encontrado que la viscosidad en estado fundido del producto mezclado en estado fundido de la poliamida que contiene un grupo m-xilileno y otro nailon varía en algunos casos dependiendo de la historia de producción, de la condición de almacenamiento, del periodo de almacenamiento y similares, de la poliamida que contiene un grupo m-xilileno aunque las viscosidades en estado fundido, las concentraciones del átomo de fósforo, las concentraciones del grupo terminal y similares de los materiales de partida sean iguales. El problema, que no se da a conocer sólo en el documento de patente 9 sino también en cualquier documento, se resuelve necesariamente desde el punto de vista de la estabilidad del proceso de extrusión.

[Documento de patente 1] JP-A-10-147711

[Documento de patente 2] JP-A-2000-248176

[Documento de patente 3] JP-A-49-45960

[Documento de patente 4] JP-A-2005-194328

[Documento de patente 5] JP-A-2001-164109

[Documento de patente 6] JP-A-11-334006

[Documento de patente 7] JP-A-2000-211665

[Documento de patente 8] JP-A-2003-011307

[Documento de patente 9] JP-A-7-247422

[Documento no de patente 1] "Shiritai Shashutsu Seikei" (Aprendiendo sobre el moldeo por inyección), publicado por Japan Machinist Co., Ltd.

### Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas mencionados anteriormente y proporcionar una

composición de resina de poliamida que contenga una poliamida que contiene un grupo m-xilileno y, dependiendo de la necesidad, otra poliamida, y que tenga menos cantidad de gel, que sufra menos coloración y que pueda someterse de manera estable al proceso de moldeo durante un periodo de tiempo prolongado. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poliamida excelente en la productividad y procesabilidad de moldeo que sufra menos influencia en las condiciones de moldeo, tales como la conformación del husillo y similares, y que no genere burbujas no sólo en el moldeo por extrusión sino también en el moldeo por inyección. Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poliamida que tenga buena propiedad de barrera en condiciones de gran humedad y que no sufra blanqueo debido a cristalización inmediatamente tras el moldeo, proporcionando de ese modo un artículo moldeado excelente en transparencia.

Como resultado de serias investigaciones realizadas por los inventores, los inventores han encontrado que una composición de resina de poliamida que contiene una poliamida que contiene un grupo m-xilileno obtenida a través de policondensación en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo mezclada con una sal metálica de ácido graso y, dependiendo de la necesidad, otro aditivo no produce obstrucción de un filtro permitiendo el funcionamiento continuo durante un periodo de tiempo prolongado, proporciona un artículo moldeado con buen aspecto que sufre menos gelificación y coloración, es excelente en la productividad y procesabilidad del moldeo, y proporciona un artículo moldeado que es excelente en transparencia y propiedad de barrera a gases en condiciones de alta humedad. Además, los inventores han encontrado que una composición de resina de poliamida que contiene una poliamida que contiene un grupo xilileno obtenida a través de policondensación en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo mezclado con una sal metálica de ácido graso y, dependiendo de la necesidad, otro aditivo no muestra aumento anómalo de la viscosidad en estado fundido permitiendo el funcionamiento continuo estable durante un periodo de tiempo prolongado, y proporciona un artículo moldeado con buen aspecto que sufre menos gelificación y coloración. La presente invención se basa en estos hallazgos.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida que contiene un componente de resina que contiene una poliamida (X) obtenida a través de policondensación en estado fundido de un componente de diamina que contiene el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70% en moles o más de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal, y una sal metálica de ácido graso que tiene desde 10 hasta 50 átomos de carbono, y arbitrariamente contiene un aditivo (A) y/o un aditivo (B), siendo el aditivo (A) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de diamida obtenido a partir de un ácido graso que tiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono y una diamina que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, un compuesto de diéster obtenido a partir de un ácido graso que tiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono y un diol que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, y un tensioactivo, y siendo el aditivo (B) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido metálico, una sal metálica de acetato, un alcóxido metálico, una sal metálica de carbonato y un ácido graso.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene un componente de resina que contiene una poliamida (X), que se obtiene a través de policondensación de un componente de diamina que contiene el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70% en moles o más de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal, una sal metálica de ácido graso que tiene desde 10 hasta 50 átomos de carbono, y dependiendo de la necesidad, un aditivo (A) y/o un aditivo (B).

El componente de diamina que constituye la poliamida (X) contiene preferiblemente m-xililendiamina en una cantidad del 70% en moles o más, más preferiblemente el 75% en moles o más, adicionalmente de manera preferible el 80% en moles o más y particularmente de manera preferible el 90% en moles o más (incluyendo el 100% en moles). En el caso en que la cantidad de m-xililendiamina en el componente de diamina sea el 70% en moles o más, la poliamida resultante muestra excelente propiedad de barrera a gases. Ejemplos de una diamina distinta de m-xililendiamina incluyen una diamina alifática, tal como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecacetilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y similares; una diamina alicíclica, tal como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina, bis(aminometil)triclodecano y similares; una diamina que tiene un anillo aromático, tal como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina, p-xililendiamina, bis(aminometil)naftaleno y similares, pero no se limita a los mismos.

El componente de ácido dicarboxílico que constituye la poliamida (X) contiene preferiblemente un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal en una cantidad del 70% en moles o más, más preferiblemente el 75% en moles o más, adicionalmente de manera preferible el 80% en moles o más y particularmente de manera preferible el 90% en moles o más (incluyendo el 100% en moles). En el caso en que la cantidad del ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal sea del 70% en moles o más, puede evitarse la disminución de la propiedad de barrera a gases y la disminución excesiva de la cristalinidad. El ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal es preferiblemente al menos un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene desde 4 hasta 20 átomos de carbono seleccionado de ácido succínico, ácido

- 5 glutámico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico y similares, y se prefiere particularmente ácido adípico. Ejemplos del otro componente de ácido dicarboxílico incluyen un ácido dicarboxílico alicíclico, tal como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y similares, y ácido dicarboxílico aromático, tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido xililendicarboxílico, ácido naftalendicarboxílico y similares. En el caso en que el componente de ácido dicarboxílico contenga ácido isoftálico en una cantidad de desde el 1 hasta el 20% en moles, y más preferiblemente desde el 3 hasta el 10% en moles, además puede impedirse el blanqueo inmediatamente tras el moldeo.
- 10 Además del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico mencionados anteriormente, como componente que constituye la poliamida (X), puede usarse una lactama, tal como  $\epsilon$ -caprolactama, lauro lactama y similares, un ácido aminocarboxílico alifático, tal como ácido aminocaproico, ácido aminoundecanoico y similares, un ácido aminocarboxílico aromático, tal como ácido p-aminometilbenzoico y similares, y cal como componente de copolimerización en un intervalo tal que no afecte a las ventajas de la invención.
- 15 La poliamida (X) se produce mediante un método de policondensación en estado fundido (polimerización en estado fundido) en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo. Ejemplos del método de policondensación en estado fundido incluyen un método tal que una sal de nailon que contiene un componente de diamina y un componente de ácido dicarboxílico se calienta a presión en presencia de agua para polimerizar en un estado fundido mientras se elimina el agua añadida y el agua de condensación. También puede producirse mediante un método de policondensación añadiendo un componente de diamina directamente a un componente de ácido dicarboxílico en un estado fundido. En este caso, para mantener el sistema de reacción en un estado líquido homogéneo, el componente de diamina se añade de manera continua al componente de ácido dicarboxílico, durante lo cual se lleva a cabo la policondensación mientras se calienta el sistema de reacción para evitar que la temperatura del mismo llegue a ser inferior que los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida formadas.
- 20 Ejemplos del compuesto que contiene un átomo de fósforo incluyen ácido dimetilfosfínico, ácido fenilmetilfosfínico, ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio, hipofosfito de etilo, ácido fenilfosforoso, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, fenilfosfonato de etilo, ácido fenilfosfónico, ácido etilfosfónico, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, fenilfosfonato de dietilo, etilfosfonato de sodio, etilfosfonato de potasio, ácido fosforoso, hidrógeno fosfito de sodio, fosfito de sodio, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo, ácido pirofosforoso y similares, y entre ellos, se usan preferiblemente una sal metálica de hipofosfito, tal como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio y similares, debido al excelente efecto de prevención de coloración de la misma, prefiriéndose particularmente el hipofosfito de sodio. El compuesto que contiene un átomo de fósforo que puede usarse en la presente invención no se limita a estos compuestos.
- 30 La cantidad de adición del compuesto que contiene un átomo de fósforo es preferiblemente desde 50 hasta 400 ppm, más preferiblemente desde 60 hasta 350 ppm y adicionalmente de manera preferible desde 70 hasta 300 ppm, en lo que se refiere a la concentración del átomo de fósforo en la poliamida (X). En el caso en que la cantidad de adición esté en el intervalo, se evita que la poliamida se colorea durante polimerización, se impide la reacción de gelificación de la poliamida y puede evitarse que se forme un ojo de pez, que se considera atribuible al compuesto que contiene un átomo de fósforo, mejorando de ese modo el aspecto del artículo moldeado resultante.
- 40 La policondensación para producir la poliamida (X) se lleva a cabo en presencia de un compuesto de metal alcalino (C) además del compuesto que contiene un átomo de fósforo. Se hace necesariamente presente una cantidad suficiente del compuesto que contiene un átomo de fósforo para evitar la coloración de la poliamida durante la policondensación, que puede provocar gelificación de la poliamida en algunos casos, y por tanto, puede estar presente un compuesto de metal alcalino (C) para controlar la velocidad de la reacción de amidación. Como compuesto de metal alcalino (C), se prefiere un hidróxido de metal alcalino y un acetato de metal alcalino. Los ejemplos del compuesto de metal alcalino (C) incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio y similares, pero no se limitan a estos compuestos.
- 45 En el caso en que la policondensación para producir la poliamida (X) se lleve a cabo en presencia del compuesto de metal alcalino (C), la razón (número molar del compuesto de metal alcalino (C)) / (número molar del compuesto que contiene un átomo de fósforo) es preferiblemente desde 0,5 hasta 1, más preferiblemente desde 0,55 hasta 0,95 y adicionalmente de manera preferible desde 0,6 hasta 0,9. En el caso en que la razón esté en el intervalo, puede obtenerse un efecto moderado de impedir la aceleración de la reacción de amidación por el compuesto que contiene un átomo de fósforo, y por tanto, puede evitarse un fenómeno tal como que la reacción se impida excesivamente reduciendo la velocidad de la reacción de policondensación, por lo que se aumenta la historia térmica de la poliamida aumentando la gelificación de la poliamida.
- 50 La poliamida (X) obtenida a través de policondensación se extrae una vez y se da forma en gránulos, que se usan tras secado. Puede someterse a polimerización en fase sólida para aumentar adicionalmente el grado de polimerización. Como aparato de calentamiento para secar y para la polimerización en fase sólida, se usan
- 55
- 60
- 65

preferiblemente un aparato de calentamiento y secado continuo, un aparato de calentamiento de tipo tambor de rotación, tal como una secadora de tambor, una secadora cónica, una secadora giratoria y similares, y un aparato de calentamiento de conformación cónica que tiene paletas giratorias en su interior, que se denomina mezcladora Nauta, pero no se limitan a los mismos, y pueden usarse métodos y aparatos conocidos. En el caso en que se lleve a cabo polimerización en fase sólida de la poliamida, en particular, preferiblemente se usa un aparato de calentamiento discontinuo puesto que el sistema puede sellarse, por lo que la policondensación puede llevarse a cabo en un estado donde se evita el oxígeno que produce coloración.

La poliamida (X) obtenida a través del procedimiento mencionado anteriormente sufre menos coloración y gelificación, y en la presente invención, entre las poliamidas obtenidas a través del procedimiento mencionado anteriormente, se usa preferiblemente una que tiene un valor de  $b^*$  en la prueba de diferencia de color de la norma JIS K7105 de 3 o menos, particularmente de manera preferible 2 o menos y adicionalmente de manera preferible 1 o menos. La poliamida que tiene un valor de  $b^*$  que supera 3 no se prefiere puesto que proporciona un artículo moldeado obtenido a través de procesamiento posterior que tiene fuerte amarilleamiento, lo que deteriora el valor comercial de la misma.

Normalmente se usa una viscosidad relativa como índice del grado de polimerización de la poliamida (X). La viscosidad relativa de la poliamida (X) es preferiblemente desde 1,5 hasta 4,2, más preferiblemente desde 1,7 hasta 4,0 y adicionalmente de manera preferible desde 2,0 hasta 3,8. En el caso en que la poliamida (X) tenga una viscosidad relativa de 1,5 o más, la poliamida fundida tiene fluidez estable proporcionando un artículo moldeado excelente en aspecto. En el caso en que la poliamida (X) tenga una viscosidad relativa de 4,2 o menos, la poliamida tiene una viscosidad relativa adecuada para ejecutar el proceso de moldeo de manera estable. La viscosidad relativa a la que se hace referencia en el presente documento es una razón del tiempo de goteo (t) de una disolución de 1 g de la poliamida disuelta en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% medido con un viscosímetro Cannon-Fenske a 25°C con respecto al tiempo de goteo ( $t_0$ ) del propio ácido sulfúrico al 96% medido de la misma manera, y puede calcularse a partir de la siguiente expresión.

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0$$

El peso molecular promedio en número de la poliamida (X) es preferiblemente desde 6.000 hasta 50.000, y más preferiblemente desde 10.000 hasta 45.000. En el caso en que el peso molecular promedio en número esté en el intervalo, pueden obtenerse termorresistencia y procesabilidad de moldeo favorables.

La cantidad de calor de fusión de la poliamida (X) es preferiblemente desde 30 hasta 70 J/g. En el caso en que la cantidad de calor de fusión esté en el intervalo, la composición de resina de poliamida puede fundirse fácilmente en una prensa extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire con la fusión, y pueden obtenerse productividad y procesabilidad de moldeo favorables.

La temperatura de transición vítrea ( $T_{gm}$ ) de la poliamida (X) es preferiblemente desde 70 hasta 100°C. En el caso en que la temperatura de transición vítrea esté en el intervalo, la composición de resina de poliamida puede fundirse fácilmente en una prensa extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire con la fusión, por lo que pueden obtenerse productividad y procesabilidad de moldeo favorables.

El grado de cristalinidad de la poliamida (X) es preferiblemente desde el 10 hasta el 40%. En el caso en que el grado de cristalinidad esté en el intervalo, la composición de resina de poliamida puede fundirse fácilmente en una prensa extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire con la fusión, por lo que pueden obtenerse productividad y procesabilidad de moldeo favorables. En el caso en que el grado de cristalinidad sea demasiado bajo, el aire es propenso a quedar atrapado, y en el caso en que el grado de cristalinidad sea demasiado alto, se requiere un periodo de tiempo prolongado para la fusión, y puede deteriorarse la capacidad de moldeo en algunos casos. Además, puede impedirse el blanqueo inmediatamente tras el moldeo.

El tiempo de semicristalización de la poliamida (X) a 160°C es preferiblemente desde 10 hasta 1.600 s, más preferiblemente desde 15 hasta 1.000 s y adicionalmente de manera preferible desde 20 hasta 500 s. En el caso en que el tiempo de semicristalización esté en el intervalo, la composición de resina de poliamida puede fundirse fácilmente en una prensa extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire con la fusión, por lo que pueden obtenerse productividad y procesabilidad de moldeo favorables. Además, puede impedirse el blanqueo inmediatamente tras el moldeo.

El punto de fusión de la poliamida (X) es preferiblemente desde 200 hasta 265°C. En el caso en que el punto de fusión esté en el intervalo, la composición de resina de poliamida puede fundirse fácilmente en una prensa extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire con la fusión, por lo que pueden obtenerse productividad y procesabilidad de moldeo favorables.

El punto de fusión, la cantidad de calor de fusión y la temperatura de transición vítrea se midieron mediante el método de DSC (medición en calorímetro diferencial de barrido). Se usó el dispositivo DSC-50, producido por Shimadzu Corporation y se calentaron aproximadamente 5 mg de una muestra desde temperatura ambiente hasta

300°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C por minuto. Como gas atmosférico, se alimentó nitrógeno a 30 ml/min. Como temperatura de transición vítrea, se usó la denominada temperatura de punto medio (T<sub>gm</sub>). T<sub>gm</sub> es la temperatura de punto medio de dos puntos de corte de las líneas tangentes de las líneas de base del estado vítreo y el estado superenfriado (estado de caucho) y la línea tangente de la pendiente que muestra el estado de transición. El grado de cristalinidad se calculó usando la cantidad de calor de cristalización y la cantidad de calor de fusión obtenidas mediante el método de DSC. El tiempo de semicristalización se obtuvo mediante el método de intensidad de despolarización. La poliamida (X) se extruyó en estado fundido a partir de una prensa extrusora a través de una boquilla en T a desde 240 hasta 270°C. Se sujetó la lámina resultante que tiene un grosor de aproximadamente desde 100 hasta 200 μm con dos placas de vidrio y se fundió en un baño de aire a 280°C durante 3 minutos, y luego se colocó la lámina en un baño de aceite a 160°C y se midió para determinar la intensidad de luz transmitida de despolarización. Como aparato para ello, por ejemplo, puede usarse uno producido por Kotaki Manufacturing Co., Ltd. (aparato de medición de velocidad de cristalización de polímero, MK-701) y similares.

La poliamida (X) puede contener aditivos, tales como un agente deslustrador, un estabilizador resistente térmico, un estabilizador resistente a la intemperie, un agente absorbente de rayos ultravioleta, un agente de nucleación, un plastificante, un retardador de la llama, un agente antiestático, un agente de prevención de coloración, un agente de prevención de gelificación y similares, diversos compuestos orgánicos para sellar los extremos, arcilla, tal como silicato estratificado y similares, una nanocarga y similares, pero no se limitan a los descritos anteriormente, y pueden añadirse diversos materiales durante la polimerización y tras la polimerización.

Un artículo moldeado obtenido mediante el moldeo de la poliamida (X) como tal es excelente en aspecto sin coloración y gelificación, pero puede haber algunos casos en los que un filtro, que generalmente se proporciona en el aparato de moldeo para eliminar materias extrañas, se obstruye aumentando la presión de la resina, por lo que puede fluctuar la calidad del producto, y se detiene necesariamente el funcionamiento del aparato dentro de un corto periodo de tiempo deteriorando la eficacia de la producción. Esto se debe a que el compuesto que contiene un átomo de fósforo que permanezca en la poliamida (X) se desnaturaliza y se deposita a través de la historia térmica obstruyendo el filtro.

El componente de resina de la composición de resina de poliamida de la presente invención puede ser la poliamida (X) exclusivamente o puede contener una poliamida (Y) además la poliamida (X).

Como poliamida (Y), se usa una poliamida que no contiene una unidad de m-xililendiamina. Ejemplos de la misma incluyen una poliamida alifática, tal como nailon 6, nailon 66, nailon 666, nailon 46, nailon 610, nailon 612 y similares, una poliamida semiaromática, tal como nailon 6T, nailon 6I, nailon 6IT, nailon 9T, nailon 66I y similares, y un copolímero de los mismos, que puede seleccionarse dependiendo del fin. Como poliamida (Y), puede usarse una de las descritas anteriormente, y pueden usarse dos o más de ellas tras el mezclado dependiendo del fin. Por ejemplo, en el caso en que se demande flexibilidad, preferiblemente se mezclan nailon 6 y nailon 666. Para aumentar la velocidad de cristalización de la poliamida (X), preferiblemente se mezclan una poliamida cristalina, tal como nailon 6, nailon 66 y similares, y para disminuir la misma, preferiblemente se mezclan una poliamida no cristalina o apenas cristalina, tal como nailon 6IT y similares.

La poliamida (Y) se produce mediante el método de policondensación en estado fundido (polimerización en estado fundido). En la policondensación de la poliamida (Y), puede añadirse el compuesto que contiene un átomo de fósforo para aumentar la velocidad de la reacción de amidación. Además, para aumentar el grado de polimerización, puede someterse a polimerización en fase sólida de manera similar a la poliamida (X).

El grado de polimerización de la poliamida (Y) se selecciona preferiblemente con la viscosidad en estado fundido a la temperatura a la que se funde y se mezcla con la poliamida (X), como un índice. Con el mezclado de la poliamida (X) y la poliamida (Y), la morfología de las mismas forma una estructura de islas, en la que existe una tendencia de que un diámetro de partícula dispersa más pequeño de la parte de isla proporciona una composición que tiene características excelentes. Específicamente, con el mezclado de la poliamida (X) y la poliamida (Y), se prefiere que la viscosidad en estado fundido del componente en gran cantidad sea mayor que la viscosidad en estado fundido del componente en poca cantidad, y se prefiere más que la viscosidad en estado fundido del componente en gran cantidad sea 1,2 veces o más y adicionalmente de manera preferible 1,5 veces o más, la viscosidad en estado fundido del componente en poca cantidad.

La viscosidad en estado fundido de la composición de resina de poliamida a 270°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> es preferiblemente 1,20 veces o menos, más preferiblemente desde 1 hasta 1,20 veces y adicionalmente de manera preferible desde 1 hasta 1,15 veces, el valor promedio aritmético obtenido mediante la siguiente expresión (1):

$$MVA = MV1/(W1/100) + MV2/(W2/100) \quad (1)$$

(En la expresión, MVA representa el valor promedio aritmético de la viscosidad en estado fundido (Pa·s);



MV1 representa la viscosidad en estado fundido (Pa·s) de la poliamida (X) a 270°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>;

5 MV2 representa la viscosidad en estado fundido (Pa·s) de la poliamida (Y) a 270°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>;

W1 representa la razón en peso (% en peso) de la poliamida (X) en la composición de resina de poliamida; y

10 W2 representa la razón en peso (% en peso) de la poliamida (Y) en la composición de resina de poliamida.)

15 La poliamida (Y) puede contener aditivos, tales como un agente deslustrador, un estabilizador resistente térmico, un estabilizador resistente a la intemperie, un agente absorbente de rayos ultravioleta, un agente de nucleación, un plastificante, un retardador de la llama, un agente antiestático, un agente de prevención de coloración, un agente de prevención de gelificación y similares, diversos compuestos orgánicos para sellar los extremos, arcilla, tal como silicato estratificado y similares, una nanocarga y similares, pero no se limitan a los descritos anteriormente, y pueden añadirse diversos materiales durante la polimerización y tras la polimerización.

20 La razón de mezclado de la poliamida (X) y la poliamida (Y) es preferiblemente (poliamida (X))/(poliamida (Y)) de (desde el 1 hasta el 99) / (desde el 99 hasta el 1) (% en peso con 100% en peso en total), más preferiblemente (desde el 5 hasta el 95)/(desde el 95 hasta el 5) y adicionalmente de manera preferible (desde el 10 hasta el 90) / (desde el 90 hasta el 10). En el caso en que la razón esté en el intervalo, puede obtenerse suficientemente el efecto de modificación mezclando la poliamida (X) y la poliamida (Y).

25 En la presente invención, para mejorar la procesabilidad de moldeo y evitar la desnaturalización del compuesto que contiene un átomo de fósforo que se produce en el proceso de moldeo para evitar que la viscosidad en estado fundido aumente en gran medida, se añaden una sal metálica de ácido graso y, dependiendo de la necesidad, un aditivo (A) y/o un aditivo (B) a la poliamida (X) o una mezcla de la poliamida (X) y la poliamida (Y). En el caso en que la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) añadidos arbitrariamente estén presentes en la poliamida (X) fundida o mezcla de la poliamida (X) y la poliamida (Y), se mejora particularmente la procesabilidad de moldeo. En el caso en que la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) arbitrario estén presentes en la poliamida (X) fundida, puede impedirse particularmente la desnaturalización del compuesto que contiene un átomo de fósforo, que produce la obstrucción del filtro. En el caso en que la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) arbitrario estén presentes en la mezcla fundida de la poliamida (X) y la poliamida (Y), puede evitarse particularmente que la viscosidad en estado fundido aumente en gran medida.

35 El número de carbonos en el ácido graso que constituye la sal metálica de ácido graso es desde 10 hasta 50, y más preferiblemente de 18 a 34. El ácido graso puede contener una cadena lateral y un doble enlace, y es preferiblemente un ácido graso saturado lineal, tal como ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montánico (C28), ácido triacontanoico (C30) y similares. Los ejemplos del metal que constituye la sal con el ácido graso incluyen sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, estroncio, aluminio, zinc, cobalto y similares, y se prefieren sodio, potasio, litio, calcio, aluminio y zinc. La sal metálica de ácido graso puede ser una de las descritas anteriormente o puede usarse en combinación de dos o más de ellas. La sal metálica de ácido graso es excelente en manejabilidad en comparación con sales de acetato e hidróxidos, y entre ellas, se prefiere una sal metálica de estearato, particularmente estearato de calcio, puesto que es económica y tiene una función de lubricante que puede estabilizar adicionalmente el proceso de moldeo.

45 La cantidad de adición de la sal metálica de ácido graso es preferiblemente desde 50 hasta 5.000 ppm, más preferiblemente desde 100 hasta 3.000 ppm y adicionalmente de manera preferible desde 100 hasta 1.000 ppm, en la composición de resina de poliamida. En el caso en que la cantidad de adición esté en el intervalo, pueden obtenerse grandes efectos de prevención de arrastre de aire y prevención de blanqueo mejorando la productividad y procesabilidad de moldeo.

55 El aditivo (A) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de diamida, un compuesto de diéster y un tensioactivo.

60 El compuesto de diamida se obtiene a partir de un ácido graso que tiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono y una diamina que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono. En el caso en que el número de carbonos del ácido graso sea 8 o más, y el número de carbonos de la diamina de 2 o más, puede esperarse efecto de prevención de blanqueo. En el caso en que el número de carbonos del ácido graso sea 30 o menos, y el número de carbonos de la diamina sea 10 o menos, la composición de resina de poliamida logra dispersión homogénea favorable. El ácido graso puede tener una cadena lateral o un doble enlace, y es preferiblemente un ácido graso saturado lineal, tal como ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montánico (C28), ácido triacontanoico (C30) y similares. Los ejemplos de la diamina incluyen etilendiamina, butilendiamina, hexanodiamina, xililendiamina, bis(aminometil)ciclohexano y similares. Se prefieren un compuesto de diamida obtenido a partir de un ácido graso que tiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono y una diamina que contiene principalmente etilendiamina, y un compuesto de diamida obtenido a partir de un ácido graso que contiene principalmente ácido

montánico y una diamina que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono. Entre ellos, se prefiere particularmente etilen-bis-estearilamida.

El compuesto de diéster se obtiene a partir de un ácido graso que tiene desde 8 hasta 30 átomos de carbono y un diol que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono. En el caso en que el número de carbonos del ácido graso sea 8 o más, y el número de carbonos del diol sea 2 o más, puede esperarse efecto de prevención de blanqueo. En el caso en que el número de carbonos del ácido graso sea 30 o menos, y el número de carbonos del diol sea 10 o menos, la composición de resina de poliamida logra dispersión homogénea favorable. El ácido graso puede tener una cadena lateral o un doble enlace, y es preferiblemente un ácido graso saturado lineal, tal como ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montánico (C28), ácido triacontanoico (C30) y similares. Ejemplos del diol incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, xililenglicol, ciclohexanodimetanol y similares. Se prefiere particularmente un compuesto de diéster obtenido a partir de un ácido graso que contiene principalmente ácido montánico y un diol que contiene principalmente etilenglicol y 1,3-butanodiol.

El tensioactivo se selecciona de un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico y un tensioactivo catiónico. Ejemplos del tensioactivo no iónico incluyen un tensioactivo de polietilenglicol de tipo éster, tipo éter y tipo alquifenol, un tensioactivo de éster parcial de alcohol polihidroxilado de tipo éster de sorbitano, un tensioactivo éster-éter de tipo éster de polioxietilensorbitano, y similares, y no se limita a los mismos. En la presente invención, preferiblemente se usa monolaurato de polioxietilensorbitano, que es un tipo de un tensioactivo éster-éter de tipo éster de polioxietilensorbitano, puesto que tiene efecto de prevención de arrastre de aire y efecto de prevención de blanqueo particularmente excelentes. La viscosidad de turbulencia cinemática del tensioactivo no iónico es de manera preferible aproximadamente desde 200 hasta 1.000 mm<sup>2</sup>/s, y de manera más preferible aproximadamente desde 250 hasta 500 mm<sup>2</sup>/s, a 25°C. En el caso en que la viscosidad de turbulencia cinemática esté en el intervalo, se obtienen efecto prevención de arrastre de aire alta y dispersibilidad favorables mejorando la productividad y procesabilidad de moldeo.

El aditivo (A) puede usarse en exclusiva o en combinación de dos o más tipos del mismo. En el caso en que el compuesto de diamida y/o el compuesto de diéster se usan como aditivo (A), la cantidad de adición del mismo es preferiblemente desde 50 hasta 1.000 ppm, más preferiblemente desde 100 hasta 800 ppm y particularmente de manera preferible desde 200 hasta 500 ppm, en la composición de resina de poliamida. En el caso en que la cantidad de adición esté en el intervalo, se obtienen efecto de prevención de blanqueo y efecto de prevención de arrastre altos mejorando la productividad y procesabilidad de moldeo. En el caso en que el tensioactivo se use como el aditivo (A), la cantidad de adición del mismo es preferiblemente desde 50 hasta 500 ppm, y más preferiblemente desde 70 hasta 250 ppm, en la composición de resina de poliamida. En el caso en que la cantidad de adición esté en el intervalo, se obtienen efecto de prevención de blanqueo y efecto de prevención de arrastre altos mejorando la productividad y procesabilidad de moldeo. En el caso en que la sal metálica de ácido graso y el tensioactivo se usen en combinación, las cantidades de adición de los mismos son preferiblemente desde 100 hasta 1.000 ppm para la sal metálica de ácido graso y desde 50 hasta 200 ppm para el tensioactivo, y más preferiblemente desde 200 hasta 500 ppm para la sal metálica de ácido graso y desde 70 hasta 150 ppm para el tensioactivo, en la composición de resina de poliamida. Como aditivo (A), se prefiere el tensioactivo no iónico, se prefiere más el uso en combinación de la sal metálica de ácido graso, y se prefiere adicionalmente el uso en combinación de estearato de calcio y monolaurato de polioxietilensorbitano.

Ejemplos del aditivo (B) incluyen un hidróxido metálico, tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio y similares; una sal metálica de acetato, tal como acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio y similares; un alcóxido metálico, tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio, propóxido de sodio, butóxido de sodio, metóxido de potasio, metóxido de litio y similares; una sal de carbonato metálico, tal como carbonato de sodio y similares; un ácido graso; y similares, pero no se limitan a los mismos.

El aditivo (B) engloba los mismos compuestos que el compuesto de metal alcalino (C) que puede añadirse durante la reacción de policondensación para producir la poliamida (X), pero se considera que el compuesto de metal alcalino (C) se ioniza en el sistema de policondensación, y los aniones (tales como OH<sup>-</sup> y CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) formados a partir del compuesto de metal alcalino (C) en la etapa de deshidratación para ejecutar la reacción de policondensación se convierten en agua o ácido acético o se descargan junto con agua, por lo que el compuesto de metal alcalino (C) no está presente en la forma original. Por consiguiente, se espera que el compuesto de metal alcalino (C), que se añade al producir la poliamida (X), no pueda lograr la función de evitar que el compuesto que contiene un átomo de fósforo se desnaturalice con el moldeo. En la presente invención, un compuesto de metal alcalino que se añade durante la reacción de policondensación se denomina el compuesto de metal alcalino (C), que se distingue de un compuesto de metal alcalino que se añade como aditivo (B).

Las cantidades de adición de la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) arbitrario son preferiblemente cantidades tales que proporcionan una razón presentada por la expresión:

(en la expresión, M1 representa el número molar total de la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) en la composición de resina de poliamida, y M2 representa el número molar del compuesto que contiene un átomo de fósforo usado en la policondensación para producir la poliamida (X) en la composición de resina de poliamida) en un intervalo de desde 0,05 hasta 0,5, más preferiblemente desde 0,07 hasta 0,4 y adicionalmente de manera preferible desde 0,1 hasta 0,3. En el caso en que la razón sea 0,05 o más, puede evitarse que el compuesto que contiene un átomo de fósforo se desnaturalice evitando la obstrucción del filtro. En el caso en que la razón sea 0,5 o menos, puede evitarse que la poliamida (X) se descomponga y se coloree durante el moldeo. La cantidad de adición de la sal metálica de ácido graso se ha descrito anteriormente. En el caso en que la cantidad de adición esté en el intervalo, la composición de resina de poliamida puede procesarse de manera estable.

En el caso en que el componente de resina contenga la poliamida (X) y la poliamida (Y), las cantidades de adición de la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) sean preferiblemente cantidades tales que proporcionen una razón representada por la expresión:

$$M3/M4$$

(en la expresión, M3 representa el número molar total de la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) en la composición de resina de poliamida, y M4 representa el número molar total del compuesto que contiene un átomo de fósforo usado en la policondensación para producir la poliamida (X) y el compuesto que contiene un átomo de fósforo usado en la policondensación para producir la poliamida (Y) en la composición de resina de poliamida) en un intervalo de desde 0,05 hasta 0,5, más preferiblemente desde 0,07 hasta 0,4 y adicionalmente de manera preferible desde 0,1 hasta 0,3. En el caso en que la razón sea 0,05 o más, puede suprimirse el aumento de la viscosidad en estado fundido debido al compuesto que contiene un átomo de fósforo, y en el caso en que la razón sea 0,5 o menos, puede evitarse que la poliamida (X) y la poliamida (Y) se hidrolicen con la sal de ácido graso y el aditivo (B) o se coloreen con el moldeo. La cantidad de adición de la sal metálica de ácido graso se ha descrito anteriormente.

Tal como se ha descrito anteriormente, hay casos en los que se muestra una alta viscosidad en estado fundido que supera con mucho el promedio aritmético con el mezclado en estado fundido de la poliamida (X) y la poliamida (Y). Aunque el motivo por el que la viscosidad en estado fundido está muy aumentado no está claro, no se observa un fenómeno de este tipo en el caso en que la cantidad del compuesto que contiene un átomo de fósforo en la composición de resina de poliamida sea considerablemente pequeño y por tanto se espera que la reacción de intercambio de amida continúe entre la poliamida (X) y la poliamida (Y) a través del efecto catalítico de amidación del compuesto que contiene un átomo de fósforo, por lo que se produce una poliamida que tiene un alto peso molecular. La sal de ácido graso y el aditivo (B) también tienen la función de evitar el aumento de la viscosidad en estado fundido.

El compuesto que contiene un átomo de fósforo tiene la función de evitar que la poliamida (X) se oxide tal como se ha descrito anteriormente, y por ejemplo, cuando se usa la poliamida (X) que se ha almacenado durante un determinado periodo o la poliamida (X) que se ha expuesto al aire como componente de resina, el grado de aumento de la viscosidad en estado fundido a veces varía aunque la concentración del átomo de fósforo y la concentración del grupo terminal sean la misma. Se considera que esto se debe a que el compuesto que contiene un átomo de fósforo se hace reaccionar con oxígeno para perder el efecto catalítico a la reacción de amidación, y el efecto de acelerar la reacción de intercambio de amida con el mezclado con la poliamida (Y) se pierde gradualmente. Sin embargo, añadiendo la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) arbitrario en cantidades adecuadas, puede obtenerse una viscosidad en estado fundido que es próxima al promedio aritmético calculado a partir de las viscosidades en estado fundido de la poliamida (X) y la poliamida (Y) independientemente del estado de almacenamiento de la poliamida (X). La adición de la sal metálica de ácido graso y el aditivo (B) arbitrario disminuye el efecto de la cantidad del compuesto que contiene un átomo de fósforo contenido en la poliamida (X) y la poliamida (Y) y la concentración del grupo terminal de las poliamidas sobre la viscosidad en estado fundido, y por tanto la composición de resina de poliamida puede producirse seleccionando la poliamida (X) y la poliamida (Y) que tienen propiedades que corresponden al fin sin preocuparse de la concentración del grupo terminal de las poliamidas y la concentración del átomo de fósforo.

En la presente invención, el aditivo (A) y el aditivo (B) no están particularmente limitados en su conformación, y preferiblemente tienen un diámetro de partícula de 0,2 mm o menos, puesto que el polvo que tiene un diámetro de partícula más pequeño puede dispersarse fácilmente de manera uniforme en la composición de resina a través de mezclado en seco.

El componente de resina (la poliamida (X), o la poliamida (X) y la poliamida (Y)) pueden mezclarse con la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) arbitrario y/o el aditivo (B) arbitrario mediante un método conocido, y preferiblemente se realiza mezclado en seco puesto que es de bajo coste y no aplica historia térmica. En el caso en que el componente de resina sea una mezcla de la poliamida (X) y la poliamida (Y), preferiblemente se añade en el mezclado en estado fundido. Los ejemplos del método de mezclado en seco incluyen un método de colocar el componente de resina, la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) arbitrario y/o el aditivo (B) arbitrario en un tambor, que se hace girar para mezclarlos. Los ejemplos del mismo también incluyen un método de producción de

un lote maestro que contiene la poliamida (X), la poliamida (Y) y otras resinas termoplásticas amasadas con la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) arbitrario y/o el aditivo (B) arbitrario. El sustrato del lote maestro es preferiblemente una resina termoplástica que no cambia las propiedades de la composición de resina de poliamida en gran medida. La poliamida (X) o la poliamida (Y) se usa particularmente de manera preferible como sustrato. Sin embargo, en el caso en que la cantidad de mezclado del lote maestro no sea significativamente grande, el sustrato puede seleccionarse de diversas resinas termoplásticas sin limitación particular. Además, puede emplearse un método tal que para evitar la separación de la sal metálica de ácido graso, el aditivo (A) y el aditivo (B) del componente de resina, se une un líquido viscoso como agente de extensión al componente de resina, y luego se añaden los componentes y se mezclan. Los ejemplos del agente de extensión incluyen un tensioactivo pero no se limitan al mismo y pueden usarse productos conocidos.

La composición de resina de poliamida puede contener una o varios tipos de otras resinas, tales como una resina de poliéster, una resina de poliolefina, una resina de fenoxilo y similares, en un intervalo tal que no afecte a los objetos de la invención. Además, pueden añadirse una carga inorgánica fibrosa, tal como fibras de vidrio, fibras de carbono y similares; una carga inorgánica tabular, tal como escamas de vidrio, talco, caolín, mica, montmorillonita, arcilla organizada y similares; un agente de mejora de resistencia a impactos, tal como diversos tipos de elastómero y similares; un agente de nucleación de cristal; un lubricante, tal como un compuesto de amida de ácido graso, un compuesto de sal metálica de ácido graso, un compuesto de amida de ácido graso y similares; un antioxidante, tal como un compuesto de cobre, un compuesto de halógeno orgánico o inorgánico, un compuesto de fenol impedido, un compuesto de amina impedido, un compuesto de hidracina, un compuesto de azufre, un compuesto de fósforo y similares; un aditivo, tal como estabilizador térmico, un agente de prevención de coloración, un agente absorbente de rayos ultravioleta, por ejemplo, un compuesto de benzotriazol y similares, un agente de liberación, un plastificante, un colorante, un retardador de la llama y similares; y un aditivo, tal como un compuesto que contiene cobalto metálico, que es un compuesto con confiere capacidad de eliminación de oxígeno, un compuesto alcalino para evitar que la poliamida gelifique, y similares.

La composición de resina de poliamida de la presente invención puede aplicarse no sólo a diversos materiales de envasado, tales como una película, una lámina, una botella y similares, sino también a diversos materiales incluyendo un monofilamento, un material de moldeo y similares. Con la formación de un material de envasado, pueden usarse otras resinas termoplásticas, una lámina metálica, un cartón y similares en combinación. La composición de resina de poliamida de la presente invención puede mezclarse en estado fundido con otras resinas termoplásticas dependiendo de la necesidad.

La composición de resina de poliamida de la presente invención preferiblemente tiene una velocidad de transmisión de oxígeno (VTO) de 0,2 cc·mm/ (m<sup>2</sup>·día·atm) o menos, más preferiblemente 0,15 cc·mm/ (m<sup>2</sup>·día·atm) o menos, adicionalmente de manera preferible 0,10 cc·mm/ (m<sup>2</sup>·día·atm) o menos y particularmente de manera preferible 0,08 cc·mm/(m<sup>2</sup>·día·atm) o menos, en lo que se refiere a un valor promedio en condiciones de una temperatura de 23°C y una humedad relativa (HR) de 60%. Una botella que tiene una capa de barrera que muestra tal capacidad de VTO tiene una propiedad de barrera a gases favorable, que prolonga el periodo de caducidad del contenido almacenado.

Por consiguiente, una capa de barrera de una estructura de múltiples capas se forma preferiblemente con la composición de resina de poliamida de la presente invención puesto que es buena en la propiedad de barrera a gases, productividad, procesabilidad de moldeo y transparencia. Ejemplos de la estructura de múltiples capas incluyen una película de múltiples capas, una lámina de múltiples capas, una botella de múltiples capas, una botella fabricada por soplado de múltiples capas y similares.

La estructura de múltiples capas no está limitada particularmente en el método de producción, y pueden usarse técnicas conocidas. Por ejemplo, se forma una película mediante un método de coextrusión y luego se conforma dando lugar a diversos recipientes. Los ejemplos del método de coextrusión incluyen métodos conocidos, tales como un método de boquilla en T, un método de inflado y similares. Puede producirse una preforma de múltiples capas mediante moldeo por inyección, y luego conformarse dando lugar a una botella de múltiples capas mediante moldeo por soplado. En el caso en que la composición de resina de poliamida de la presente invención se use como una capa de barrera, en particular, se obtienen efecto de prevención de blanqueo y efecto de prevención de arrastre de burbujas altos con la producción de la preforma de múltiples capas, mejorando de ese modo favorablemente la productividad y la transparencia.

En la producción de la estructura de múltiples capas usando la composición de resina de poliamida de la presente invención como capa de barrera, puede usarse un husillo conocido, tal como los de nailon o poliolefina, los de tipo de compresión lenta y de tipo de compresión rápida, los de tipo de filete único y tipo de filete doble, y similares, y puede realizarse el moldeo de manera favorable sin burbujas arrastradas con un husillo de este tipo que se dice que no es adecuado para extruir MXD6.

La temperatura del cilindro, a la que se moldea por extrusión o se moldea por inyección la composición de resina de poliamida de la presente invención dando lugar a una capa de barrera, es preferiblemente desde 200 hasta 300°C, y más preferiblemente desde 210 hasta 290°C. El número de giros del husillo es preferiblemente desde 5 hasta 400 rpm, y más preferiblemente desde 10 hasta 250 rpm. La contrapresión en la medición para el moldeo por inyección

es preferiblemente desde 0 hasta 1.000 psi, y más preferiblemente desde 25 hasta 500 psi.

5 La estructura de múltiples capas de la presente invención puede aplicarse a un recipiente de bolsa, tal como una bolsa sellada en cuatro bordes, una bolsa plegable, una bolsa de fondo plano y similares, diversos materiales de envasado, tales como un material de tapa para un recipiente y similares, una botella, y similares. Puede producirse una película estirada con la película de múltiples capas como material de partida y conformarse dando lugar a un recipiente. La película no estirada de múltiples capas puede someterse a moldeado térmico dando lugar a un recipiente en forma de taza. Puede producirse una estructura de múltiples capas mediante laminación con papel. La estructura de múltiples capas de la presente invención puede alojar y almacenar diversos productos. Por ejemplo, 10 puede alojar diversos productos, tales como una bebida líquida, un condimento, un alimento en forma de pasta, un alimento en forma líquida, fideos, un producto de arroz procesado, un producto lácteo, un agente químico en forma sólida o forma líquida, un agente farmacéutico en forma líquida o forma de pasta, un material cosmético, un producto para el cuidado del cabello, un producto para el cuidado de la piel, una pieza electrónica, y similares.

15 En particular, la estructura de múltiples capas de la presente invención es adecuada para un material de un recipiente de envasado que aloja un producto que tiene una alta actividad de agua, un recipiente de envasado expuesto a alta humedad y un recipiente de envasado sometido a esterilización térmica, tal como retorta, ebullición, y similares.

20 La estructura de múltiples capas de la presente invención tiene una capa (capa (2)) distinta de la capa de barrera (capa (1)). El material para constituir la capa (2) no está limitado particularmente, y ejemplos del mismo incluyen poliéster, poliolefina, poliamida, poliestireno, papel y similares.

25 La capa (2) es preferiblemente una capa constituida principalmente con poliéster. El poliéster es preferiblemente una resina de poliéster termoplástica obtenida a través de la reacción de polimerización de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico en una cantidad del 80% en moles o más, y preferiblemente el 90% en moles o más, y un componente de diol que contiene etilenglicol en una cantidad del 80% en moles o más, y preferiblemente el 90% en moles o más (que se denomina a continuación en el presente documento poliéster (F)).

30 Como poliéster (F), se usa preferiblemente poli(tereftalato de etileno). Se prefiere el poli(tereftalato de etileno) puesto que muestra características excelentes en transparencia, fuerza mecánica, propiedad de moldeo por inyección, propiedad de moldeo por soplado con estiramiento y similares.

35 Como el otro componente de ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico en el poliéster (F), puede usarse ácido isoftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico, ácido naftalen-1,4 ó 2,6-dicarboxílico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido decano-1,10-dicarboxílico y ácido hexahidrotereftálico. Como el otro componente de diol distinto de etilenglicol, puede usarse propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxietoxifenil)propano y similares. Además, puede usarse un oxiácido, tal como ácido p-oxibenzoico y similares, como monómero de material de partida del poliéster (F).

40 La viscosidad intrínseca del poliéster (F) es desde 0,55 hasta 1,30, preferiblemente desde 0,65 hasta 1,20 y particularmente de manera preferible desde 0,7 hasta 1,0 (disolvente: disolvente mixto fenol/tetracloroetano = 6/4, temperatura de medición: 30°C). En el caso en que la viscosidad intrínseca sea 0,55 o más, puede obtenerse una preforma de múltiples capas en un estado amorfo transparente, y una botella de múltiples capas obtenida tiene una fuerza mecánica satisfactoria. En el caso en que la viscosidad intrínseca sea 1,30 o menos, puede moldearse fácilmente una botella con fluidez sin perder fluidez con el moldeo.

45 El poliéster (F) puede contener otras resinas termoplásticas y diversos aditivos en intervalos tales que no afecten a las ventajas de la invención. Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen una resina de poliéster termoplástica, tal como 2,6-naftalendicarboxilato de polietileno y similares, una resina de poliolefina, policarbonato, poliácridonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poliestireno y similares. Los ejemplos del aditivo incluyen un agente absorbente de rayos ultravioleta, un agente absorbente de oxígeno, un colorante, un agente absorbente de rayos infrarrojos que acelera el calentamiento de la preforma para acortar el tiempo de ciclo en el moldeo (aditivo de recalentamiento) y similares.

50 En la capa (2) se usa preferiblemente un compuesto de poliamida y se usa particularmente de manera preferible una poliamida alifática puesto que proporciona buenas propiedades mecánicas sin afectar al aspecto de la película. Como resina de poliamida alifática, pueden usarse copolímeros, tales como nailon 6, nailon 66, nailon 46, nailon 610, nailon 612, nailon 11, nailon 12, nailon 666 y similares, en exclusiva o en combinación de varios tipos de los mismos. Entre ellos, se usan preferiblemente nailon 6, nailon 66 y nailon 666 puesto que muestran un alto efecto de mejora de las propiedades mecánicas de la película. La capa (2) es preferiblemente una capa que está constituida principalmente por una poliamida alifática.

55 En la capa (2), por ejemplo, se usan preferiblemente diversos tipos de materiales de poliolefina puesto que pueden mejorarse las propiedades mecánicas de la estructura de múltiples capas, tal como un material de polietileno, tal como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad y similares, un material de polipropileno, tal como un homopolímero de propileno, un copolímero de bloque de propileno-etileno, un

copolímero al azar de propileno-etileno y similares, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un copolímero de propileno- $\alpha$ -olefina, polibuteno, polipenteno, una resina ionomérica y similares. La capa (2) es preferiblemente una capa que está constituida principalmente por un material de poliolefina.

5 La capa (2) puede contener, para mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas, un material de mejora de resistencia a impactos, tal como diversos tipos de elastómero y similares, y puede contener aditivos, por ejemplo, un agente de nucleación de cristal, un lubricante, tal como un compuesto de amida de ácido graso, un compuesto de sal metálica de ácido graso, un compuesto de amida de ácido graso y similares, un antioxidante, tal como un compuesto de cobre, un compuesto de halógeno orgánico o inorgánico, un compuesto de fenol impedido, un compuesto de amina impedida, un compuesto de hidrazina, un compuesto de azufre, un compuesto de fósforo, por ejemplo, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio y similares, un estabilizador térmico, un agente de prevención de coloración, un agente absorbente de rayos ultravioleta, por ejemplo, un compuesto de benzotriazol y similares, un agente de liberación, un plastificante, un colorante, un retardador de la llama y similares, y puede contener un pigmento inorgánico, tal como óxido de titanio y similares, y un pigmento orgánico, tal como un colorante y similares.

La estructura de múltiples capas de la presente invención puede tener una capa de resina adhesiva que contiene una resina de poliolefina modificada o similar laminada entre las capas dependiendo de la necesidad.

20 La estructura de múltiples capas de la presente invención puede tener una capa tal laminada en la misma que funciona como sellante para usarse como material de envasado, tal como una bolsita, una tapa y similares. Una resina termoplástica que puede usarse como sellante no está limitada particularmente siempre que muestre la función de sellante, y ejemplos de la misma incluyen diversos tipos de poliolefina, por ejemplo, un material de polietileno, tal como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad y similares, un material de polipropileno, tal como un homopolímero de propileno, un copolímero de bloque de propileno-etileno, un copolímero al azar de propileno-etileno y similares, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un copolímero de propileno- $\alpha$ -olefina, polibuteno, polipenteno, una resina ionomérica y similares, poliestireno, una resina de poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) y similares, una resina termoplástica que tiene propiedad de fácil exfoliación, y similares. La capa sellante puede ser una única capa que contiene las resinas mencionadas anteriormente o puede tener una estructura de múltiples capas que tiene dos o más capas. En el caso de la estructura de múltiples capas, puede laminarse una capa de resina adhesiva que contiene una resina de poliolefina modificada o similar entre las capas de resina dependiendo de la necesidad.

La capa sellante puede contener un material de mejora de resistencia a impactos, tal como diversos tipos de elastómeros y similares, y puede contener aditivos, por ejemplo, un agente de nucleación de cristal, un lubricante, tal como un compuesto de amida de ácido graso, un compuesto de sal metálica de ácido graso, un compuesto de amida de ácido graso y similares, un antioxidante, tal como un compuesto de cobre, un compuesto de halógeno orgánico o inorgánico, un compuesto de fenol impedido, un compuesto de amina impedida, un compuesto de hidrazina, un compuesto de azufre, un compuesto de fósforo, por ejemplo, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio y similares, un estabilizador térmico, un agente de prevención de coloración, un agente absorbente de rayos ultravioleta, por ejemplo, un compuesto de benzotriazol y similares, un agente de liberación, un plastificante, un colorante, un retardador de la llama y similares, y puede contener un pigmento inorgánico, tal como óxido de titanio y similares, y un pigmento orgánico, tal como un colorante y similares, en un intervalo tal que no afecte a la función como sellante.

Para mejorar la propiedad mecánica o potenciar el valor comercial, la estructura de múltiples capas de la presente invención puede tener una película estirada o no estirada que contiene poliéster, poliamida, polipropileno o similares, laminada en la misma mediante laminación por extrusión, laminación en seco o similar.

En el caso en que la composición de resina de poliamida de la presente invención se use como capa de barrera de una botella de múltiples capas, puede suprimirse el crecimiento de esferulita en la capa de barrera para mejorar favorablemente la resistencia a la deslaminación de la botella de múltiples capas. La botella de múltiples capas puede obtenerse sometiendo una preforma de múltiples capas, que se obtiene, por ejemplo, con una máquina de moldeo por inyección que tiene dos cilindros de inyección, inyectando el material de formación de la capa (2) y la composición de resina de poliamida desde los cilindros de inyección sobre el lado de piel y el lado de núcleo, respectivamente, a través de una guía de deslizamiento caliente de boquilla al interior de una cavidad de boquilla, a moldeo por soplado con estiramiento biaxial según un método conocido.

En general, se moldea por soplado una preforma de múltiples capas mediante un método conocido incluyendo un denominado método de parición en frío, un método de parición en caliente y similares. Los ejemplos del método incluyen un método, en que tras calentar una superficie de una preforma de múltiples capas hasta de 80 a 120°C, la preforma se estira en la dirección axial con una medida mecánica, tal como inserción de varilla de núcleo y similares, y luego se estira en la dirección transversal soplando aire a alta presión generalmente desde 2 hasta 4 MPa para

lograr moldeo por soplado, un método en el que se cristaliza una parte de cuello de una preforma de múltiples capas, y tras calentar la superficie de la preforma hasta de 80 de 120°C, la preforma se moldea por soplado en un molde a de 90 a 150°C, y similares.

5 En la presente invención, la temperatura de calentamiento de la preforma es preferiblemente desde 90 hasta 110°C, y más preferiblemente desde 95 hasta 108°C. En el caso en que la temperatura esté en el intervalo, la preforma de múltiples capas puede moldearse favorablemente dando lugar a una botella. La temperatura de superficie puede medirse con un termómetro de radiación infrarroja a una emisividad general de 0,95.

10 El peso de la preforma de múltiples capas es preferiblemente desde 15 hasta 50 g. Preferiblemente es desde 18 hasta 30 g para la preforma para una botella de aproximadamente 500 ml, y es preferiblemente desde 15 hasta 25 g para la preforma para una botella de aproximadamente 350 ml. En el caso en que el peso esté en el intervalo, la preforma de múltiples capas puede moldearse favorablemente dando lugar a una botella con buena propiedad de barrera a gases.

15 En la presente invención, la botella de múltiples capas tiene preferiblemente una estructura de tres capas que incluye capa (2)/capa (1)/capa (2) o una estructura de cinco capas que incluye capa (2)/capa (1)/capa (2)/capa (1)/capa (2) debido a la excelente propiedad de barrera y moldeabilidad.

20 Una botella de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas puede obtenerse sometiendo una preforma de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas a moldeo por soplado con estiramiento biaxial según un método conocido. El tiempo de enfriamiento para formar la preforma de múltiples capas es preferiblemente de 2 segundos o más, y más preferiblemente de 3 segundos o más. La temperatura del agua de enfriamiento es preferiblemente de 15°C o menos. La preforma de  
25 múltiples capas que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas no está limitada particularmente en el método de producción de la misma, y puede aplicarse un método conocido. Por ejemplo, el material de formación de la capa (2) que constituye la capa más interior y la capa más exterior se inyecta desde el cilindro de inyección sobre el lado de piel, y la composición de resina de poliamida que constituye la capa de barrera (capa (1)) se inyecta desde el cilindro de inyección sobre el lado de núcleo, en el que se inyecta en primer lugar el  
30 material de formación de la capa (2), luego se inyectan simultáneamente la composición de resina de poliamida y el material de formación de la capa (2) y luego se inyecta el material de formación de la capa (2) en una cantidad necesaria para llenar la cavidad de molde, por lo que puede producirse la preforma de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas (capa (2)/capa (1)/capa (2)).

35 El material de formación de la capa (2) que constituye la capa más interior y la capa más exterior se inyecta desde el cilindro de inyección sobre el lado de piel, y la composición de resina de poliamida que constituye la capa de barrera se inyecta desde el cilindro de inyección sobre el lado de núcleo, en el que se inyecta en primer lugar el material de formación de la capa (2), luego se inyecta exclusivamente la composición de resina de poliamida y luego se inyecta finalmente el material de formación de la capa (2) para llenar la cavidad de molde, por lo que puede producirse la  
40 preforma de múltiples capas que tiene una estructura de cinco capas (capa (2)/capa (1)/capa (2)/capa (1)/capa (2)). El método para producir la preforma de múltiples capas no se limita a los métodos mencionados anteriormente.

45 En la botella de múltiples capas, el grosor de la capa (2) es preferiblemente desde 0,01 hasta 1,0 mm, y el grosor de la capa de barrera (capa (1)) es preferiblemente desde 0,005 hasta 0.2 mm (desde 5 hasta 200 μm). El grosor de la botella de múltiples capas puede no ser constante a lo largo de toda la botella, y generalmente está en un intervalo de desde 0,2 hasta 1,0 mm.

50 El peso de la capa de barrera en la botella de múltiples capas es preferiblemente desde el 1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 15% en peso y particularmente de manera preferible desde el 3 hasta el 10% en peso, basado en el peso total de la botella de múltiples capas. En el caso en que el peso de la capa de barrera esté en el intervalo, puede obtenerse una botella de múltiples capas que tiene propiedad de barrera a gases favorable, y la preforma de múltiples capas como precursor puede moldearse fácilmente dando lugar a la botella de múltiples capas.

55 La parte de fondo de la botella de múltiples capas tiene preferiblemente una conformación petaloide o una conformación de botella de champán.

60 En la botella de múltiples capas obtenida sometiendo la preforma de múltiples capas a moldeo por soplado con estiramiento biaxial, la capacidad de barrera a gases puede mostrarse con la capa de barrera que está presente al menos en la parte de cuerpo de la botella de múltiples capas, pero puede obtenerse una propiedad de barrera a gases superior extendiendo la capa de barrera a las proximidades del extremo del cuello de la botella de múltiples capas. La razón de estirado en el moldeo de la preforma dando lugar a la botella es en general aproximadamente desde 9 hasta 13 veces.

65 En la presente invención, la botella de múltiples capas puede termofijarse (fijación por calor) en la boquilla de moldeo por soplado. La termofijación puede realizarse según condiciones conocidas, y por ejemplo, la parte de

cuello de la preforma de múltiples capas se cristaliza mediante calentamiento por infrarrojos, y la termofijación puede realizarse a una temperatura del molde de preferiblemente desde 130 hasta 180°C, y más preferiblemente desde 145 hasta 165°C, durante un periodo de preferiblemente desde 1 hasta 20 segundos, y más preferiblemente desde 3 hasta 10 segundos.

5

### Ejemplo

La presente invención se describirá en más detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos a continuación, pero la presente invención no se limita a los ejemplos. Las mediciones en los ejemplos se realizaron de las siguientes formas.

10

#### (1) Viscosidad relativa de poliamida

Se pesó con precisión 1 g de una poliamida y se disolvió en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% a de 20 a 30°C con agitación. Tras disolverse completamente, se colocaron rápidamente 5 ml de la disolución en un viscosímetro Cannon-Fenske, y tras colocarlos en una cámara de termostato a 25°C durante 10 minutos, se midió el tiempo de goteo (t). Se midió el propio ácido sulfúrico al 96% para el tiempo de goteo (t<sub>0</sub>) de la misma forma. Se calculó la viscosidad relativa desde t y t<sub>0</sub> según la siguiente ecuación.

15

20 Viscosidad relativa =  $t/t_0$

#### (2) Valor de b\* de gránulos de poliamida

Se midió el valor de b\* mediante un método de reflexión según la norma JIS K7105. Un valor de b\* mayor significa amarilleamiento superior. Como aparato de medición del valor de b\* se usó un aparato de medición de diferencia de color (sistema de medición de color modelo Z-Σ80), producido por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

25

#### (3) Propiedad de barrera a gases

Se midió una película para determinar la velocidad de transmisión de oxígeno y el coeficiente de transmisión de oxígeno según la norma ASTM D3985 bajo una atmósfera de 23°C y 80% de HR. Se realizó la medición con un dispositivo OX-TRAN 2/16, producido por Modern Controls, Inc. Un valor menor significa mejor propiedad de barrera a gases. Se midió una botella para determinar la velocidad de transmisión de oxígeno según la norma ASTM D3985 bajo una atmósfera de 100% de HR dentro de la botella y 50% fuera de la botella. Se realizó la medición con un dispositivo OX-TRAN 2/16, producido por Modern Controls, Inc. Un valor menor significa mejor propiedad de barrera a gases.

35

#### (4) Productividad y procesabilidad de moldeo

Se produjo una preforma de múltiples capas o una película de múltiples capas con la composición de resina como una capa de barrera, y se midió el número de burbujas formadas en la capa de barrera para evaluar la productividad y la procesabilidad de moldeo.

40

#### (5) Transparencia

Se midió la capa de barrera extraída de la preforma de múltiples capas para determinar la turbidez según las normas JIS K7105 y ASTM D1003 con un aparato de medición del valor de turbidez (modelo COH-300A), producido por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

45

#### (6) Viscosidad en estado fundido de la poliamida

Se midió la viscosidad en estado fundido con un dispositivo con Capilograph 1-D, producido por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd. ajustando un capilar que tiene un diámetro o 1 mm y una longitud de 10 mm en condiciones de 260°C y un tiempo de retención en estado fundido de desde 5 hasta 15 minutos.

55

#### Ejemplo 1

##### Polimerización en estado fundido de la poliamida

Se colocaron 15.000 g (102,6 mol) de ácido adípico pesado con precisión, 5,174 g (0,0488 mol) de hipofosfito de sodio y 2,803 g (0,0342 mol) de acetato de sodio en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interior de 50 l equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición, un tubo de introducción de nitrógeno y una boquilla de filamentos, y tras reemplazarse suficientemente con nitrógeno, se calentó el contenido hasta 170°C con agitación del sistema bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno. Se añadieron al mismo gota a gota con agitación 13.974 g (102,6 mol) de m-xililendiamina y se aumentó de manera continua la temperatura del sistema mientras se eliminaba el agua de condensación generada fuera del

65



sistema. Tras completar la adición gota a gota de m-xililendiamina, se fijó la temperatura interior a 260°C y se continuó la reacción durante 40 minutos. Después, se presurizó el sistema con nitrógeno y se extrajo el polímero a través de la boquilla de filamentos y se dio forma en gránulos, para proporcionar aproximadamente 24 kg de una poliamida.

5

Polimerización en fase sólida de la poliamida

Posteriormente, se cargó la poliamida en una secadora de tambor que tenía una camisa equipada con un tubo de introducción de nitrógeno, una conducción de vacío, una bomba de vacío y un termopar para medir la temperatura interior, y tras reemplazar suficientemente el interior de la secadora de tambor con nitrógeno que tenía una pureza del 99% en volumen o más mientras giraba a una velocidad constante, se calentó la secadora de tambor bajo la misma corriente de nitrógeno para calentar los gránulos hasta una temperatura de 150°C a lo largo de aproximadamente 150 minutos. Se redujo la presión en el sistema, a la que la temperatura de los gránulos alcanzó 150°C, hasta 1 torr o menos. Se aumentó adicionalmente la temperatura para calentar los gránulos hasta una temperatura de 200°C a lo largo de aproximadamente 70 minutos y se mantuvo a 200°C durante 30 minutos. Entonces se introdujo en el sistema nitrógeno que tenía una pureza del 99% en volumen o más y se enfrió la secadora de tambor manteniéndose la rotación para proporcionar una poliamida 1 que tenía una viscosidad relativa de 2,6. La poliamida resultante 1 tenía un valor de  $b^*$  de 1,1.

20 Preparación de la composición de resina de poliamida

Entonces se añadieron 3,9 g (0,0065 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 1 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 1.

25 Producción de la película

Se extruyó la composición de resina de poliamida 1 a una velocidad de descarga de 3 kg/h dando lugar a una forma de película mediante el uso de una prensa extrusora uniaxial de 25 mm de diámetro, una prensa extrusora de película que tenía un cabezal equipado con un filtro de 600 de malla y una boquilla en T, un rodillo de enfriamiento un detector de ojo de pez (modelo GX70W), producido por Mamiya-OP Co., Ltd. y un dispositivo enrollador equipado con un dispositivo de bobinado y similares, y se controló la velocidad de bobinado para formar una película que tenía una anchura de 15 cm y un grosor de 50  $\mu$ . Se alimentó la película entre la cámara y la fuente de luz del detector de ojo de pez, y mientras se bobinada con el aparato enrollador, se contó el número de ojos de pez (que tenían un diámetro equivalente a círculo de 20  $\mu$  o más) en la película que tenía una anchura de 10 cm y una longitud de 50 m en el momento tras transcurrir 1 hora desde el comienzo de la extrusión, por lo que se calculó el número de ojos de pez por 1 m<sup>2</sup>. Se continuó la operación de extrusión tras contar los ojos de pez y se observó la presión de resina en el cabezal de la prensa extrusora para confirmar la aparición de cambio de la misma. Se observó visualmente el estado de coloración de la película resultante. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

40 Ejemplo 2

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de hipofosfito de sodio fue 12,953 g (0,1220 mol) y la cantidad de acetato de sodio fue 7,008 g (0,0854 mol) para proporcionar una poliamida 2 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de  $b^*$  de -2,0. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200°C fue de 20 minutos. Entonces se añadieron 7,6 g (0,0126 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 2 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 2, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

50

Ejemplo 3

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de hipofosfito de sodio fue 17,247 g (0,1627 mol) y la cantidad de acetato de sodio fue 9,344 g (0,1139 mol), para proporcionar una poliamida 3 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de  $b^*$  de -3,7. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200°C fue de 20 minutos. Entonces se añadieron 11,8 g (0,0194 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 3 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 3, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

60

Ejemplo 4

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de hipofosfito de sodio fue 25,871 g (0,2441 mol) y la cantidad de acetato de sodio fue 14,016 g (0,1709 mol), para proporcionar una poliamida 4 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un

65

valor de  $b^*$  de -4,5. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200°C fue de 20 minutos. Entonces se añadieron 18,8 g (0,0310 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 4 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 4, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

#### Ejemplo 5

Se obtuvo una composición de resina de poliamida 5 de la misma forma que en el ejemplo 2, excepto en que se añadieron 3,5 g (0,0058 mol) de estearato de calcio a 20 kg de una poliamida (poliamida 5) obtenida a través de polimerización en estado fundido y polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 2, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

#### Ejemplo 6

Se obtuvo una composición de resina de poliamida 6 de la misma forma que en el ejemplo 2, excepto en que se añadieron 17,1 g (0,0281 mol) de estearato de calcio a 20 kg de una poliamida (poliamida 6) obtenida a través de polimerización en estado fundido y polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 2, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

#### Ejemplo 7

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 3, excepto en que la cantidad de acetato de sodio fue 8,009 g (0,0976 mol), para proporcionar una poliamida 7 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de  $b^*$  de -3,8. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200°C fue de 18 minutos. Entonces se obtuvo una composición de resina de poliamida 7 de la misma forma que en el ejemplo 3, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

#### Ejemplo 8

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 3, excepto en que la cantidad de acetato de sodio fue 12,014 g (0,1465 mol), para proporcionar una poliamida 8 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de  $b^*$  de -3,6. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200°C fue de 27 minutos.

Entonces se obtuvo una composición de resina de poliamida 8 de la misma forma que en el ejemplo 3, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

#### Ejemplo 9

Se colocaron 14.250 g (97,5 mol) de ácido adípico pesado con precisión, 850 g (5,1 mol) de ácido isoftálico, 8,624 g (0,0814 mol) de hipofosfito de sodio y 4,004 g (0,0488 mol) de acetato de sodio en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interior de 50 l equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición, un tubo de introducción de nitrógeno y una boquilla de filamentos, y tras reemplazarse suficientemente con nitrógeno, se calentó el contenido hasta 170°C con agitación del sistema bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno. Se añadieron al mismo gota a gota con agitación 13.974 g (102,6 mol) de m-xililendiamina y se aumentó de manera continua la temperatura del sistema mientras se eliminaba el agua de condensación generada fuera del sistema. Tras completar la adición gota a gota de m-xililendiamina, se fijó la temperatura interior a 260°C y se continuó la reacción durante 40 minutos. Después, se presurizó el sistema con nitrógeno y se extrajo el polímero a través de la boquilla de filamentos y se dio forma en gránulos, para proporcionar aproximadamente 24 kg de una poliamida. Posteriormente, se cargó la poliamida en una secadora de tambor que tenía una camisa equipada con un tubo de introducción de nitrógeno, una conducción de vacío, una bomba de vacío y un termopar para medir la temperatura interior, y tras reemplazar suficientemente el interior de la secadora de tambor con nitrógeno que tenía una pureza del 99% en volumen o más mientras giraba a una velocidad constante, se calentó la secadora de tambor bajo la misma corriente de nitrógeno para calentar los gránulos hasta una temperatura de 150°C a lo largo de aproximadamente 150 minutos. Se redujo la presión en el sistema, a la que la temperatura de los gránulos alcanzó 150°C, hasta 1 torr o menos. Se aumentó adicionalmente la temperatura para calentar los gránulos hasta una temperatura de 200°C a lo largo de aproximadamente 70 minutos y se mantuvo a 200°C durante 30 minutos. Entonces se introdujo nitrógeno que tenía una pureza del 999% en volumen o más en el sistema y se enfrió la secadora de tambor manteniéndose la rotación para proporcionar una poliamida 9 que tenía una viscosidad relativa de 2,6. La poliamida resultante 9 tenía un valor de  $b^*$  de 0,2. Entonces se añadieron 3,9 g

(0,0065 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 9 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 9. Entonces se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

5 Ejemplo 10

10 Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida de la misma forma que en el ejemplo 9, excepto en que la cantidad de hipofosfito de sodio fue 12,953 g (0,1220 mol) y la cantidad de acetato de sodio fue 7,008 g (0,0854 mol), para proporcionar una poliamida 10 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de  $b^*$  de -0,5. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200°C fue de 27 minutos. Entonces se añadieron 7,6 g (0,0126 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 10 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 10, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

15 Ejemplo comparativo 1

20 Se produjo una película de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto en que no se añadió estearato de calcio, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de resina y el estado de coloración de la misma forma que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

[Tabla 1]

25 Tabla 1

	Razón molar de monómeros de formación de poliamida	Concentración de átomo de fósforo en poliamida (ppm)	Razón molar para hipofosfito de Na	
			Acetato de Na	Estearato de Ca
Ejemplo 1	MXDA/AA = 100/100	60	0,70	0,13
Ejemplo 2	MXDA/AA = 100/100	150	0,70	0,13
Ejemplo 3	MXDA/AA = 100/100	200	0,70	0,15
Ejemplo 4	MXDA/AA = 100/100	300	0,70	0,16
Ejemplo 5	MXDA/AA = 100/100	150	0,70	0,06
Ejemplo 6	MXDA/AA = 100/100	150	0,70	0,29
Ejemplo 7	MXDA/AA = 100/100	200	0,60	0,15
Ejemplo 8	MXDA/AA = 100/100	200	0,90	0,15
Ejemplo 9	MXDA/AA/IA = 100/95/5	100	0,60	0,10
Ejemplo 10	10 MXDA/AA/IA = 100/95/5	150	0,70	0,13
Ejemplo comparativo 1	MXDA/AA = 100/100	60	0,70	0

[Tabla 2]

30 Tabla 2

	Tiempo de retención a 200°C en polimerización en fase sólida (minutos)	Viscosidad relativa de poliamida	Valor de $b^*$ de poliamida
Ejemplo 1	30	2,6	1,1
Ejemplo 2	25	2,6	-2,0
Ejemplo 3	22	2,6	-3,7
Ejemplo 4	20	2,6	-4,5
Ejemplo 5	25	2,6	-2,0
Ejemplo 6	25	2,6	-2,0
Ejemplo 7	20	2,6	-3,8
Ejemplo 8	27	2,6	-3,6
Ejemplo 9	30	2,6	0,2
Ejemplo 10	27	2,6	-0,5
Ejemplo comparativo 1	30	2,6	1,1

[Tabla 3]

Tabla 3

	Presión de resina tras la producción de la película (MPa)			Número de ojos de pez de la película (por m <sup>2</sup> )	Coloración de la película
	Inmediatamente tras el comienzo	Tras 3 horas	Tras 6 horas		
Ejemplo 1	2,1	2,1	2,1	320	ninguna
Ejemplo 2	2,1	2,1	2,1	330	ninguna
Ejemplo 3	2,1	2,1	2,1	400	ninguna
Ejemplo 4	2,1	2,1	2,1	460	ninguna
Ejemplo 5	2,1	2,1	2,1	320	ninguna
Ejemplo 6	2,1	2,1	2,1	350	ninguna
Ejemplo 7	2,1	2,1	2,1	470	ninguna
Ejemplo 8	2,1	2,1	2,1	490	ninguna
Ejemplo 9	2,1	2,1	2,1	400	ninguna
Ejemplo 10	2,1	2,1	2,1	410	ninguna
Ejemplo comparativo 1	2,3	3,8	5,6	360	ninguna

5 Tal como se muestra en los ejemplos 1 a 10, las composiciones de resina de poliamida de la presente invención sufrían menos coloración, contenían pequeñas cantidades de gel que producía ojos de gato y eran estables en la presión de resina tras la extrusión. En el ejemplo comparativo 1 que no tiene estearato de calcio añadido, el filtro se obstruyó debido a desnaturalización de hipofosfito de sodio y se observó un aumento del intervalo de tiempo de la presión de resina.

## Ejemplo 11

15 Se mezclaron en seco un 99,963% en peso de poli-m-xilileladipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) como la poliamida (X), un 0,03% en peso de estearato de calcio (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) como la sal metálica de ácido graso y un 0,007% en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm<sup>2</sup>/s ) como el aditivo (A) con un tambor durante 15 minutos. Se produjo una preforma de tres capas (27 g) que contenía capa de poliéster (F)/capa de barrera/capa de poliéster (F) con la composición de resina resultante como la capa de barrera por moldeo por inyección en las siguientes condiciones. En las siguientes condiciones, la temperatura del cilindro de inyección del lado de núcleo fue alta, el número de giros del husillo del lado de núcleo fue alto y la contrapresión del husillo del lado de núcleo fue baja, en comparación con las condiciones habituales, por lo que el aire era propenso a arrastrarse para formar una gran cantidad de burbujas.

25 Se enfrió la preforma y luego se sometió a moldeo por soplado con estiramiento biaxial con calentamiento para proporcionar una botella de múltiples capas. Como resina que constituye la capa de poliéster (F), se usó poli(tereftalato de etileno) (1101, producido por Invista, Inc.) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 (medida con un disolvente mixto de fenol/tetracloroetileno = 6/4 (razón en volumen) a una temperatura de medición de 30°C). La capa de barrera sufrió menos fluctuación en grosor y tuvo un acabado uniforme sin trastorno para proporcionar una preforma que tenía una calidad estable con moldeabilidad favorable. El peso de la capa de barrera con respecto al peso total de la botella de múltiples capas resultante fue del 10% en peso. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,009 cc/botella-día-atm, que mostró propiedad de barrera favorable. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

## 35 Conformación de la preforma de tres capas

La longitud total fue 88 mm, el diámetro exterior fue 20 mm, el grosor fue 4,2 mm y el peso fue 21 g. La preforma de tres capas se produjo con una máquina de moldeo por inyección, producida por Husky-Kortec (cuatro piezas moldeadas de una vez). El husillo usado fue un tipo de recorrido completo habitual.

## 40 Condiciones de moldeo de la preforma de tres capas

45 Temperatura del cilindro de inyección del lado de piel: 285°C  
 Temperatura del cilindro de inyección del lado de núcleo: 280°C  
 Temperatura del baño de resina en el molde: 280°C  
 Temperatura del agua de enfriamiento del molde: 15°C  
 Número de giros del husillo del lado de núcleo: 175 rpm  
 Contrapresión del husillo del lado de núcleo: 0 psi

Tiempo de enfriamiento: mostrado en la tabla 4

Conformación de la botella de múltiples capas

5 La longitud total fue 155 mm, el diámetro exterior fue 65 mm, la capacidad fue 350 ml, la conformación del fondo fue una conformación de botella de champán y no se formó hoyuelo en la parte de cuerpo. Se llevó a cabo el moldeo por soplado por estiramiento biaxial con una máquina de moldeo por soplado (modelo EFB1000ET), producida por Frontier, Inc.

10 Condiciones de moldeo por soplado con estiramiento biaxial

Temperatura de calentamiento de la preforma: 103°C

Presión de la varilla de estiramiento: 0,5 MPa

Presión de soplado primaria: 1,0 MPa

15 Presión de soplado secundaria: 2,5 MPa

Tiempo de retardo de soplado primario: 0,35 s

Tiempo de soplado primario: 0,28 s

Tiempo de soplado secundario: 2,0 s

Tiempo de escape de soplado: 0,6 s

20 Temperatura del molde: 30°C

Ejemplo 12

25 Se mezclaron en seco un 99,95% en peso de poliamida que contenía un componente de diamina que contenía m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contenía un 95% en moles de ácido adípico y un 5% en moles de ácido isoftálico (punto de fusión: 233°C, tiempo de semicristalización: 59 s) como la poliamida (X), un 0,04% en peso de estearato de calcio (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) como la sal metálica de ácido graso, y un 0,01% en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm<sup>2</sup>/s) como el aditivo (A) con un tambor durante 25 minutos. Se obtuvo una botella de múltiples capas que tenía la composición de resina resultante como una capa de barrera de la misma forma que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,008 cc/botella-día-atm, que mostró propiedad de barrera favorable. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

35 Ejemplo 13

40 Se mezclaron en seco un 99,98% en peso de poliamida que contenía un componente de diamina que contenía m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contenía un 90% en moles de ácido adípico y un 10% en moles de ácido isoftálico (punto de fusión: 226°C, tiempo de semicristalización: 133 s) como la poliamida (X), un 0,015% en peso de estearato de calcio (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) como la sal metálica de ácido graso, y un 0,005% en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm<sup>2</sup>/s) como el aditivo (A) con un tambor durante 20 minutos. Se obtuvo una botella de múltiples capas que tenía la composición de resina resultante como una capa de barrera de la misma forma que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,008 cc/botella-día-atm, que mostró propiedad de barrera favorable. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 2

50 Se mezclaron en seco un 99,98% en peso de poli-m-xilileladipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) como la poliamida (X) y un 0,02% en peso de etilenbisestearilamida (Alflow H-50, producido por NOF Corporation) como el aditivo (A) con un tambor durante 5 minutos. Se obtuvo una botella de múltiples capas que tenía la composición de resina resultante como una capa de barrera de la misma forma que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,009 cc/botella-día-atm. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 3

60 Se mezclaron en seco un 99,985% en peso de poli-m-xilileladipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) como la poliamida (X) y un 0,015% en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm<sup>2</sup>/s) como el aditivo (A) con un tambor durante 10 minutos. Se obtuvo una botella de múltiples capas que tenía la composición de resina resultante como una capa de barrera de la misma forma que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,009 cc/botella-día-atm. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

65

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo una botella de múltiples capas de la misma forma que en el ejemplo 11, excepto en que la capa de barrera se cambió a poli-m-xilileladipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.). Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

Tabla 4

	Ejemplo			Ejemplo comparativo		
	11	12	13	2	3	4
Poliamida (X)	S6007	IPA-5	IPA-10	S6007	S6007	S6007
Sal metálica de ácido graso Ca-ST (ppm)	300	400	150	0	0	0
Aditivo (A)						
EBS	0	0	0	200	0	0
Poliamida (X)	S6007	IPA-5	IPA-10	S6007	S6007	S6007
LT-221	70	100	50	0	150	0
Velocidad de formación de burbujas (%)	0	0	0	1,5	0,7	4,1
Turbidez (%)	3	2	2	5	4	10
Tiempo de enfriamiento (s)	4	3	2	6	5	6
S6007: poli-m-xilileladipamida (MX Nailon S6007) IPA-5: poli-m-xilileladipamida modificada con ácido isoftálico al 5% en moles IPA-10: poli-m-xilileladipamida modificada con ácido isoftálico al 10 en moles EBS: etilenbisestearilamida Ca-ST: estearato de calcio LT-221: monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221)						

Ejemplo 14

Mediante el uso de un aparato de producción de película de múltiples capas que tiene dos prensas extrusoras, un bloque de alimentación, una boquilla en T, un rodillo de enfriamiento y un dispositivo enrollador, nailon 6 (UBE1020B, un nombre comercial, producido por Ube Industries, Ltd., que en el presente documento se abrevia como N6) y la composición de resina obtenida en el ejemplo 12, se coextruyeron desde la primera prensa extrusora y la segunda prensa extrusora, respectivamente, para producir una película de múltiples capas que tenía dos especies en tres capas que tenían una estructura de capa de capa de N6 (10 μm)/capa de barrera (5 μm) /capa de N6 (10 μm), a la que se laminó luego una película de LLDPE a la misma para producir una película de múltiples capas que tenía tres especies en cuatro capas que tenía una estructura de capas de capa de LLDPE (20 μm) /capa de N6 (10 μm) /capa de barrera (5 μm) /capa de N6 (10 μm). Como husillo para la capa de barrera, se usó un husillo de recorrido completo para la poliolefina que tenía un diámetro (D) de 40 mm, L (longitud de husillo)/D = 24, una longitud de la parte de alimentación de 8D, una longitud de la parte de compresión de 8D, una parte de dosificación de 8D y una razón de compresión de 2,46. La velocidad de transmisión de oxígeno de la película resultante fue de 0,4 cc/m<sup>2</sup>·día·atm, que mostró propiedad de barrera favorable. La capa de barrera en la película fue uniforme con menos fluctuación en grosor, y se obtuvo una película que tenía calidad estable sin burbujas con buena productividad y moldeabilidad.

Ejemplo 15

Se produjo una película de múltiples capas de la misma forma que en el ejemplo 14, excepto en que se usó un husillo de recorrido completo para nailon que tenía un diámetro (D) de 40 mm, L (longitud del husillo) /D = 20, una longitud de la parte de alimentación de 8D, una longitud de la parte de compresión de 4D, una parte de dosificación de 8D y una razón de compresión de 3,96 como husillo para la capa de barrera. La capa de barrera en la película fue uniforme con menos fluctuación en grosor, y se obtuvo una película que tenía calidad estable sin burbujas con buena productividad y moldeabilidad.

Ejemplo 16

Se produjo una película de múltiples capas de la misma forma que en el ejemplo 14, excepto en que se usó un husillo doble de recorrido completo que tenía un diámetro (D) de 40 mm, L (longitud del husillo)/D = 25, una longitud de la parte de alimentación de 16D, una longitud de la parte de compresión de 5D, una parte de dosificación de 4D y una razón de compresión de 2,67 como husillo para la capa de barrera. La capa de barrera en la película fue uniforme con menos fluctuación en grosor, y se obtuvo una película que tenía calidad estable sin burbujas con buena productividad y moldeabilidad.

Tal como se muestra en los ejemplos 11 a 16, incluso bajo en condiciones de moldeo en las que el aire era propenso a arrastrarse para formar burbujas, puede formarse la composición de resina de la presente invención dando lugar a un artículo moldeado que tiene buenas características sin cambiar las condiciones de moldeo. Además, no se arrastró aire con husillos que tienen diversas conformaciones. Por consiguiente, la composición de resina de la invención era considerablemente buena en productividad y moldeabilidad. No sufrió blanqueamiento debido a cristalización inmediatamente tras el moldeo, y se obtuvo excelente transparencia incluso con un tiempo de enfriamiento corto. También fue excelente en la propiedad de barrera a gases en una condición de alta humedad.

10 Ejemplo 17

15 Se agitó una mezcla de gránulos que contenía un 30% en peso de la composición de resina de poliamida 1 (producida en el ejemplo 1) y un 70% en peso de nailon 6 (calidad: 1030B, producido por Ube Industries, Ltd.) y se mezclaron con un tambor. Se mezcló en estado fundido la mezcla a 260°C con una prensa extrusora uniaxial que tenía un diámetro de 30 mm para producir gránulos mixtos 1. Se secaron los gránulos mixtos 1 a presión reducida para controlar el contenido en agua hasta el 0,03%, y luego se midieron para determinar la viscosidad en estado fundido.

20 Ejemplo 18

25 Se agitó una mezcla de gránulos que contenía un 30% en peso de la composición de resina de poliamida 2 (producida en el ejemplo 2) y un 70% en peso de nailon 6 (calidad: 1030B, producido por Ube Industries, Ltd.) y se mezcló con un tambor. Se mezcló en estado fundido la mezcla a 260°C con una prensa extrusora uniaxial que tenía un diámetro de 30 mm para producir gránulos mixtos 2. Se secaron los gránulos mixtos 2 a presión reducida para controlar el contenido en agua hasta el 0,03%, y luego se midieron para determinar la viscosidad en estado fundido.

Ejemplo comparativo 5

30 Se agitó una mezcla de gránulos que contenía un 30% en peso de la poliamida 1 (producida en el ejemplo 1, que no contenía estearato de calcio) y un 70% en peso de nailon 6 (calidad: 1030B, producido por Ube Industries, Ltd.) y se mezcló con un tambor. Se mezcló en estado fundido la mezcla a 260°C con una prensa extrusora uniaxial que tenía un diámetro de 30 mm para producir gránulos mixtos. Se secaron los gránulos mixtos a presión reducida para controlar el contenido en agua hasta el 0,03%, y luego se midieron para determinar la viscosidad en estado fundido.

35 [Tabla 5]

Tabla 5

Tiempo de retención en estado fundido	Viscosidad en estado fundido (Pa·s) / velocidad de cizallamiento: 100 s <sup>-1</sup>	
	5 minutos	10 minutos
Nailon 6	1.550	1.550
Poliamida 1	710	700
Poliamida 2	700	690

40 [Tabla 6]

Tabla 6

	Viscosidad en estado fundido (Pa·s) / velocidad de cizallamiento: 100 s <sup>-1</sup>	
	5 minutos*	10 minutos*
Ejemplo 17		
Valor en promedio aritmético (a)	1.298	1.295
Valor de medición real (b)	1.340	1.330
(b) / (a)	1,03	1,03
Ejemplo 18		
Valor en promedio aritmético (a)	1.295	1.292
Valor de medición real (b)	1.330	1.360
(b) / (a)	1,03	1,05
Ejemplo comparativo 5		
Valor en promedio aritmético (a)	1.298	1.295
Valor de medición real (b)	1.580	1.720
(b) / (a)	1,22	1,33
* tiempo de retención en estado fundido		

**Aplicabilidad industrial**

- 5 La composición de resina de poliamida de la presente invención sufre menos burbujeo con el moldeo independientemente de las condiciones de moldeo incluyendo la conformación del husillo, la temperatura, la contrapresión y similares, y puede aplicarse a procesos de moldeo continuos durante un periodo de tiempo prolongado para proporcionar excelente productividad. Puede obtenerse un artículo moldeado que sufre menos coloración y gelificación y es excelente en transparencia y propiedad de barrera con gran humedad independientemente de las condiciones de moldeo incluyendo la temperatura, el tiempo de enfriamiento y similares.
- 10 Se aplica favorablemente una estructura de múltiples capas que contiene la composición de resina de poliamida de la presente invención a un envase de alimentos, bebidas, piezas electrónicas y similares.



## REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poliamida que comprende:

5 un componente de resina que contiene una poliamida (X) obtenida a través de policondensación en estado fundido de un componente de diamina que contiene el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70% en moles o más de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal y

10 una sal metálica de ácido graso que tiene desde 10 hasta 50 átomos de carbono,

en la que la poliamida (X) se obtiene a través de policondensación en estado fundido del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo y un compuesto de metal alcalino (C),

15 la poliamida (X) contiene el compuesto que contiene un átomo de fósforo en una concentración de desde 50 hasta 400 ppm en lo que se refiere al átomo de fósforo, y tiene una razón representada por una expresión:

20 
$$M1/M2$$

(en la expresión, M1 representa el número molar total de la sal metálica de ácido graso en la composición de resina de poliamida y M2 representa el número molar del compuesto que contiene un átomo de fósforo usado en la policondensación para producir la poliamida (X) en la composición de resina de poliamida) de desde 0,05 hasta 0,5, y una razón (número molar del compuesto de metal alcalino (C))/(número molar del compuesto que contiene un átomo de fósforo) es desde 0,5 hasta 1.

25 2. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en la que la poliamida (X) tiene un valor de  $b^*$  en una prueba de diferencia de color de la norma JIS K7105 de 3 o menos.

30 3. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en la que la sal metálica de ácido graso es una sal metálica de ácido esteárico.

35 4. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en la que el componente de resina contiene desde el 1 hasta el 99% en peso de la poliamida (X) y desde el 99 hasta el 1% en peso de una poliamida (Y) distinta de la poliamida (X) (siempre que la cantidad total de la poliamida (X) y la poliamida (Y) sea del 100% en peso), y en la que la poliamida (X) se obtiene a través de policondensación en estado fundido del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico en presencia tanto de un compuesto que contiene un átomo de fósforo como de un compuesto de metal alcalino (C), la poliamida (X) contiene el compuesto que contiene un átomo de fósforo en una concentración de desde 50 hasta 400 ppm en lo que se refiere al átomo de fósforo, y tiene una razón representada por una expresión:

40 
$$M3/M4$$

45 (en la expresión, M3 representa un número molar total de la sal metálica de ácido graso en la composición de resina de poliamida y M4 representa un número molar total del compuesto que contiene un átomo de fósforo usado en la policondensación para producir la poliamida (X) y el compuesto que contiene un átomo de fósforo usado en la policondensación para producir la poliamida (Y) en la composición de resina de poliamida) de desde 0,05 hasta 0,5 y una razón (número molar del compuesto de metal alcalino (C))/(número molar del compuesto que contiene un átomo de fósforo) es desde 0,5 hasta 1.

50 5. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 4, en la que la composición tiene una viscosidad en estado fundido a 270°C, y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>, de 1,20 veces un valor promedio aritmético o menos de 1,20 veces el valor promedio aritmético, donde el valor promedio aritmético se obtiene mediante la siguiente expresión (1):

$$55 \quad MVA = MV1(W1/100) + MV2(W2/100) \quad (1)$$

(en la expresión, MVA representa el valor promedio aritmético de la viscosidad en estado fundido (Pa·s);

60 MV1 representa la viscosidad en estado fundido (Pa·s) de la poliamida (X) a 270°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>;

65 MV2 representa la viscosidad en estado fundido (Pa·s) de la poliamida (Y) a 270°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>;

W1 representa la razón en peso (% en peso) de la poliamida (X) en la composición de resina de poliamida; y

W2 representa la razón en peso (% en peso) de la poliamida (Y) en la composición de resina de poliamida).

- 5
6. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 4, en la que la poliamida (X) tiene un valor de b\* en una prueba de diferencia de color de la norma JIS K7105 de 3 o menos.
- 10
7. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 4, en la que la sal metálica de ácido graso es una sal metálica de ácido esteárico.
8. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 4, en la que la poliamida (Y) no contiene una unidad de m-xililendiamina.
- 15
9. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 4, en la que la poliamida (Y) se selecciona de una poliamida alifática y una poliamida semiaromática no cristalina.
- 20
10. Estructura de múltiples capas que comprende una capa de barrera que comprende la composición de resina según la reivindicación 1.
11. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 10, en la que la estructura comprende adicionalmente una capa que comprende principalmente un poliéster.
- 25
12. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 10, en la que la estructura comprende adicionalmente una capa que comprende principalmente una poliolefina.
13. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 10, en la que la estructura comprende adicionalmente una capa que comprende principalmente una poliamida alifática.
- 30
14. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 11, en la que el poliéster es una resina de poliéster termoplástica obtenida a través de la reacción de polimerización de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico en una cantidad del 80% en moles o más, y un componente de diol que contiene etilenglicol en una cantidad del 80% en moles o más.
- 35
15. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 14, en la que la estructura es una botella de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas que incluye capa de poliéster/capa de barrera/capa de poliéster.
- 40
16. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 14, en la que la estructura es una botella de múltiples capas que tiene una estructura de cinco capas que incluye capa de poliéster/capa de barrera/capa de poliéster/capa de barrera/capa de poliéster.
- 45
17. Estructura de múltiples capas según la reivindicación 10, en la que el peso de la capa de barrera es desde el 1 hasta el 20% en peso basado en el peso total de la estructura de múltiples capas.
18. Estructura que comprende al menos una capa que comprende la composición de resina de poliamida según la reivindicación 1.