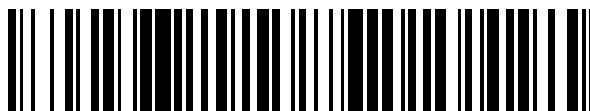


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 109**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/36** (2006.01)

**B65D 81/26** (2006.01)

**C08K 5/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10722143 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2440407**

54 Título: **Combinaciones de poliamida-polidieno con reactividad al oxígeno mejorada**

30 Prioridad:

**11.06.2009 US 186271 P**

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

**29.04.2014**

73 Titular/es:

**M&G USA CORPORATION (100.0%)  
State Route 2  
Apple Grove, WV 25502 , US**

72 Inventor/es:

**KNUDSEN, RICARDO y  
BLACK, JEFFREY D.**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 458 109 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

Combinaciones de poliamida-polidieno con reactividad al oxígeno mejorada

5 Se conoce en la técnica el uso de compatibilizadores iónicos para compatibilizar nailons en botellas de barrera de PET. Se conoce en la técnica el uso de cobalto con nailon, así como el uso de compatibilizadores iónicos, cobalto y nailon en botellas de barrera de PET.

10 También se conoce el uso de sales de cobalto en presencia de polibutadieno que reacciona con PET para crear botellas de barrera.

El documento WO 0183318 describe la reacción de nailon con polibutadieno para crear un compuesto de eliminación de oxígeno para combinarse con PET y cobalto.

15 Sin embargo, se conoce a partir de la "Evaluation of polybutadiene scavengers and nylon scavengers in the presence of sulfoisophthalic acid" publicada electrónicamente en Research Disclosures el 25 de febrero de 2009 que la mezcla de sales de cobalto poliamida tiene un periodo de inducción muy largo para la reacción con oxígeno cuando está en presencia de compatibilizadores iónicos. También se conoce que los polibutadienos en presencia de sales de cobalto y compatibilizadores iónicos no reaccionan muy bien con el oxígeno. Según la descripción, SIPA  
20 extingue la reacción de oxígeno con polibutadieno y la reacción de oxígeno con nailon MXD6.

Existe por tanto la necesidad de un sistema que reaccione bien con el oxígeno cuando esté en presencia de un compatibilizador iónico con tiempos de inducción más rápidos.

### 25 Sumario

Esta memoria descriptiva da a conocer una composición que comprende un poliéster, un compatibilizador iónico, una poliamida, un compuesto de polidieno y un compuesto de metal de transición. Da a conocer adicionalmente que el compatibilizador iónico puede derivarse de la sal de ácido sulfoisoftálico o su éster dimetilico. Se da a conocer  
30 adicionalmente que la razón de la poliamida con respecto al compuesto de polidieno está en el intervalo de 4:1 y 1000:1. El polidieno puede tener grupos funcionales y al menos algunos de estos grupos han reaccionado con la poliamida. El poliéster puede estar presente en el intervalo de aproximadamente el 9 al 99,8 por ciento en peso de la composición total.

35 Se da a conocer adicionalmente que el compuesto de metal de transición puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 100 a 15.000 ppm de metal con respecto a la poliamida más el compuesto de polidieno y que el compuesto de metal de transición puede ser un compuesto de cobalto.

### Breve descripción de las figuras

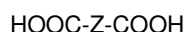
40 La figura 1 es un gráfico que muestra la cantidad de entrada de oxígeno en un envase obtenido con diversas realizaciones de la invención y controles.

45 La figura 2 es un gráfico que muestra la cantidad de entrada de oxígeno en un envase obtenido con diversas realizaciones de la invención y controles.

### Descripción

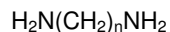
50 Se describe en el presente documento una composición de poliéster-poliamida mejorada preparada combinando un homopolímero, copolímero de poliamida, o combinaciones de los mismos y un polidieno o poliéter oxidable en presencia de un poliéster y un compatibilizador iónico. Preferiblemente, la composición también comprende un catalizador de sal de carboxilato metálico. El polidieno también puede considerarse un compuesto a partir de un monómero de dieno.

55 El homopolímero o copolímero de poliamida preferido se selecciona de poliamidas alifáticas y poliamidas alifáticas/aromáticas que tienen un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 100.000. Se conocen ampliamente en la técnica procedimientos generales útiles para la preparación de poliamidas. Diácidos útiles para obtener poliamidas incluyen ácidos dicarboxílicos que se  
60 representan mediante la fórmula general



65 en la que Z es representativo de un radical alifático divalente que contiene al menos 2 átomos de carbono, tal como ácido adípico, ácido sebácico, ácido octadecanodioico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico y ácido glutárico. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ácidos alifáticos o ácidos aromáticos tales como ácido isoftálico y ácido tereftálico. Las diaminas adecuadas para obtener poliamidas incluyen las que tienen la

fórmula



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

- 15 Los homopolímeros de poliamida alifática útiles incluyen poli(ácido 4-aminobutírico) (nylon 4), poli(ácido 6-aminohexanoico)(nylon 6, también conocido como policaprolactama), poli(ácido 7-aminoheptanoico)(nylon 7), poli(ácido 8-aminooctanoico) (nylon 8), poli(ácido 9-aminononanoico) (nylon 9), poli(ácido 10-aminodecanoico) (nylon 10), poli(ácido 11-aminoundecanoico) (nylon 11), poli(ácido 12-aminododecanoico) (nylon 12), poli(hexametilenadipamida (nylon 6,6), poli(hexametilensebacamida (nylon 6,10), poli(heptametilenpimelamida (nylon 7,7), polioctametilenadipamida (nylon 8,8), poli(hexametilenazelaamida (nylon 6,9), polinonametilenazelaamida (nylon 9,9), polidecimetilenazelaamida (nylon 10,9), politetrametilenadipamida (nylon 4,6), copolímero de caprolactama/hexametilenadipamida (nylon 6,6/6), copolímero de hexametilenadipamida/caprolactama (nylon 6/6,6), copolímero de trimetilenadipamida/hexametilenazelaamida (nylon trimetilo 6,2/6,2), copolímero de hexametilenadipamida-hexametilenazelaamida caprolactama (nylon 6,6/6,9/6), poli(tetrametilendiamina-ácido cooxálico) (nylon 4,2), la poliamida del ácido n-dodecanodioico y hexametilendiamina (nylon 6,12), la poliamida de la dodecametilendiamina y el ácido n-dodecanodioico (nylon 12,12), así como combinaciones y copolímeros de los mismos y otras poliamidas que no se definen particularmente en el presente documento.

- 25 De estas poliamidas, las poliamidas preferidas incluyen policaprolactama, que también se denomina comúnmente nylon 6 y poli(hexametilenadipamida), que también se denomina comúnmente nylon 6,6, así como mezclas de las mismas. De éstas, la policaprolactama es la más preferida.

- 30 Las poliamidas usadas en la práctica de esta invención pueden obtenerse de fuentes comerciales o prepararse según técnicas de preparación conocidas. Por ejemplo, la policaprolactama puede obtenerse de Honeywell International Inc., Morristown, N.J. con el nombre comercial CAPRON®. Las variantes adecuadas de CAPRON® para su uso como una primera poliamida en la presente invención incluyen nylon CAPRON® 8200, un nylon 6 equilibrado que tiene una viscosidad en ácido fórmico (FAV) de 75, nylon CAPRON® 1767, un nylon 6 equilibrado que tiene una FAV de 35 y nylon CAPRON® 8224HSL, un nylon 6 termoestabilizado, lubricado que tiene una FAV de 60. Una variante adecuada de nylon CAPRON® para su uso como una segunda poliamida incluye nylon CAPRON® 1250, un nylon 6 terminado en amina con una FAV de 60 y que tiene grupos amino terminales de 70 a 78 miliequivalentes por gramo.

- 40 Los ejemplos de poliamidas alifáticas/aromáticas incluyen poli(2,2,2-trimetilhexametilentereftalamida), poli(m-xililenadipamida) (MXD6), poli(p-xililenadipamida), poli(hexametilentereftalamida) (nylon 6,T), poli(hexametilenisofalamida) (nylon 6,1), poli(dodecametilentereftalamida), poliamida 6T/6I, poli(tetrametilendiamina-ácido co-isoftálico) (nylon 4,1), poliamida 6/MXDT/I, poliamida MXDI, 45 hexametilenadipamida/hexametilenisofalamida (nylon 6,6/6I), hexametilenadipamida/hexametilentereftalamida (nylon 6,6/6T) y así como otras que no se definen particularmente aquí.

- 50 También pueden usarse combinaciones de dos o más poliamidas alifáticas/aromáticas y/o poliamidas alifáticas. Las poliamidas alifáticas/aromáticas pueden prepararse mediante técnicas preparativas conocidas o pueden obtenerse de fuentes comerciales. Otras poliamidas adecuadas se describen en las patentes estadounidenses nº 4.826.955 y 5.541.267.

- 55 La composición de la presente invención también contiene un polidieno o poliéter oxidable, reactivo al nylon, funcional, como eliminador de oxígeno. Son partículas pequeñas de bajo peso molecular que son compatibles y pueden dispersarse uniformemente en la poliamida. Preferiblemente, el polidieno o poliéter oxidable, reactivo al nylon comprende una funcionalidad epoxi o anhídrido de modo que reacciona con los grupos terminales carboxilo o amino de la poliamida. La funcionalidad en el polidieno o poliéter también puede reaccionar con el grupo amida en la estructura principal de poliamida. La funcionalidad puede ser un grupo colgante en la estructura principal o en los extremos de cadena del polidieno o poliéter. Los polidienos funcionales preferidos son oligómeros de polialcadieno 60 funcionales que pueden tener la estructura de la estructura principal general siguiente



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse de hidrógeno (-H) o cualquiera de los grupos alquilo inferiores (metilo, etilo, propilo, butilo, etc.). R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> también pueden ser un grupo de cloro (-Cl). El polibutadieno (1,4 ó 1,2 o mezclas de ambos), poliisopreno (1,4 ó 3,4), poli(2,3-dimetilbutadieno), policloropreno, poli(2,3-diclorobutadieno), polialeno, poli(1,6-hexatrieno), etc. son ilustrativos de la estructura principal.

Los ejemplos no limitativos específicos de polidienos oxidables, funcionales como eliminadores de oxígeno adecuados incluyen polibutadieno (1,4 y/o 1,2) funcionalizado con epoxi, polibutadieno (1,4 y/o 1,2) copolimerizado o injertado con anhídrido maleico, poliisopreno funcionalizado con epoxi y poliisopreno copolimerizado o injertado con anhídrido maleico.

Los ejemplos no limitativos específicos de poliéteres oxidables funcionales como eliminadores de oxígeno incluyen poli(óxido de propileno) funcionalizado con amina, epoxi o anhídrido, poli(óxido de butileno) (2,3 ó 1,2) y poli(óxido de estireno). El eliminador de oxígeno preferido es un oligómero de polibutadieno funcionalizado con epoxi. El eliminador de oxígeno está presente en la composición de poliamida como un gran número de partículas pequeñas. El peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) del oligómero de polidieno o poliéter funcional puede oscilar entre 500 y 7.000, preferiblemente desde aproximadamente 750 hasta aproximadamente 3000 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 2000.

Está presente como una razón con respecto a la poliamida de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% en peso con respecto a la poliamida, preferiblemente desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 10% y más preferiblemente desde aproximadamente el 0,5% hasta aproximadamente el 5% con respecto al peso de la poliamida. El polidieno o poliéter oxidable, funcional está en forma de partículas cuyo tamaño de partícula promedio está en el intervalo de desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 1000 nm, en el que las partículas están distribuidas uniformemente de manera sustancial en la poliamida. Preferiblemente, el tamaño de partícula debe ser de entre 10 nm y 400 nm, siendo más preferido de 10 nm a 300 nm e incluso más preferido de 10 nm a 200 nm y siendo lo más preferido de 5 nm a 150 nm.

La composición puede comprender o bien una combinación de la poliamida y el polidieno o poliéter, o bien un producto de reacción de la poliamida con el polidieno o poliéter oxidable.

La razón de la poliamida con respecto a dieno en la composición es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1000:1 en peso, preferiblemente desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 100:1 y más preferiblemente desde aproximadamente 18:1 hasta aproximadamente 49:1.

Preferiblemente, la composición comprende adicionalmente un catalizador de sal de ácido graso metálico tal como un catalizador de sal de carboxilato metálico de bajo peso molecular. Los catalizadores de sal de ácido graso metálico adecuados tienen un contraión que es un acetato, estearato, propionato, hexanoato, octanoato, benzoato, salicilato y cinamato o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el catalizador de sal de ácido graso metálico es un acetato, estearato, propionato, hexanoato, octanoato, benzoato, salicilato o cinamato de cobalto, cobre o rutenio, o combinaciones de los mismos. El carboxilato metálico preferido es el carboxilato de cobalto, manganeso, rutenio o cobre. De estos, más preferido es el carboxilato de cobalto o manganeso y el más preferido es el carboxilato de cobalto. Está presente en la composición total en una cantidad de desde aproximadamente el 0,0001% hasta aproximadamente el 10% en peso del peso de la poliamida más el peso del dieno, preferiblemente desde aproximadamente el 0,001% hasta aproximadamente el 5% en peso del peso de la poliamida más el peso del dieno y más preferiblemente desde aproximadamente el 0,005% hasta aproximadamente el 0,5% en peso del peso de la poliamida más el peso del dieno. El intervalo más preferido es desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 0,1% en peso del peso de la poliamida más el peso del dieno.

Los poliésteres de esta invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización ampliamente conocidos en la técnica. Como la industria siempre está avanzando, el poliéster puede prepararse mediante invenciones o innovaciones aún no conocidas. Una manera tradicional para preparar polímeros y copolímeros de poliéster es la polimerización en fase fundida que implica la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su éster correspondiente. También pueden usarse diversos copolímeros de múltiples dioles y diácidos.

En general, los polímeros y copolímeros de poliéster pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimerización en fase fundida que implica la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su diéster correspondiente. Pueden usarse diversos copolímeros que resultan del uso de múltiples dioles y diácidos. Los polímeros que contienen unidades de repetición de sólo una composición química son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. La

diversidad de las unidades de repetición depende del número de tipos diferentes de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos y algunas veces se denominan terpolímeros.

5 Tal como se observó anteriormente en el presente documento, los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los que comprenden desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, pero no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares. Los ésteres específicos incluyen, pero no se limitan a, ésteres ftálicos y diésteres naftálicos. Como se explica más adelante, los ácidos sulfoisoftálicos de una sal metálica tal como litio, sodio y calcio también son ácidos dicarboxílicos adecuados.

15 Estos ácidos o ésteres pueden hacerse reaccionar con un diol alifático preferiblemente que tiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tiene desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, un diol aromático que tiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, o un éter de glicol que tiene desde 4 hasta 24 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, 1,4-butanodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcinol, 1,3-propanodiol e hidroquinona.

20 Un poliéster útil es un poliéster cristizable con más del 85% de sus unidades ácidas que se derivan del ácido tereftálico. Se acepta generalmente que los poliésteres con más del 15% de modificación de comonomero son difíciles de cristalizar. Sin embargo, esta invención incluye poliésteres que cristalizarían y tendrían más del 15% de contenido en comonomero. Esta invención también incluye poliésteres que no cristalizan y/o tienen más del 15% de contenido en comonomero.

30 También pueden usarse comonomeros polifuncionales, normalmente en cantidades de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 3 por ciento en moles. Los comonomeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, anhídrido trimelítico, trimetilpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol. También pueden usarse poliácidos o polioles que forman poliéster. También pueden ser útiles en la presente invención combinaciones de poliésteres y copoliésteres.

35 Un poliéster cristizable adecuado es el poli(tereftalato de etileno) (PET) o un copolímero modificado con sulfoisoftalato de litio formado a partir de diéster o ácido dicarboxílico de sulfoisoftalato de litio en la reacción estequiométrica de aproximadamente 1:1 de ácidos, o sus diésteres, con etilenglicol. También son adecuados copolímeros. Los copolímeros y terpolímeros específicos de interés son poliésteres cristalizables que comprenden sulfoisoftalato de litio en combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6-naftalato-dicarboxílico o su diéster y/o ciclohexanodimetanol. Los niveles óptimos de sulfoisoftalato de litio están dentro del intervalo del 0,1 y el 2,0 por ciento en moles basado en los restos de ácido en el polímero. Aunque más del 2,0 por ciento en moles no es perjudicial para el aumento de la dispersión de la poliamida en el poliéster, más del 2,0 por ciento en moles logra poca o ninguna mejora adicional.

45 La cantidad de sulfonato, en particular, por ejemplo, sulfoisoftalato de litio (derivado de la sal de monolitio del ácido 5-sulfoisoftálico), es aproximadamente del 0,05 al 10,0 por ciento en moles, siendo una cantidad óptima el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2,0 por ciento en moles, siendo el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1,1 por ciento en moles más óptimo y siendo de aproximadamente el 0,18 a aproximadamente el 0,74 incluso mejor aún, siendo el intervalo de aproximadamente el 0,18 a aproximadamente el 0,6 por ciento en moles el intervalo más óptimo.

50 La reacción de esterificación o policondensación de los ácidos o ésteres carboxílicos con glicol normalmente tiene lugar en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutylestaño y óxido de germanio. Estos catalizadores pueden usarse en combinación con acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio. Se prefieren los catalizadores que comprenden antimonio.

55 Otro poliéster de base preferido es el poli(tereftalato de trimetileno) (PTT). Puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o éster alquílico del mismo. Los diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). Por consiguiente, el PTT preferiblemente comprende al menos aproximadamente el 80 por ciento en moles de o bien TPA o bien DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en un poliéster de este tipo incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexilendimetanol y 1,4-butanodiol. Además del compatibilizador iónico tal como el ácido sulfoisoftálico, otros ácidos aromáticos y alifáticos que pueden usarse simultáneamente para obtener un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebáico.

65 Los catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y zirconio. Los compuestos de titanio catalíticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio,

complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio y dióxido de titanio que contiene compuesto alcalino hidratado. Los ejemplos específicos incluyen titanato de tetra(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetilacetato)titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)titanio, tributilmonoacetiltitanato, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato de ácido tetrabenzóico, oxalatos y malonatos de titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Los compuestos catalíticos de titanio preferidos son tetrabutolato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También pueden usarse los compuestos de zirconio correspondientes.

Los poliésteres también pueden contener cantidades pequeñas de compuestos de fósforo, tales como fosfatos y fosfitos y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a conferir un tono azul. Además, pueden tolerarse cantidades pequeñas de otros polímeros tales como poliolefinas en la matriz continua. El fosfito de trietilo es un ejemplo de un fosfito.

Tras la finalización de la polimerización en fase fundida, el polímero o bien se obtiene en una forma tal como una película o bien se separa o se trenza y se corta en trozos pequeños, tales como gránulos. Habitualmente el polímero entonces se cristaliza y se somete a una etapa de polimerización en fase sólida (estado sólido) (SSP) para alcanzar la viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de determinados artículos tales como botellas. La cristalización y la polimerización pueden realizarse en un reactor con secadora de tambor en un sistema discontinuo. La polimerización en fase sólida puede continuar en la misma secadora de tambor donde el polímero se somete a alto vacío para extraer los subproductos de polimerización.

Alternativamente, la cristalización y la polimerización pueden lograrse en un procedimiento de polimerización en estado sólido continuo mediante el cual el polímero fluye desde un recipiente hacia otro tras su tratamiento predeterminado en cada recipiente. Las condiciones de cristalización están relacionadas con la cristalización del polímero y las tendencias de adherencia. Sin embargo, las temperaturas preferibles son desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 235°C. En el caso de poliésteres cristalizables, las condiciones de polimerización en fase sólida son generalmente 10°C debajo del punto de fusión del polímero. En el caso de poliésteres no cristalizables, la temperatura de polimerización en fase sólida es en general aproximadamente 10°C por debajo de la temperatura en la que el polímero empieza a adherirse a sí mismo. Aunque las temperaturas de polimerización en fase sólida tradicionales para polímeros cristalizables oscilan entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 232°C, muchas operaciones son desde aproximadamente 215°C hasta aproximadamente 232°C. Los expertos en la técnica se darán cuenta que la temperatura de polimerización en fase sólida óptima es específica del polímero y depende del tipo y la cantidad de copolímeros en el producto. Sin embargo, frecuentemente se realiza en la industria la determinación de las condiciones de polimerización en fase sólida óptimas y puede realizarse fácilmente sin experimentación excesiva.

La polimerización en fase sólida puede realizarse durante un tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca hasta el nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para una aplicación de botella típica, la viscosidad intrínseca (I.V.) preferida es desde aproximadamente 0,65 hasta aproximadamente 1,0 decilitros/gramo. El tiempo requerido para alcanzar esta I.V. es desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 21 horas.

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

El término cristalizable significa que el poli(tereftalato de etileno) puede volverse semicristalino, a través de cristalinidad inducida o bien por orientación o bien por calor. Se conoce ampliamente que ningún plástico es completamente cristalino y que las formas cristalinas se describen más precisamente como semicristalinas. El término semicristalino se conoce ampliamente en la técnica anterior y pretende describir un polímero que presenta patrones de rayos X que tienen rasgos distintivos nítidos de regiones cristalinas y rasgos distintivos difusos característicos de regiones amorfas. También se conoce ampliamente en la técnica que los estados semicristalinos deben distinguirse de estados cristalinos puros y amorfos.

Un polímero de tereftalato que no puede volverse cristalino es un poliéster no cristalizable y también se cree adecuado para su uso en esta invención.

La cantidad preferida de poliamida es de entre 1 y 15 partes por 100 partes del poliéster más poliamida, preferiblemente entre 3 y 8 partes por 100 partes del poliéster más poliamida, produciéndose la mayor utilidad entre 3 y 7 partes de poliamida por 100 partes de poliéster más poliamida.

También se prefiere que la poliamida contenga un estabilizador tal como hipofosfito de sodio u otro estabilizador de fosfito inorgánico. Los niveles del estabilizador deben ser de entre 10 y 500 ppm basándose en la poliamida. Sin embargo, la poliamida también puede estar libre de un estabilizador de fosfito.

Preferiblemente, el compatibilizador iónico se deriva de un comonomero que se ha hecho reaccionar en la cadena polimérica. Para ser un comonomero, el compatibilizador iónico se funcionaliza con al menos un grupo terminal que

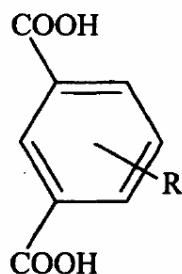
permite al compatibilizador iónico reaccionar con al menos uno de los otros polímeros o comonómeros de polímero en la composición.

En el caso de poliésteres, estos pueden ser los comonómeros polares usados para crear ionómeros de poliéster. En el caso de poliamidas, el compatibilizador iónico puede ser los comonómeros polares usados para crear ionómeros de poliamida. Ejemplos de estos comonómeros son la sal monovalente y/o divalente del sulfonato respectivo descrito en las enseñanzas de la patente estadounidense n.º 6.500.895 (B1) que se incorporan al presente documento. También se incluyen las sales metálicas monovalentes y bivalentes descritas en las fórmulas siguientes encontradas en la solicitud de patente japonesa 0 3281246 A.

Una manera para describir las diversas sales metálicas es usar el término sulfonato metálico funcionalizado para describir un compuesto de forma  $R-SO_3M$ , donde M es el ión metálico y R es un compuesto alifático, aromático o cíclico con al menos un grupo funcional que permite a la sal metálica funcionalizada reaccionar con el poliéster o poliamida, o sus monómeros u oligómeros respectivos donde M designa el ión metálico. Los sulfonatos metálicos funcionalizados incluidos en esta invención son las sales de litio, sodio y potasio de comonómeros sulfonados, que incluyen alcoholes alifáticos y aromáticos, ácidos carboxílicos, dioles, ácidos dicarboxílicos y alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas y diaminas multifuncionales. En cambio, sulfonatos metálicos no funcionales son aquellos de forma  $R-SO_3M$  y R no tiene grupo funcional. El término sulfonato metálico por tanto hace referencia a sulfonatos metálicos tanto funcionales como no funcionales. Un ejemplo de esta poliolefina o poliestireno sulfonado que se sabe que actúan como compatibilizadores iónicos en los sistemas de poliéster-poliamida.

En general, el compatibilizador iónico se incorpora a partir de una forma funcionalizada de forma X-R, donde X es un alcohol, ácido carboxílico o epoxi, lo más preferiblemente un ácido dicarboxílico o diol y R es  $-SO_3M$ ,  $-COOM$ ,  $-OM$ ,  $-PO_3(M)_2$ , siendo M un metal en un estado de valencia de +1 ó +2 que puede seleccionarse del grupo que consiste en Li, Na, Zn, Sn, K y Ca y X-R se copolimeriza en el polímero de poliéster para modificar la tensión interfacial. La cantidad de X-R necesaria superará el 0,01 por ciento en moles con respecto al número total de moles del ácido dicarboxílico o diol respectivos en la composición de polímero. Es posible que X-R incluya tanto un diol como ácido dicarboxílico. En ese caso, el porcentaje en moles se basa en el número total de moles de las unidades de repetición de dioles, ácidos dicarboxílicos o polímero respectivas.

El compatibilizador iónico funcionalizado puede contener 2 o más grupos R. R se combina directamente con el anillo aromático de X, que podría ser un diol, un ácido dicarboxílico o una cadena lateral tal como un grupo metileno.

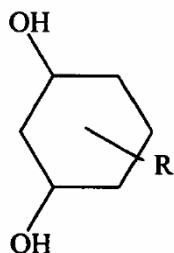


Donde R es  $-SO_3M$ ,  $-COOM$ ,  $-OM$ ,  $-PO_3(M)_2$  designando M un metal en un estado de valencia de +1 ó +2 que puede seleccionarse del grupo que consiste en Li, Na, Zn, Sn, Ca y K.

Los ácidos dicarboxílicos representados por X pueden ser cada uno orto, meta o para. Comprenden por ejemplo ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido difenil-éter-dicarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, etc.

X también puede ser alifático. En ese caso, son adecuados ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, etc. Pueden usarse ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico y una o más especies de éstos. También se incluye el ácido isetiónico. También se contemplan específicamente mezclas de los ácidos dicarboxílicos.

X también puede representar un alcohol, preferiblemente un diol de la estructura:



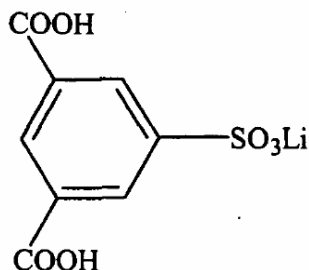
Donde R es  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{OM}$ ,  $-\text{PO}_3(\text{M})_2$  donde M es un metal en un estado de valencia de +1 ó +2 que puede seleccionarse del grupo que consiste en Li, Na, Zn, Sn, K y Ca.

Los dioles representados por X también pueden ser glicoles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, dietilenglicol, trimetilenglicol y pueden usarse dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol y una o más especies en combinación. Entre estos, se prefieren etilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodiol.

Otros compatibilizadores iónicos funcionalizados que pueden usarse incluyen poliéteres terminados en hidroxilo, tales como polietilenglicol (Carbowax) y amidas cíclicas tales como dimetilhidantoína etoxilada. Además, pueden hacerse reaccionar poliésteres con compuestos terminados en epoxi, incluyendo poliéteres terminados en epoxi, para producir una cadena lateral de poliéter unida al polímero.

Aunque muchos metales funcionan y la técnica anterior enseña que se prefieren los bimetales, se ha descubierto inesperadamente que el litio, un metal monovalente, actúa mucho mejor que el sodio. En efecto, la sal de litio produce una dispersión con dominios promedio inferiores que los niveles medidos previamente. Tal como se describe más adelante, el sulfoisofталato de litio sin un compuesto de cobalto tiene mejor color que el sulfoisofталato de sodio combinado con la misma cantidad de MXD6 en presencia de una sal de cobalto como se describe en el documento WO 2005/023530 A1.

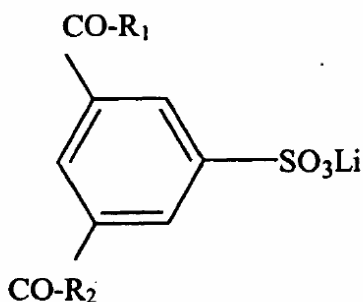
La estructura molecular del ácido sulfoisofталico de litio es:



Ácido sulfoisofталico de litio (LiSIPA) o ácido isofталico modificado con sal de litio del ácido sulfónico.

Como es evidente a partir del diagrama anterior, el ácido sulfoisofталico de litio es un sulfonato de litio y comprende sulfoisofталato de litio. El sulfoisofталato de litio hace referencia al compuesto tal como aparece incorporado en la cadena polimérica. Esto también se conoce como la unidad de repetición del ácido sulfoisofталico de litio. El sulfoisofталato de litio por tanto es el ácido sulfoisofталico de litio menos una molécula de agua, con un grupo hidroxilo retirado de uno de los grupos terminales carboxilo y un hidrógeno retirado del otro grupo terminal carboxilo. Esta molécula se une entonces a uno o más monómeros ( $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$ ) en la estructura principal de polímero.





5 El sulfonato, en este caso sulfoisofталato de litio, es la molécula entre los dos grupos R. De nuevo, R podría ser el mismo monómero, en el caso del PET, los R son probablemente los mismos que están en el resto de etilenglicol ya que reacciona dando lugar a la cadena polimérica.

10 De las formas de sal, se prefiere el ácido dicarboxílico, diéster u oligómeros de bajo peso molecular que han reaccionado previamente tales como el éster bishidroxietílico de sulfoisofталato de litio. También es posible que el compatibilizador iónico, en este caso el sulfonato de litio, también se produzca en forma de diol. Alternativas posibles son etilenglicol con el grupo sulfonato en el extremo de la cadena colgante. Incluso se ha propuesto colocar el sulfonato en el extremo de la molécula de poliéster. Esto puede lograrse haciendo reaccionar o copolimerizando el poliéster con la sal sulfonada del ácido benzoico u otras especies monofuncionales tales como ácido isetiónico, o bien en el reactor de fusión o bien en una prensa extrusora.

15 Con el fin de hacerlo reaccionar dando lugar a cualquier polímero, el agente de modificación debe tener al menos un grupo funcional. Estos grupos funcionales son ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ), alcohol ( $-\text{OH}$ ), el éster del ácido carboxílico, terminación epoxi, los grupos terminales diamina o amina.

20 Debido a que un poliéster de alta I.V. tendría dos grupos terminales funcionales, un poliéster de alta I.V. que contiene un sulfonato metálico en su estructura principal es un compatibilizador iónico cuando se combina con una poliamida y un poliéster que no contiene un sulfonato metálico. Si el poliéster de alta I.V. tiene ambos extremos terminados, sería considerado un compatibilizador iónico no funcionalizado.

25 Los compatibilizadores iónicos no funcionalizados son aquellos compuestos que contienen el grupo polar, en particular la sal de litio, pero no tienen ninguno de los grupos terminales funcionales que permiten al compatibilizador iónico reaccionar con el poliéster o poliamida. La sal de litio de poliestireno sulfonado es un ejemplo. En el sistema de tres componentes, el porcentaje en moles del compatibilizador iónico es el porcentaje en moles basado en todos los grupos ácidos del poliéster.

30 Tal como se enseña más adelante, el polímero se modifica preferiblemente con el compatibilizador iónico. Esta modificación se realiza copolimerizando el compatibilizador iónico dando lugar a la cadena polimérica.

35 La composición puede existir en una forma de dos componentes. En la forma de dos componentes, el compatibilizador iónico se incorpora en la estructura principal de poliéster para hacer que el poliéster sea tanto un poliéster como un compatibilizador iónico. Por tanto la molécula de poliéster individual contiene dos elementos de la reivindicación: un poliéster y un compatibilizador iónico.

40 La composición también puede existir con más de dos componentes. Por ejemplo, un poliéster sin el compatibilizador iónico, un poliéster con el compatibilizador iónico y la poliamida.

45 Los niveles del compatibilizador iónico necesitaban disminuir el intervalo de tensión interfacial desde el 0,01 por ciento en moles hasta el 15 por ciento en moles con respecto al número total de moles del ácido o resto de diol respectivos en la composición. Por ejemplo, un poliéster de homopolímero típico tiene el 100 por ciento en moles de tereftalato derivado de ácido tereftálico y casi el 100 por cien en moles de etileno derivado etilenglicol, siendo el glicol restante dietileno derivado de dietilenglicol que se deriva *in situ* durante el procedimiento de fabricación. 100 moles de polímero con el 5 por ciento en moles del comonómero de ácido dicarboxílico iónico, tal como ácido sulfoisofталico de litio contendrían 95 moles de tereftalato derivado de ácido tereftálico, 5 moles de sulfoisofталato de litio y aproximadamente 100 moles de etileno derivado de etilenglicol. De manera similar, puede ser ventajoso usar otro comonómero tal como ácido isofталico. Por ejemplo, si se pudieran sustituir 2 moles del tereftalato por 2 moles de isofталato y crear un polímero con 2 moles de isofталato, 93 moles de tereftalato, 5 moles de sulfoisofталato y 50 aproximadamente 100 moles de etileno para obtener 100 moles de la unidad de repetición del polímero.

En el sistema de combinación de tres componentes, los moles de ácido son los moles de ácido en el polímero modificado más los moles de ácido en el polímero sin modificar compatible. Por ejemplo, si hubiera dos poliésteres

presentes, uno que contiene sulfoisofталato y el otro no, el porcentaje en moles del sulfoisofталato serían los moles de sulfoisofталato divididos por los moles de restos de ácido de los dos poliésteres añadidos juntos.

5 También se conoce ampliamente que el dietilenglicol se forma *in situ* en la fabricación del poliéster y aproximadamente el 1-3 por ciento de los moles totales de la unidad de repetición derivada del glicol será dietileno derivado de dietilenglicol. Por tanto, las composiciones de poliéster tienen normalmente el 97 por ciento en moles de etileno y el 3 por ciento en moles de dietileno.

10 La cantidad de compatibilizador iónico necesaria se determina empíricamente. Generalmente, se necesita una cantidad pequeña y se aproxima a una cantidad crítica por encima de la cual cantidades adicionales tienen poco o ningún efecto. A diferencia de otras sales, la sal de litio, en particular muestra un nivel óptimo a aproximadamente entre 0,3 y 1,0 moles por 100 moles de unidad de repetición de polímero. Esto también puede expresarse como del 0,2 al 1,0 por ciento en moles del resto de ácido o glicol al que la sal de litio está unida.

15 Los poliésteres modificados con el compatibilizador iónico empleados en la presente invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización. Las técnicas tradicionales pueden dividirse en los procedimientos de éster, ácido y modificado. En el procedimiento de éster, se hace reaccionar el éster dimetílico del ácido o ácidos carboxílicos con el glicol o glicoles en presencia de calor y se retira el metanol produciendo el éster bishidroxietílico de los ácidos. Entonces se polimeriza el éster bishidroxietílico en su forma líquida sometiendo el material a vacío y calor para eliminar los glicoles y aumentar el peso molecular. Un procedimiento típico para el polímero objeto con un compatibilizador iónico empezaría con estas razones: 98 moles de tereftalato de dimetilo, 2 moles de sal sódica de dimetilo y dimetilo de sulfoisofталato y 220 moles de glicol, normalmente etilenglicol. De los 220 moles de glicol, 120 son exceso que se eliminan durante el tratamiento. Debe observarse que es posible obtener el comonomero sulfonado en su forma de éster o bien bishidroxietílico o bien dimetílico.

25 Por aclaración, la expresión copolimerizado con al menos el X por ciento de un ácido específico significa que el compuesto se considera parte del grupo ácido del polímero, tal como ácido tereftálico o isoftálico. Esto proporciona la referencia para determinar cuántos moles del compuesto usar. La expresión no significa que el compuesto debe añadirse al procedimiento como un ácido. Por ejemplo, el ácido sulfoisofталico de litio podría copolimerizarse dando lugar a poli(tereftalato de etileno) como el ácido con dos grupos terminales carboxílicos, como el éster dimetílico del ácido carboxílico, como el éster bishidroxílico del éster dimetílico, como oligómeros de muy bajo peso molecular de un polímero ácido de glicol donde los restos de ácido son al menos en parte, la sal sulfoisofталato, o como el dialcohol.

35 El término "sal copolimerizada del ácido" no debe limitar la reivindicación a sólo usar la forma de ácido, sino que debe entenderse que significa que el compuesto es uno de los grupos derivados de ácido en el polímero.

40 El término "copolimerizado con" significa que el compuesto se ha hecho reaccionar químicamente con el polímero, tal como en la cadena polimérica o como un grupo colgante. Por ejemplo, un poliéster copolimerizado con sulfoisofталato de litio, o modificado copolimerizando al menos el 0,01 por ciento en moles de sulfoisofталato dando lugar al poliéster, significa que el sulfoisofталato se une al polímero, incluyendo unión en la cadena polimérica, con al menos un enlace químico. Los términos no hacen referencia a cómo se incorpora el material en el polímero. Un poliéster copolimerizado con sulfoisofталato de litio, o modificado copolimerizando al menos el 0,01 por ciento en moles de sulfoisofталato de litio dando lugar al poliéster hace referencia a un poliéster que contiene el sulfoisofталato de litio si el sulfoisofталato de litio se incorporó usando pero sin limitarse a ácido sulfoisofталico de litio, ácido sulfobenzóico de litio, el éster dimetílico de ácido sulfoisofталico de litio, el éster metílico de ácido sulfobenzóico de litio, el dialcohol de sulfoisofталato de litio, el sulfhidroxibenceno de litio, la sal de litio de ácido hidroxibencenosulfónico, u oligómeros o polímeros que contienen el sulfoisofталato de litio.

50 Aunque el párrafo precedente usó litio como ejemplo, lo mismo sería cierto para el sodio y otras sales metálicas. Debe observarse que las referencias al litio en esta memoria descriptiva no deben limitar las reivindicaciones a sólo la sal de litio. Aunque el litio es el metal preferido, el uso de las poliamidas dentro de la razón específica de grupo terminal amino con respecto a ácido se ha demostrado eficazmente con otros metales tal como se demuestra en los ejemplos.

55 Los términos "y derivados" y "y sus derivados" hacen referencia a las diversas formas funcionalizadas del agente reductor interfacial que puede copolimerizarse dando lugar al polímero. Por ejemplo, sulfoisofталato de litio "y sus derivados" se refiere colectivamente y no se limita a ácido sulfoisofталico de litio, el éster dimetílico de ácido sulfoisofталico de litio, el éster bishidroxietílico de ácido sulfoisofталico de litio, el dialcohol de sulfoisofталato de litio, oligómeros de bajo peso molecular y polímeros de alta I.V. que contienen sulfoisofталato de litio en la cadena polimérica.

La misma nomenclatura se aplica al glicol o alcohol que contiene el compatibilizador iónico.

65 En el procedimiento de ácido, los materiales de partida son los ácidos dicarboxílicos, siendo el agua el subproducto principal. La razón de carga en un procedimiento de ácido típico es 98 moles de ácido tereftálico, 2 moles de una sal

metálica de ácido sulfoisoftálico (por ejemplo ácido sulfoisoftálico de litio-LiSIPA) y 120 moles de glicoles, normalmente etilenglicol. Tras la reacción de los glicoles con los ácidos, el material se somete a las mismas condiciones de procedimiento de polimerización que en el procedimiento de éster. En la práctica, las muchas sales se degradan y por tanto se añaden como una forma de éster bishidroxílico que ha reaccionado previamente tal como se describe en los ejemplos.

Los procedimientos modificados son variaciones de cualquier procedimiento; combinar el producto intermedio en determinadas etapas. Por ejemplo, el procedimiento de ácido puede usarse sólo con sólo ácido tereftálico para producir su producto intermedio de bajo peso molecular y el procedimiento de éster puede usarse para producir el éster bishidroxietílico del poliéster sulfonado de homopolímero. Entonces se combinan estos dos productos intermedios y polimerizan en un copolímero más aleatorio. Otra variación es añadir el polímero modificado terminado al reactor de fusión y dejar que el procedimiento de fusión despolimerice el polímero modificado y entonces forme un copolímero aleatorio. Aunque no se ha encontrado que el sistema de tres componentes, de PET, PET-ionómero y poliamida sea tan eficaz como el copolímero más aleatorio del sistema de dos componentes (PET-ionómero, poliamida), el sistema de tres componentes se considera una parte de esta invención.

Otra técnica para fabricar el polímero modificado es transesterificar completamente un poliéster modificado con una gran cantidad de restos de compatibilizador iónico dando lugar a un poliéster sin modificar para crear un copolímero de bloqueo. Esto puede realizarse usando otras técnicas tales como un tiempo de residencia largo y/o extrusión a alta temperatura.

En las patentes estadounidenses n.ºs 3.936.389, 3.899.470, 5.178.950 y el United States Statutory Invention Registration (registro de invención establecido por ley de los Estados Unidos) n.º H 1760 se proporcionan otros métodos de incorporar comonomeros similares.

En el procedimiento de obtención de la composición, el poliéster, poliamida y compatibilizador iónico se combinan en estado fundido mediante cualquiera de las técnicas conocidas y entonces se moldean, forman o cuelan dando lugar a un artículo. La combinación en estado fundido implica calentar los materiales separados de modo que al menos el poliéster y la poliamida sean líquidos y exponer los líquidos a tensión de corte. Esto puede producirse en una prensa extrusora o un recipiente calentado y puede realizarse de manera continua o en una operación discontinua. Si el compatibilizador iónico no está unido a la poliamida o poliéster, la temperatura debe ser suficiente para licuarlo también. La combinación real podría producirse en un recipiente agitado o prensa extrusora, tal como máquina de moldeo por inyección. Una vez combinado en estado fundido el material se conforma dando lugar a un artículo.

Ejemplos de los artículos son películas, fibras, gránulos, preformas y formas moldeadas por inyección. A menudo estos artículos se tratan adicionalmente para obtener un artículo diferente tal como una botella, recipiente, bandeja, o película estirada. En algunos casos, la composición se introduce como una capa en el artículo y se convierte en una capa en el artículo producido final.

Para obtener el artículo, la combinación en estado fundido pasará a través de una boquilla o hilera. En el caso de películas o láminas, se empuja la composición combinada a través de una hilera y habitualmente sobre un rodillo. En el caso de una preforma o pieza moldeada por inyección, se empuja la composición combinada en estado fundido al interior del molde y adopta la forma del molde. En el caso del gránulo, se empuja la composición combinada en estado fundido a través de un orificio obteniendo una hebra que se corta. En el caso de la fibra, la hebra permanece sin cortar y se enrolla sobre una bobina.

Debido a que la poliamida y poliéster son ambos hidrocópicos, es preferible secar ambos antes de combinar en estado fundido. En general, la cantidad de humedad contenida por los materiales que van a combinarse no debe superar las 30 ppm de agua basándose en la cantidad total de poliéster en composición cuando se combina en estado fundido.

Trabajo experimental:

Se usaron en estos experimentos Ricon® 131MA5, disponible de Sartomer y Lithene® N4-5000-5MA, disponible de Synthomer, ambos oligómeros de polibutadieno (PBD) modificados con anhídrido maleico. Las propiedades se muestran en la tabla 1.

Para producir estos materiales modificados, se combinaron diferentes nailons con los PBD (dienos) en una prensa extrusora de doble husillo Werner ZSK-30. Las condiciones de extrusión y las composiciones de nailon/PBD se presentan en la tabla 2. Se sometieron a ensayo diferentes tipos de nailon, incluyendo nailon alifático (nailon 6 y 66) y de tipo MXD6. La tabla 3 muestra las características de los nailons empleados.

Tabla 1. PBD modificado con anhídrido maleico

Propiedad	RICON® 131MA5	LITHENE® N4-5000-5MA
Mn (Peso molecular promedio en número)	4700	5250

Grupos anhídrido promedio por cadena	2	2,5
Viscosidad a 25°C (poise)	15000	12000
Viscosidad a 50°C (poise)	-	3000
Vinilo - 1,2	18-33	10-20
Trans - 1,4	NI	50-60
Cis - 1,4	NI	25-35
Proveedor	Sartomer	Synthomer

Tabla 2. Combinaciones de nailon/PBD

ID	PBD	% de PBD	Resina de base	T(°C) a la salida	kg/h	Rpm a vacío
SC V05	Ricon® 131MA5	10	PET VFR 10538	265	3	100
SC V42B	Ricon® 131MA5	5	MXD6 6007	150/250	4	150
SC V58	Ricon® 131MA5	5	PA 6 Radilon S	240	4	150
SC V59	Ricon® 131MA5	2	MXD6 6007	260	6	150
SC V86	Lithene® N4 5000	6	Radilon S NH 6,6	260	6	150
SC V87	Lithene® N4 5000 5MA	6	Radilon S Natural 6	260	6	150
SC V88	Ricon® 131MA5	5	MXD6 Ultramid X 17	260	6	150

Tabla 3. Características del nailon

Calidad de nailon	Tipo de nailon	RV	GTA (grupos terminales amino) (meq/kg)	GTC (grupos terminales carboxilo) (meq/kg)	Proveedor
Radilon S	PA 6	2,6	55	55	Radici
Radilon A-NH	PA 66	2,6	80	28	Radici
Ultramid X-17	MXD-6	1,74	6	195	BASF
MXD6-6007	MXD-6	2,7	18	64	Mitsubishi

5

Para la producción de botellas de barrera activa, se combinaron nailons modificados con PET y sales de Co directamente en una máquina de inyección Arburg. La preparación de la muestra implicó la combinación de gránulos (PET y nailon modificado), la adición del 0,05% de aceite mineral y finalmente la cantidad deseada de neodecanoato de cobalto (20% de cobalto, de Shepherd). En general, el PET empleado fue nominalmente resina de alta I.V. de 0,84dl/g con 2% en moles de LiSIPA. Los ejemplos comparativos usaron un copolímero de PET modificado isoftálico que tenía una I.V. de 0,80 dl/g.

10

Se soplaron preformas de 28 g dando lugar a botellas de paredes rectas de 500 ml. Las botellas se sometieron a Fibox para evaluación de barrera de oxígeno. Fibox es un método de ensayo que mide la cantidad de oxígeno disuelto en el líquido. Bajas velocidades de permeación se asocian con bajas cantidades de oxígeno disuelto a lo largo del tiempo.

15

La composición de las preformas se observan en la tabla 4.

20 Tabla 4. Preforma y composición de botella

Identificación	Tipo de PET	Tipo de nailon	Aditivo de la tabla 2	Cobalto
1000-4 C-1	PET modificado con iso.	-	-	-
1016-4 C-2	PET modificado con iso.	7%, MXD6 6007		
1293-1 C-3	PET modificado con 2% de LiSIPA	3%, MXD6 6007		100 ppm
1189-1 C-4	PET modificado con iso.		1,5% de SCV05	100 ppm
1157-5 W-1	modificado con 2% de LiSIPA		3% de SCV58	100 ppm
998-3 W-2	PET modificado con 2% de LiSIPA		3% de SCV42B	100 ppm

1157-6 W-3	PET modificado con 2% de LiSIPA		3% de SCV59	100 ppm
------------	---------------------------------	--	-------------	---------

C = Ejemplo comparativo, W = Ejemplo de trabajo

Análisis de resultados:

5 La figura 1 muestra los resultados de Fibox para nailons Radilon® S (PA 6) y MXD6 6007 modificados con cantidades minoritarias de PBD, más 100 ppm de cobalto. Se incluyeron algunos materiales de barrera pasivos y activos comparativos para comparación.

10 Las muestras 998-3 y 1157-6 tienen rendimiento excepcional, con velocidad de permeación de oxígeno cero desde el primer día. Se obtuvieron ambas botellas con el 3% de MXD6-6007, que contenía el 5% y el 2% de PBD respectivamente, tal como se calculó sobre el contenido de nailon (correspondiente al 0,15% y el 0,06% del PBD total en la preforma).

15 La muestra 1157-5, que contenía el 3% de PA6 modificado con PBD (5% sobre nailon); el 0,15% del total tiene una velocidad de permeación mucho menor que la muestra preparada sólo con PBD o una barrera pasiva con el 7% de 6007.

20 La figura 2 compara los resultados de Fibox de botellas con el 3% de 6007, con y sin PBD, producidas estrictamente en las mismas condiciones, junto con algunas otras muestras para comparación, incluyendo una que contenía PBD/cobalto sin ningún nailon.

25 Se observa para la muestra 1293-1 (sin PBD) el comportamiento de inducción típico de una botella de bajo contenido en nailon, con neodecanoato de Co. En este caso, sólo tras aproximadamente 100 días y un exceso de 0,9 ppm, el sistema de eliminación se vuelve lo suficientemente activo para reducir la concentración de oxígeno en el interior de la botella. En aproximadamente 480 días la concentración de oxígeno alcanzó 1 ppm. Para la muestra con PBD y la misma cantidad de 6007/Co (998-3), no hay entrada de oxígeno en absoluto durante aproximadamente 250 días, alcanzando 1 ppm en algo más de 700 días. La sinergia entre MXD6 y PBD en presencia del compatibilizador iónico, LiSIPA es evidente ya que el resultado no es lo que se esperaría añadiendo sólo los rendimientos individuales de PBD y MXD6.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Recipiente hecho a partir de una composición que comprende un poliéster, un compatibilizador iónico, una poliamida, un compuesto de polidieno y un compuesto de metal de transición.
2. Recipiente según la reivindicación 1, en el que el compatibilizador iónico se deriva de la sal de ácido sulfoisoftálico o su éster dimetilico y se copolimeriza dando lugar al poliéster.
- 10 3. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la razón en peso de la poliamida con respecto al compuesto de polidieno está en el intervalo de 4:1 y 1000:1.
- 15 4. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el polidieno está presente como una razón con respecto a la poliamida de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% en peso con respecto a la poliamida.
- 20 5. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polidieno tiene grupos funcionales y al menos algunos de estos grupos han reaccionado con la poliamida.
6. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el poliéster está presente en el intervalo de aproximadamente el 9 al 99,8 por ciento en peso de la composición total.
- 25 7. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto de metal de transición está presente en el intervalo de aproximadamente 100 a 15.000 ppm de metal con respecto a la poliamida más el compuesto de polidieno.
- 30 8. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de metal de transición es un compuesto de cobalto.
9. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto de polidieno es polibutadieno.
- 35 10. Recipiente según la reivindicación 9, en el que el polibutadieno tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 7000.
11. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la poliamida se selecciona del grupo que consiste en MXD6 y nailon 6.
- 40 12. Recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el poliéster es un poliéster cristalizable derivándose al menos el 85% de sus unidades ácidas del ácido tereftálico.
13. Recipiente según la reivindicación 1, en el que el recipiente comprende una pared estirada.

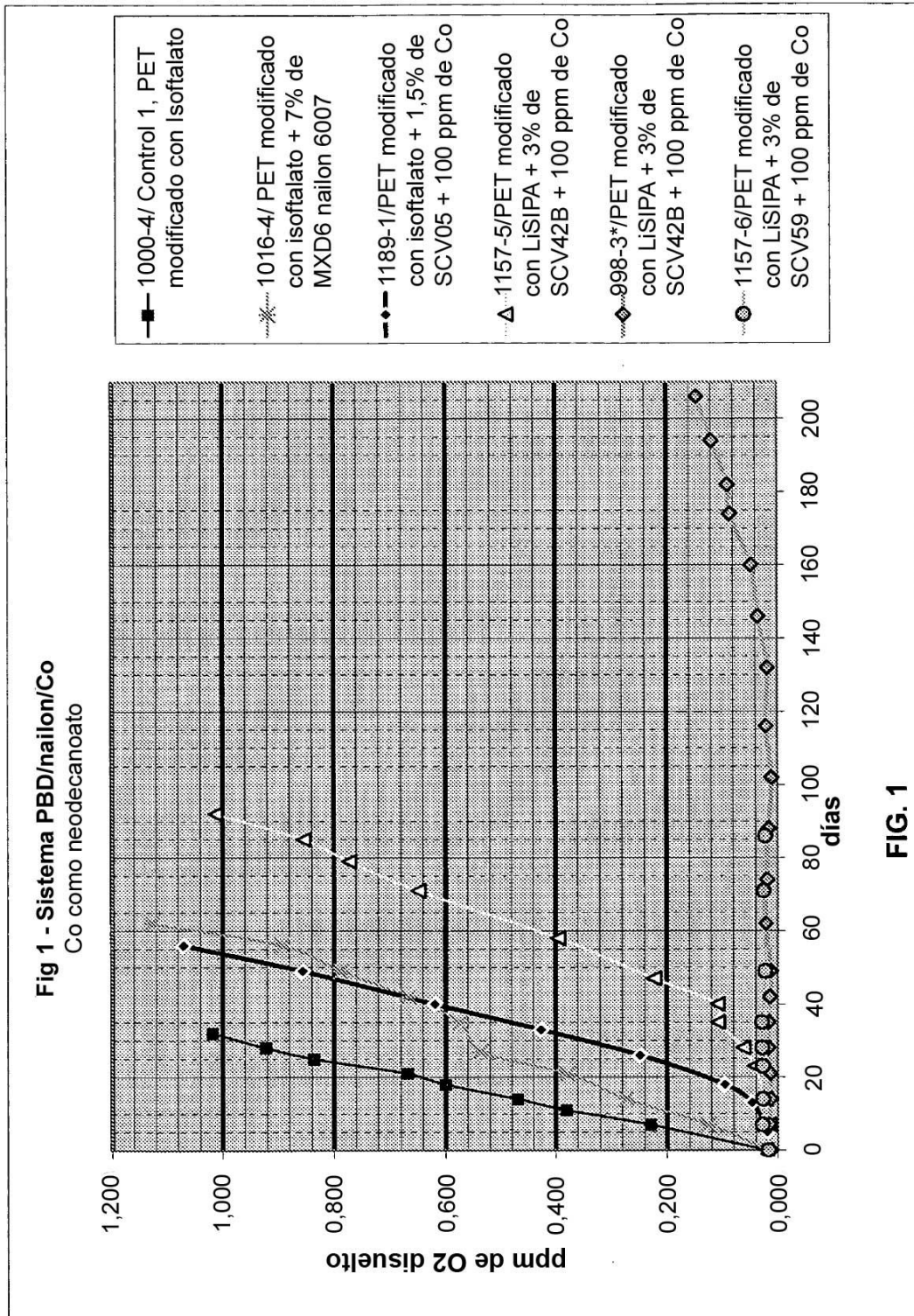


FIG. 1

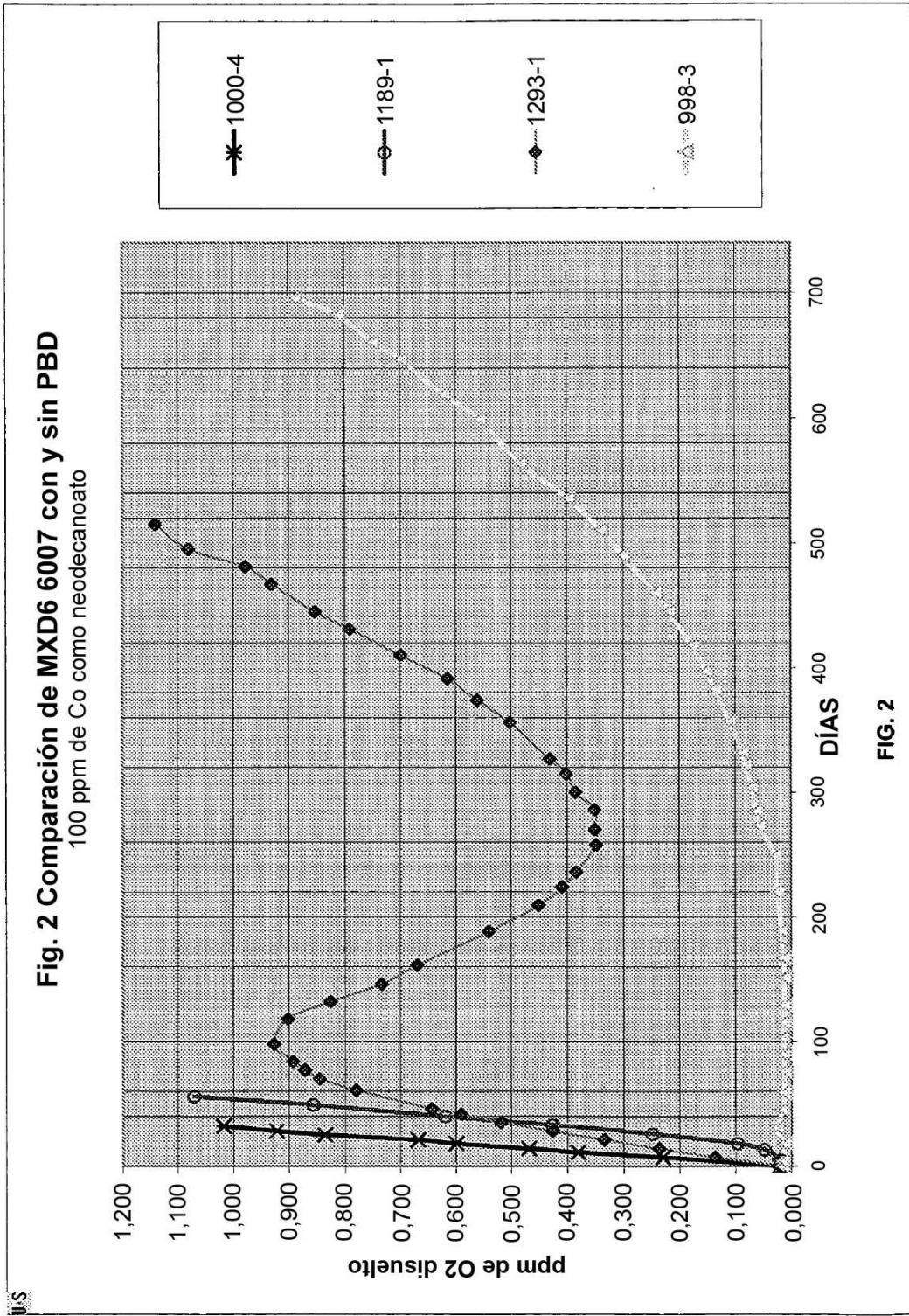


FIG. 2