

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 086**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/12** (2006.01)

**B29B 13/02** (2006.01)

**C08J 3/12** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2006 E 06753497 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 1883516**

54 Título: **Pellas compartimentadas de resina para depuración de oxígeno y proceso para tratar térmicamente dichas pellas de resina**

30 Prioridad:

**05.05.2005 US 677829 P**

**21.11.2005 US 738489 P**

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

**17.02.2016**

73 Titular/es:

**M&G USA CORPORATION (100.0%)**

**State Route 2**

**Apple Grove, WV 25502, US**

72 Inventor/es:

**SISSON, EDWIN A. y**

**FERRARI, GIANLUCA**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 560 086 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**

Pellas compartimentadas de resina para depuración de oxígeno y proceso para tratar térmicamente dichas pellas de resina

5 **Campo de la invención**

Esta memoria descriptiva se refiere a pellas de resina de acuerdo con la reivindicación 1 que se componen de por lo menos dos zonas compartimentadas en una configuración lado a lado.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Muchos artículos industriales se componen de múltiples componentes para mejorar económicamente sus propiedades. Los artículos de múltiples componentes hechos a partir de materiales termoplásticos y termofraguados son fabricados generalmente con un extrusor de mezclado por fusión final que combina de manera homogénea los diversos componentes en un artículo tal como una hoja, película, fibra, una botella o una parte moldeada por inyección, llamado con frecuencia una preforma. El artículo, particularmente la preforma, es con frecuencia procesado aún más para realizar otro artículo tal como por ejemplo, una botella, bandeja, frasco o bolsa.

20 A medida que las demandas de empaque se vuelven más complejas, se necesitan múltiples componentes para incrementar las propiedades funcionales del empaque. Compuestos de barrera al vapor o compuestos específicos tales como oxígeno es una de las más importantes de estas propiedades. Los materiales de barrera al oxígeno son costosos y, por lo tanto, es aconsejable reducir al mínimo su costo en el empaque final.

25 Tasas reducidas de transmisión de oxígeno se pueden obtener usando técnicas de barrera pasiva o activa. Las técnicas de barrera pasiva reducen la tasa de transmisión del vapor o líquido adentro del empaque. En contraste, las técnicas de barrera activa incorporan material(es) en la pared del empaque que reacciona(n) con el vapor o líquido de interés y, por lo tanto, previene su paso a través de la pared del contenedor.

30 Los empaques actuales integran el material de barrera pasiva en una capa separada en la pared del contenedor. Esto se logra usando un extrusor para fundir un componente principal y formar el artículo mientras que un segundo extrusor funde el material de barrera e inyecta el material de barrera en una capa separada del artículo que forma la pared del contenedor. Se puede, por ejemplo, mejorar las propiedades de barrera pasiva incorporando una capa de poliamida y una capa de poliéster para hacer un contenedor de capas múltiples o se puede mezclar en forma homogénea con el poliéster con la poliamida en la pared del contenedor a diferencia de que la poliamida se coloque en una capa separada.

35 La técnica de barrera activa implica la reacción de un componente en la pared de un contenedor con oxígeno. Tal reacción ha llegado a ser conocida como depuración de oxígeno. Las patentes de Estados Unidos 5.021.515, 5.049.624 y 5.639.815 describen materiales y procesos de empaque que utilizan composiciones de polímero capaces de depurar oxígeno; tales composiciones incluyen un componente orgánico oxidable, tal como una poliamida como m-xilileno adipamida (comúnmente llamada MXD6) y un promotor de oxidación de metal (tal como un compuesto de cobalto).

45 La patente de Estados Unidos 5.529.833 describe otra composición orgánica que comprende un depurador de oxígeno de hidrocarburo etilénicamente insaturado catalizado por un promotor tal como un catalizador de metal de transición y un contraión de cloruro, acetato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato o naftenato. Sales de metal típicas se seleccionan de 2-etilhexanoato de cobalto (II) y neodecanoato de cobalto (II).

50 Las patentes de Estados Unidos números 6.406.766, 6.558.762, 6.346.308, 6.365.247 y 6.083.585 muestran funcionalizar el componente oxidable tal como un oligómero de polibutadieno y hacerlo reaccionar en la estructura de base de la matriz de polímero principal, tal como un tereftalato de polietileno y/o sus copolímeros, (comúnmente llamado PET). Tal composición se puede incorporar en la pared del contenedor como una capa separada de la pared del contenedor o comprender la pared entera.

55 Depuradores de metal elementales o reducidos son otra técnica de barrera activa. Estos metales, usualmente en presencia de un promotor tal como cloruro de sodio, no son reactivos al oxígeno hasta que se exponen a humedad que activa la reacción. La ventaja del depurador de metal es que una pella que contiene un depurador a base de metal no reaccionará con el oxígeno a menos que se ponga en contacto con la humedad, un componente que es externo a la pella. El uso de un agente externo a la composición de la pella para iniciar la reacción hace de esto un sistema accionable. Esto es en contraste con los sistemas orgánicos anteriormente discutidos los cuales son activos cuando los ingredientes se combinan para hacer el contenedor o pella. Se observa que existen algunos compuestos reactivos al oxígeno que tienen tanto una reactividad inherente con el oxígeno como también una reactividad promovible y/o accionable.

65 La polimerización en fase sólida incrementa de manera eficiente el peso molecular, como se mide mediante

viscosidad intrínseca tanto de poliésteres como de poliamidas. En el proceso de polimerización en fase sólida las pellas son expuestas a temperaturas menores a la temperatura a la cual las pellas se vuelven líquidas. Esta exposición a la temperatura ocurre en presencia de una fuerza impulsora tal como un gas inerte o vacío. Los subproductos de la reacción de polimerización son retirados de la pella forzando así un incremento del equilibrio en el peso molecular del polímero. Debido a que tanto el poliéster como la poliamida son peletizados durante la fabricación, la patente de Estados Unidos 5.340.884 apoya combinarlos al punto donde una o la otra pella es cortada durante su fabricación original. Combinar el poliéster y la poliamida donde uno o la otra son cortados en pellas elimina un paso posterior de extrusión y corte. No obstante, combinar el poliéster y la poliamida en el primer paso de corte requiere que la pella de componentes múltiples de poliéster-poliamida posterior sea sometida a y sobreviva a los pasos de procesamiento térmico de cristalización, polimerización en fase sólida y secado. Estos pasos de procesamiento térmico pueden ocurrir de 40°C a una temperatura ligeramente menor a la temperatura a la cual la pella se vuelve líquida, tal como 1°C, o para más típicamente por razones comerciales, 5°C por debajo de la temperatura a la cual la pella se vuelve líquida.

Aunque la patente de Estados Unidos 5.340.884 apoya combinar el poliéster y la poliamida en el primer paso de corte, menciona que combinaciones dispersadas en forma homogénea de la poliamida y el poliéster en lotes maestros, concentrados y precompuestos no pueden ser expuestas a condiciones de polimerización en fase sólida sin destruir el peso molecular de la poliamida y causar cambios dramáticos de color. La patente de Estados Unidos 5.340.884 reduce al mínimo esto usando un concentrado de poliamida mezclado previamente que se va a combinar con el poliéster. Aunque un concentrado mezclado previamente puede reducir algunos de los efectos del procesamiento térmico posterior, no es muy efectivo. El concentrado de poliamida-poliéster sufre el mismo problema que las pellas de poliéster poliamida separadas secadas juntas.

El problema es combinado en el caso del sistema de depuración orgánica donde el promotor de oxidación es añadido cuando los polímeros son mezclados por fusión. El sistema es reactivo al oxígeno y cualquier tratamiento térmico posterior, e incluso el almacenamiento, se debe hacer en ausencia de oxígeno.

En un proceso de cristalización, el material en la pella se mueve desde ser sustancialmente amorfo a cristalino. Las pellas de polímeros son usualmente amorfas pero se cristalizarán cuando sean sometidas al calor y al tiempo. La cristalinidad es con frecuencia expresada como porcentaje de cristalinidad y con frecuencia es interpolada dividiendo la diferencia entre la densidad del material y la densidad amorfa del material entre la diferencia entre la densidad 100% cristalina y la densidad amorfa (0% cristalinidad). Para tereftalato de polietileno o el copolímero de tereftalato de polietileno, la densidad amorfa es 1,335 gm/cm<sup>3</sup>, la densidad cristalina es 1,445 gm/cm<sup>3</sup> y, por ende, la expresión para el porcentaje de cristalinidad para una muestra dada es:

$$(D_s - 1,335) / (1,445 - 1,335)$$

donde  $D_s$  es la densidad de la muestra en gm/cm<sup>3</sup>.

Los niveles de cristalinidad pueden ser determinados también mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC o D.S.C.) la cual relaciona la cantidad de calor requerida para fundir el material o la cantidad de calor requerido para fundir una muestra de 100% cristalinidad.

Mezclar previamente componentes reactivos al oxígeno en una pella sufre las mismas limitaciones que la combinación poliéster-poliamida. Mezclar previamente pellas reactivas al oxígeno es particularmente costoso porque las pellas mezcladas previamente son reactivas con el oxígeno y deben ser procesadas, almacenadas y transportadas en ausencia de oxígeno. Por lo tanto, las pellas reactivas al oxígeno son empacadas en ausencia de oxígeno bajo nitrógeno en bolsas de hoja delgada selladas.

De manera adicional, la pella reactiva al oxígeno mezclada previamente no funciona para tratamientos posteriores térmicos, tales como secado, cristalización o polimerización en fase sólida. Un precompuesto de un poliéster y un material reactivo al oxígeno debe ser secado antes del mezclado por fusión final. Por lo tanto, las pellas deben ser capaces de resistir el proceso de secado. Secar con aire caliente reduce de manera significativa la capacidad del material reactivo al oxígeno de consumir oxígeno.

La patente de Estados Unidos 6.406.766 muestra que los procesos posteriores de polimerización tales como secado, desvolatilización, cristalización, y polimerización en estado sólido disminuyen la capacidad de depuración de oxígeno y muestra que la pérdida de actividad de depuración de oxígeno puede ser reducida al mínimo realizando tales operaciones en estricta ausencia de oxígeno y limitando la exposición del copolímero a oxígeno después de dichas operaciones.

A pesar de sus limitaciones, el enfoque industrial actual mezcla previamente un material sensible al oxígeno con un promotor/catalizador en un lote maestro que contiene el componente principal del artículo terminado para crear un material reactivo al oxígeno, embarca el material reactivo al oxígeno en bolsas de hoja delgada y posteriormente seca el lote maestro en presencia de nitrógeno o vacío justo antes de la adición en el proceso de extrusión de mezclado por fusión final.

Una alternativa utiliza pellas separadas: una pella contiene el componente sensible al oxígeno y la otra pella contiene el componente principal y el promotor. La medición precisa de los componentes es difícil debido a estratificación causada por diversas propiedades de gravedad específica y electrostáticas de las pellas y mezclar previamente el componente sensible al oxígeno con los otros componentes y añadir el promotor/catalizador durante el paso de mezclado por fusión final puede eliminar los costos de almacenamiento pero vuelve a introducir las dificultades de medición y sistemas de alimentación separados.

La patente de Estados Unidos 5.627.218, y la patente de Estados Unidos 5.747.548 describen una pella compartimentada (zonificada) en donde componentes interactivos o interreactivos son mantenidos en compartimentos o zonas separadas de la pella hasta el paso de mezclado por fusión final. Los componentes interactivos/interreactivos son reactivos químicos los cuales son térmicamente activados para participar en una reacción química al utilizar la pella en una operación de moldeo. El tipo de reacción clasificado como interactivo o interreactivo son aquellos componentes que tienen reacciones que se deben llevar a cabo hasta término de modo que los productos puedan ser estandarizados y el crecimiento macromolecular pueda ser limitado durante el moldeo para prevenir que el producto se vuelva demasiado rígido para moldear. En contraste, la composición de pella compartimentada de la patente de Estados Unidos 5.627.218 utiliza la lentitud de las reacciones para permitir un llenado del molde fácil antes de que la reacción convierta materiales de flujo fácil en materiales de flujo menos fácil. Las tasas de reacción de los compuestos interreactivos/interactivos son casi universalmente lentas. Al mezclar por fusión, empiezan las interacciones de los materiales contenidos. Los tiempos de reacción los reactivos contenidos en la pella son generalmente prolongados en comparación con el tiempo requerido para el proceso de moldeo o extrusión. El incremento resultante del tamaño molecular y complejidad de enlazamiento mejora las propiedades físicas y tiene lugar en gran parte después de que el material es formado en una configuración final. Se puede permitir que una cura post moldeo tenga lugar lentamente o en cualquier momento se puede realizar una cura en horno.

El procesamiento de extrusión reactiva es típico de los termoestables. Aunque en teoría algunos poliéster-poliámidas pueden reaccionar ligeramente en lo que se conoce como transaminación, la reacción sería muy rápida y ciertamente no incrementaría el peso molecular o incrementaría la viscosidad, ni continuaría después del paso de extrusión por fusión.

Se sabe que el tereftalato de polietileno no reacciona con poli m-xilileno adipamida, MXD6.

Las patentes Estados Unidos 5.627.218 y 5.747.548 muestran que las pellas compartimentadas contienen uno o más reactivos químicos que son térmicamente activados para participar en una reacción química al utilizar las pellas en una operación de moldeo. Igualmente se pueden incluir catalizadores que mejoran la reacción. Además de al menos dos reactivos químicos, las patentes contemplan también aditivos no reactivos químicamente tales como fibras de refuerzo, colores, lubricantes y similares.

Al mantener los componentes interactivos/interreactivos separados hasta el mezclado por fusión, se usa una sola pella y se evitan los complicados sistemas de alimentación asociados con el paso de mezclado por fusión final. Ni la patente de Estados Unidos 5.627.218 ni la patente de Estados Unidos 5.747.548 contemplan o describen el uso de una pella compartimentada cuando la reacción es con un compuesto externo a la pella, tal como oxígeno.

La patente de Estados Unidos 6.669.986 describe el uso de la pella compartimentada para ayudar en el secado de poliésteres no cristalizables al rodearlos con un poliéster cristizable para prevenir obstrucción o adhesión. Para lograr esto, la patente de Estados Unidos 6.669.986 muestra que los componentes deben ser químicamente similares para tener utilidad en el procesamiento por fusión posterior. La patente de Estados Unidos 6.669.986 no describe ni contempla usar la pella compartimentada para proteger los productos de la reacción con un compuesto externo tal como el oxígeno en el aire.

La patente de Estados Unidos 6.669.986 describe también proteger los ingredientes de la pella del agua cuando el agua activa la reacción de un depurador de oxígeno a base de metal. Como se discute con anterioridad, ésta es protección de un mecanismo de accionamiento y no describe protección de reaccionar con un compuesto o cuando el promotor está dentro de la pella. Sin embargo, la patente de Estados Unidos 6.669.986 no muestra protección de los componentes de reaccionar con oxígeno.

Las patentes Estados Unidos 5.747.548 y 6.669.986 describen los tipos de pellas compartimentadas o zonificadas de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 y cómo hacer tales pellas compartimentadas o zonificadas. Ejemplos de composiciones no contempladas por la técnica anterior son las composiciones de pella en las que al menos uno de los componentes reacciona con compuestos en el ambiente tales como el oxígeno encontrado en el aire.

### Sumario de la invención

Se describen un proceso y artículos configurados para procesar térmicamente de manera simultánea al menos tres

5 compuestos cuando los tres compuestos comprenden un componente sensible al oxígeno, un componente inerte al oxígeno y un promotor de reacción en donde el componente sensible al oxígeno está presente en una primera zona compartimentada, y en donde el componente inerte al oxígeno está presente en una segunda zona compartimentada y la primera zona compartimentada y la segunda zona compartimentada están configuradas en una configuración lado a lado mediante la cual ninguna zona rodea a la otra zona en ningún plano de la pella. La realización preferida de la pella de la invención consiste esencialmente de dos compartimentos y, con mayor preferencia, solamente dos compartimentos. De manera favorable, estos compartimentos tienen una estructura continua.

10 La memoria descriptiva revela además un proceso para tratar térmicamente una pella de resina que comprende un compuesto sensible al oxígeno, un compuesto inerte al oxígeno y un promotor de reacción, en donde el compuesto sensible al oxígeno está presente en una primera zona compartimentada y en donde el componente inerte al oxígeno está presente en una segunda zona compartimentada que comprende calentar la pella de resina a una temperatura que se encuentra dentro del rango de 40 °C a una temperatura la cual es al menos 1 °C por debajo de la temperatura a la cual la pella se vuelve líquida.

### Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 ilustra una pella de resina con dos compartimentos o zonas en la configuración núcleo-cubierta la cual no es de acuerdo con la presente invención;

25 la figura 2 ilustra una pella de resina con dos compartimentos o zonas en la configuración núcleo-cubierta no de acuerdo con la presente invención, donde el núcleo está encapsulado, rodeado o encerrado por una capa de cubierta externa;

la figura 3 ilustra una pella de resina con tres compartimentos o zonas en una configuración en capas múltiples o de emparedado;

30 la figura 4 ilustra una pella de resina de tres zonas compartimentadas configuradas, no de acuerdo con la presente invención, en dos capas concéntricas que rodean un núcleo;

las figuras 5A, 5B, 5C ilustran ejemplos de diversas configuraciones de pella de resina de dos compartimentos, donde los compartimentos están dispuestos uno junto al otro en lo que se llama la configuración lado a lado.

### 35 Descripción detallada

40 La configuración compartimentada descrita en detalle más adelante tiene utilidad para sistemas reactivos al oxígeno permitiéndoles someterse a operaciones de tratamiento posterior térmico subsiguientes en un ambiente de oxígeno tal como aire que incluyen, mas no se limitan a, secado, desvolatilización, cristalización, polimerización en estado sólido y almacenamiento.

45 La pella de la configuración compartimentada contiene al menos un polímero inerte al oxígeno, tal como un poliéster, al menos un componente sensible al oxígeno, tal como una poliamida o un poliéster que contiene monómeros de polibutadieno, y al menos un promotor de reacción, tal como un compuesto de cobalto, que cuando el promotor de reacción es colocado en contacto con el componente sensible al oxígeno puede iniciar y/o catalizar, la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno y hacer así el componente sensible al oxígeno un componente reactivo al oxígeno.

50 Para los propósitos de esta memoria descriptiva, el componente que reacciona con el oxígeno es conocido como un componente reactivo al oxígeno o depurador de oxígeno. La reacción del componente con oxígeno es a menudo promovida por un componente adicional que está presente también en la pared del empaque. Un componente que se vuelve reactivo al oxígeno cuando está en presencia de un promotor es llamado un componente sensible al oxígeno. El promotor usualmente inicia y con frecuencia cataliza la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno. Después de que el componente sensible al oxígeno es expuesto al promotor y se vuelve reactivo con el oxígeno, el componente sensible al oxígeno se vuelve un componente reactivo al oxígeno. El componente sensible/reactivo al oxígeno puede ser orgánico, inorgánico o un metal en un estado de valencia reducida.

60 En contraste, la frase componente inerte al oxígeno se refiere a un componente que no se vuelve reactivo con el oxígeno cuando es colocado en contacto con el promotor a niveles que hacen del componente sensible al oxígeno un componente reactivo al oxígeno. Esto se puede determinar fácilmente combinando el componente sensible al oxígeno con el promotor y midiendo el consumo de oxígeno. El componente inerte al oxígeno propuesto es luego combinado únicamente con el promotor y la reactividad al oxígeno es medida. Se ha observado que la mayoría de los compuestos orgánicos presentan alguna cantidad de reactividad al oxígeno inherente muy pequeña. Un componente inerte al oxígeno debe presentar poca reactividad con oxígeno incrementada en presencia del promotor. Una buena guía es que el componente inerte al oxígeno en presencia del promotor tiene solamente dos veces la reactividad con oxígeno que el componente inerte al oxígeno en ausencia del promotor. Aunque dos veces

la reactividad del componente inerte al oxígeno con oxígeno es aceptable, la cantidad preferida de reactividad al oxígeno es que el componente inerte al oxígeno con el promotor debe mostrar menos de un 20% y de preferencia menos de 10% de incremento, y de preferencia ningún incremento, en consumo de oxígeno que el componente inerte al oxígeno sin el promotor. El incremento ligeramente más alto puede ser causado por cantidades traza de catalizador, contaminantes, e incluso el promotor el cual en y de sí mismo puede reaccionar con oxígeno a un grado pequeño.

En la realización conceptual básica de la figura 1, el polímero inerte al oxígeno, el componente sensible al oxígeno y promotor son colocados de manera heterogénea en zonas o compartimentos de la pella de modo que haya una cantidad insuficiente de promotor en contacto directo con el componente sensible al oxígeno para iniciar o catalizar en forma sustancial la reacción con oxígeno, pero que haya promotor más que suficiente para hacer esto cuando los ingredientes sean homogenizados cuando se mezclen durante el paso de extrusión por fusión final.

El promotor y el componente sensible al oxígeno pueden ser colocados en forma sustancialmente heterogénea en pellas a diferencia de ser dispersados o solubilizados en forma homogénea entre sí. En una realización, el componente sensible al oxígeno es colocado en un compartimento (véanse por ejemplo los elementos 5A1, 5B1 y 5C1 de las figuras 5A, 5B y 5C) y el promotor es distribuido en el componente inerte al oxígeno marcado 5A2, 5B2 y 5C2 de las figuras 5A, 5B y 5C en cantidades suficientes para iniciar y/o catalizar la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno cuando la pella es procesada en el paso de mezclado por fusión final. Con esta configuración el componente sensible al oxígeno debe permanecer esencialmente no reactivo con oxígeno hasta que se combine con el promotor durante el mezclado por fusión final. La pella de la invención puede ser ahora almacenada en un ambiente que contenga oxígeno tal como aire y ser sometida a tratamientos térmicos en presencia de oxígeno porque el compuesto sensible al oxígeno presenta poca o ninguna reactividad con oxígeno hasta el mezclado por fusión final.

El componente reactivo al oxígeno puede ser uno de muchos compuestos. El compuesto reactivo al oxígeno de esta realización particular es un componente sensible al oxígeno que requiere un promotor de reacción para iniciar o catalizar la reacción con oxígeno. Active Food Packaging, M. L. Rooney ed., 1995, p74-110, cuyas enseñanzas se incorporan en la presente como referencia, describe diversos tipos de compuestos sensibles al oxígeno orgánicos oxidables. Los compuestos sensibles al oxígeno son generalmente compuestos orgánicos etilénicamente insaturados y pueden tener al menos un hidrógeno alílico que es separado en presencia de oxígeno y un promotor que es un iniciador o catalizador.

En este contexto un catalizador puede ser un iniciador pero un iniciador no es siempre un catalizador. Generalmente, la reacción con oxígeno es muy lenta o inexistente sin la presencia del iniciador o catalizador. Un iniciador es cualquiera que inicia la rápida reacción del compuesto con oxígeno. Un catalizador puede tanto iniciar la reacción como incrementar la tasa de la reacción pero no participa en la reacción.

Las poliamidas, como las poliolefinas, se vuelven reactivas con el oxígeno en presencia de un catalizador de metal de transición y, por lo tanto, son también componentes sensibles al oxígeno. Por ende, las poliamidas son también uno de los componentes sensibles al oxígeno preferidos. Específicamente, las poliamidas que se describen más tarde son componentes sensibles al oxígeno adecuados. De esas poliamidas, se prefiere la porción m-xililén adipamida (MXD6). Polibutadieno, oligómeros de polibutadieno y terpenos son otros ejemplos de materiales sensibles al oxígeno que son promovidos (iniciados y/o catalizados) por un catalizador de metal de transición.

Otros ejemplos de compuestos orgánicos oxidables incluyen polibutadieno, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de oxidable polipropileno, y compuestos aromáticos pendientes de metilo. Muchas formas de polibutadieno funcionarán incluyendo aquellas con microestructuras de cis superior, vinilo superior y sindiotácticas.

Además de ser mezclado físicamente con el componente principal, el componente sensible al oxígeno se puede funcionalizar químicamente en una o más áreas y hacer reaccionar con un material compatible con el componente principal. La funcionalización puede colocar, por ejemplo, al menos un grupo carboxilo, hidroxilo, o amina en la porción. De preferencia hay dos grupos funcionales que ocurren en cada extremo de la porción. Los tipos de materiales compatibles con el poliéster son el producto de reacción de segmentos predominantemente policondensados seleccionados del grupo que consiste en poliésteres como se menciona en USA 21 CFR 177.1590 y poliamidas con una cantidad menor de segmentos de componente sensible al oxígeno seleccionados del grupo que consiste en polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo. USA 21 CFR 177.1590 describe los policondensados como elastómeros de poliéster producidos por la reacción de intercambio de éster cuando uno o más de los siguientes ftalatos - tereftalato de dimetilo, ortoftalato de dimetilo, e isoftalato de dimetilo - se hace reaccionar con alfa-hidroomega-hidroxipoli(oxitetrametileno) y/o 1,4 butanodiol de modo que el elastómero terminado tenga un peso molecular promedio en número entre 20.000 y 30.000. Estos condensados se pueden describir también como un policondensado que se compone de uno o más ftalatos seleccionados del grupo que consiste en tereftalato, ortoftalato e isoftalato, en donde dicho policondensado se compone además de uno o más glicoles seleccionados del grupo que consiste en alfa-hidro-omega-hidroxipoli(oxitetrametileno) y/o 1,4 butanodiol, y el policondensado tiene

un peso molecular promedio en número entre 20.000 y 30.000. El alfa-hidro-omega-hidroxipoli(oxitetrametileno) es la forma polimérica del 1,4 butanodiol. Mono-etilenglicol (etilenglicol) y su polímero conocido también como polietilenglicol son también adecuados.

5 Usualmente, la mejor compatibilidad se obtiene cuando el material de depuración de oxígeno se hace reaccionar con el componente principal en sí. Por ende, haciendo esas moléculas que contienen el material de depuración de oxígeno componentes sensibles al oxígeno con las moléculas sin que el material de depuración de oxígeno sean componentes inertes al oxígeno. La patente de Estados Unidos 6.406.766 describe cómo se puede lograr esto. Debido a que la patente de Estados Unidos 6.406.766 muestra hacer reaccionar el polibutadieno funcionalizado en el segmento de poliéster, sus inventores ven el polibutadieno funcionalizado como un monómero al segmento de poliéster. Para propósitos de esta descripción, el término polibutadieno funcionalizado es un equivalente al término monómero de polibutadieno encontrado en la patente de Estados Unidos 6.406.766. De preferencia, el depurador de oxígeno funcionalizado se hace reaccionar con el mismo tipo de material que el componente principal. En otras palabras, la mejor compatibilidad con tereftalato de polietileno se obtiene cuando el depurador de oxígeno funcionalizado se hace reaccionar con tereftalato de polietileno o un copolímero de tereftalato de polietileno.

El promotor es un iniciador o catalizador y es cualquier compuesto que inicia y/o acelera la reacción del compuesto sensible al oxígeno con oxígeno. El promotor es usualmente un metal de transición, lo más preferiblemente una sal de cobalto, tal como neodecanoato de cobalto y no es consumido por la reacción del material sensible al oxígeno con oxígeno. Además, el componente sensible al oxígeno es suficientemente no reactivo al oxígeno a menos que el promotor esté presente en cantidades suficientes. El promotor puede requerir también un evento externo a la pella tal como energía radiante (luz, luz UV, microondas) o contacto con otra sustancia tal como agua para iniciar la reacción con oxígeno o liberar el iniciador.

25 La cantidad de promotor es usualmente determinada de manera experimental, con base en la cantidad de consumo de oxígeno requerido, el tipo de componente sensible al oxígeno y el tipo de promotor. En un sentido general, la cantidad de promotor varía entre 30 y 1000 ppm del ion de metal al componente sensible al oxígeno. Sin embargo, se ha sabido también que valores entre 50 y 500 ppm y 100 a 300 ppm de ion de metal en peso del componente sensible al oxígeno promueven la reacción con oxígeno.

30 Otra realización es una pella compartimentada con una alta concentración de componente sensible al oxígeno junto a una capa del componente inerte al oxígeno que contiene al menos un poco del promotor. Por ejemplo, una pella lado a lado puede comprender una primera zona que comprende 95% del volumen de la pella, que comprende el material sensible al oxígeno tal como una poliamida y/o la estructura de polibutadieno, y comprende además una segunda zona que comprende 5% del volumen, en donde la segunda zona comprende el material inerte al oxígeno y el promotor. Aunque la configuración no se limita a lo siguiente, ejemplos de configuraciones que se encuentran dentro del alcance de esta invención son la forma de emparedado de la figura 3, y cualquiera de las variaciones de la configuración lado a lado mostrada en la figura 5. Esta pella podría ser sometida a todos los procesos térmicos con las pellas de poliéster o podría ser agregada a la secadora que alimenta el extrusor, y la pella puede ser almacenada en un ambiente de oxígeno sin iniciar la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno.

Una realización es colocar el componente sensible al oxígeno no promovido, de preferencia una poliamida tal como MXD6, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados u oligómeros de polibutadieno no hidrogenados que se hacen reaccionar en una estructura de base de poliéster en un componente de la pella y colocar el promotor de cobalto y poliéster en el otro componente. La figura 1 muestra esto para una configuración núcleo-cubierta, la figura 2 lo muestra para la cubierta del núcleo donde el núcleo está rodeado. La figura 3 muestra esto en una configuración de emparedado y la figura 4 muestra la configuración con múltiples configuraciones. Las figuras 5A, 5B y 5C muestran variaciones no limitantes de la configuración lado a lado. Una característica distintiva de la configuración lado a lado es que a diferencia de las configuraciones anular, núcleo-cubierta o encapsulada, que en la configuración lado a lado, ninguna de las zonas rodea la otra zona en ningún plan imaginario dibujado a través de la pella.

Como se muestra en la figura 3 y figuras 5A, 5B y 5C, debe ser evidente que estas estructuras cumplan los criterios anteriores. No hay ningún plano que atraviese la pella, en ninguna dirección que pudiera contener ambas zonas y hacer que una zona rodee completamente la otra zona.

55 Bajo la configuración compartimentada, el promotor, usualmente un compuesto de cobalto, se queda en la fase de poliéster (inerte al oxígeno) hasta el paso de mezclado por fusión final en cuyo momento el componente sensible al oxígeno es dispersado en todo el poliéster y entra en contacto íntimo con la sal de cobalto iniciando y catalizando así la reacción de oxígeno con el componente sensible al oxígeno. En este punto, el componente sensible al oxígeno se vuelve un componente reactivo al oxígeno.

60 El experto en la técnica reconocerá que la cantidad de promotor puede ser reducida al mínimo determinando el nivel máximo de promotor que se puede agregar al componente sensible al oxígeno pero no promover de manera significativa la reacción con oxígeno y determinando la cantidad total de promotor que se necesita para promover la reacción bajo dispersión completa del componente sensible al oxígeno en el componente inerte al oxígeno, y colocando al menos la cantidad restante de promotor en la cubierta de poliéster.

Igualmente vale la pena mencionar que el componente sensible/reactivo al oxígeno funcionalizado (no hidrogenado) puede estar presente en dos formas. Primero, puede estar presente como un material funcionalizado que aún no se ha hecho reaccionar en la estructura de base de polímero. La reacción en la estructura de base de un componente en otro compartimento ocurriría durante el mezclado por fusión final.

Para mayor claridad, algunas realizaciones pueden ser pellas que también tienen componentes interactivos/interreactivos además de reacción a subproductos y/u oxígeno. El componente sensible al oxígeno o componente reactivo al oxígeno puede o no ser uno de esos componentes interactivos/interreactivos. Una característica es la presencia de un promotor de la reacción del componente sensible al oxígeno con compuestos externos a la pella, tal como oxígeno, y que el promotor se mantiene separado del compuesto sensible al oxígeno o que el promotor en contacto con el compuesto sensible al oxígeno es lo suficientemente bajo para no iniciar la reacción con oxígeno de modo que cualquiera de las realizaciones reduce la tasa de reactividad al oxígeno de la pella a temperatura ambiente (23°C +/- 5°C) en 20% sobre una pella de control. La pella de control es una pella del mismo tamaño y composición aproximados, pero en donde los componentes son dispersados en forma homogénea.

La falta de reactividad al oxígeno de la estructura de pella dividida en zonas compartimentadas es demostrada en la serie de ejemplos I. La reactividad al oxígeno de la estructura dividida en zonas (IC) que contiene PET, el componente sensible al oxígeno (MXD6) y el promotor de reacción con oxígeno (neodecanoato de cobalto) es similar al control (IA) que contiene sólo PET y el componente sensible al oxígeno. La cantidad de oxígeno que se hace reaccionar después del primer día es virtualmente la misma con la estructura compartimentada sin mostrar incremento en el consumo durante el periodo de siete días. Se cree que el resultado bajo en el séptimo día del control se debe al hecho de que la muestra no fue colocada en el vial hasta a algún tiempo después de la fabricación. Durante este tiempo la cantidad pequeña de reactividad al oxígeno inherente ya había ocurrido.

En comparación, el ejemplo comparativo (IB) reaccionó con o consumió casi dos veces la cantidad de oxígeno en el periodo de siete días. La retención de la capacidad de depuración de oxígeno es demostrada en el ejemplo ID que es la estructura dividida en zonas de IC repetitizada para mezclar todos los ingredientes. De esta manera, los componentes son separados hasta que están listos para ser combinados en el último momento posible y el material sensible al oxígeno es convertido en un material reactivo al oxígeno.

Se menciona que los resultados experimentales se llevaron a cabo en la estructura de núcleo-cubierta correspondiente a la figura 1, y resultados similares son obtenidos cuando se moldean en configuraciones lado a lado como aquellas en las figuras 5A, 5B y 5C.

Secado, cristalización y polimerización en fase sólida son procesos térmicos que se benefician también de esta invención. El procesamiento térmico contemplado en esta invención ocurre por debajo de la temperatura a la cual el contenido de la pella se vuelve suficientemente líquido para causar que las zonas se entremezclen. Calentar la pella hasta que todos los componentes termoplásticos en la pella estén líquidos es conocido como procesamiento por extrusión. Aunque el procesamiento por extrusión es un tipo de procesamiento térmico, no es el tipo de procesamiento térmico practicado de acuerdo con esta invención y por lo tanto, es excluido. Por lo tanto, como se usa en la presente, la frase "calentar rápidamente la pella de modo que una cantidad suficiente del contenido de la pella se vuelva líquido de manera que las zonas se entremezclen" no es un tratamiento térmico contemplado para la invención.

Las siguientes realizaciones demuestran que los problemas de hacer reaccionar con oxígeno durante el almacenamiento o tratamiento térmico se pueden reducir de manera significativa, si no eliminar, a través de la colocación apropiada de los componentes en zonas o compartimentos de una pella con construcción compartimentada o zonificada. En una realización, los componentes sensibles al oxígeno se mantienen sin reaccionar con materiales externos tales como oxígeno hasta el mezclado por fusión final. Las patentes Estados Unidos 5.627.218 y 5.747.548 muestran muchas técnicas para fabricar pellas compartimentadas. En una realización, hay por lo menos dos zonas, o regiones en la pella, usualmente un núcleo y una cubierta. Sin embargo, para la configuración lado a lado el material es moldeado en dos hebras o dos capas.

Todas las pellas compartimentadas se obtienen usando al menos dos extrusores. Si se desea un tercer material en otra zona, se requiere un extrusor adicional. El primer extrusor suministra la alimentación de líquido que forma la primera zona la cual es extrudida en forma lineal. Para el diseño de núcleo-cubierta, el núcleo es colocado en el centro de la hebra. Al mismo tiempo, el segundo material es extrudido en el segundo extrusor en la segunda zona. En el diseño de capa de núcleo-cubierta, la segunda zona sería la capa de la cubierta que cubre en forma concéntrica el núcleo. En la configuración lado a lado, la primera zona es moldeada junto a la segunda zona. En la configuración lado a lado de entretabamiento como se ilustra en la figura 5B, el dado es configurado para producir las dos hebras de entretabamiento. La colocación del promotor depende de qué zona contiene el material sensible al oxígeno. Aunque se prefiere que la cantidad entera del promotor sea colocada en la zona que no contiene el material sensible al oxígeno, como se explica más adelante, se contempla también que parte del promotor sea colocado en la zona que contiene el material sensible al oxígeno.



En la configuración lado a lado, la primera zona sería co-extrudida junto a la segunda zona, o en la estructura de entretrebamiento como se demuestra en la figura 5B.

La patente de Estados Unidos 6.669.986 describe un aparato de dado de múltiples orificios para fabricar una pella de núcleo-cubierta. La figura 1 ilustra la pella compartimentada de núcleo-cubierta que tiene un núcleo 1 el cual está sustancialmente cubierto por una cubierta 2. En esta realización, el poliéster sería extrudido en la cubierta externa 2 y el material sensible al oxígeno (por ejemplo, MXD6, oligómeros de polibutadieno) extrudido en el núcleo 1. Es evidente para el experto en la técnica que la hebra podría consistir de más de dos capas concéntricas anulares, tal como la figura 4. Esto se podría lograr usando otro extrusor y un dado diferente.

El primer paso es extrudir una hebra de capas múltiples. En la configuración de núcleo-cubierta, un componente es extrudido en el centro de la pella y el otro componente es extrudido alrededor del componente central. En la configuración lado a lado, las dos zonas son extrudidas lado a lado. La hebra de capas múltiples extrudida es cortada por una peletizadora antes o después de ser enfiada, como se requiera, y formada en pellas de capa múltiple.

La hebra es luego enfiada. Por ejemplo, la hebra puede ser sumergida en un tanque de agua con agua fría. La hebra de capa múltiple enfiada con agua es de preferencia enviada a la peletizadora después de retirar la humedad superficial, con frecuencia realizado por una secadora rotativa.

La peletizadora corta la hebra de capa múltiple en una longitud especificada accionando una cuchilla rotativa, o similar.

En general, se fabrican pellas de capa múltiple con un diámetro externo de aproximadamente 2 a 8 mm. Igualmente, la presente invención no está limitada a pellas hechas a partir de hebras. Por ejemplo, como se revela en la patente de Estados Unidos 5.627.218, los polímeros termoplásticos pueden ser moldeados en hojas en capas que son después cortadas en forma de cubo también. En la construcción de emparedado o en capas tal como la figura 3, generalmente hay tres capas en donde la capa media 33 está dispuesta a manera de emparedado entre una primera capa externa 31 y una segunda capa externa 32.

La pella de hebras lado a lado co-extrudida es la misma estructura que la hoja lado a lado de dos capas cortada en el cubo, la única diferencia es la ruta de fabricación.

Las zonas compartimentadas se pueden clasificar como una primera zona compartimentada, una segunda zona compartimentada, y se puede marcar en forma consecutiva con cada número de zona que aumenta. Por ejemplo, un diseño de núcleo-cubierta tiene un mínimo de dos zonas compartimentadas. El diseño de cubierta de núcleo podría tener más zonas dependiendo del número de anillos concéntricos. El lado a lado podría tener también una cubierta que rodee dos configuraciones lado a lado.

El tamaño de la zona compartimentada se distingue de una zona asociada con una dispersión homogénea. La dispersión homogénea crea zonas, pero están finamente divididas y cada zona representa un porcentaje muy pequeño del volumen total de la pella. La zona compartimentada será un porcentaje mucho mayor del volumen total.

Esto es demostrado fácilmente usando la cubierta de núcleo mostrada en la figura 1. El porcentaje del volumen de la zona compartimentada (núcleo) con relación a la pella completa es la relación del diámetro del núcleo al diámetro de la porción cilíndrica de la pella. La relación de los radios funciona igualmente bien. Esta relación se puede estimar mirando el dado de extrusión y usando la relación de los diámetros de los orificios que moldean la hebra. La relación real se puede medir mediante SEM (microscopía electrónica de barrido), examen microscópico, o separación de los componentes y calculando el volumen requerido asociado con el peso con ajuste de densidad de los componentes recuperados.

Para ser una zona compartimentada, el volumen de la zona debe ser al menos 0,001 por ciento del volumen total de la pella. En el sentido práctico, se prefiere aún más 0,01 por ciento en volumen, y al menos 0,1 por ciento en volumen se prefiere de manera superlativa.

Una realización es el diseño lado a lado en donde un lado comprende poliamida m-xililen adipamida (MXD6) con un peso molecular promedio en número entre 4.000 y 50.000 y la cubierta comprende un poliéster, específicamente tereftalato de polietileno o copolímero de tereftalato de polietileno con una Viscosidad Intrínseca (I.V.) entre 0,4 y 1,2 dl/g. Una vez que se hace la pella, ambos materiales pueden ser procesados aún más bajo condiciones estándar de cristalización, polimerización en fase sólida o secado en aire sin impartir un cambio de color significativo al artículo terminado cuando se compara con un control que ha tenido el MXD6 dispersado en forma homogénea en el poliéster y sometido al mismo tratamiento térmico.

Se contempla específicamente que la pella configurada lado a lado comprende al menos un componente con una I.V. entre 0,2 y 1,2 dl/g. Por ejemplo, se podría usar un poliéster formador de película de al menos 0,45 dl/g, una I.V. de alimentación intermedia de 0,49 a 0,59 dl/g, con mayor preferencia 0,52 a 0,56 dl/g. La pella podría usar también

una resina de botella de poliéster de I.V. de alimentación que varía de 0,59 a 0,69 dl/g, con mayor preferencia 0,61 a 0,64 dl/g, con una I.V. típica para botellas que varía de 0,72 a 0,84 dl/g, con mayor preferencia 0,74 a 0,82 dl/g. Para bandejas de empaque la I.V. típica varía de 0,85 a 1,02 dl/g, con mayor preferencia de 0,89 a 0,95 dl/g. Se observa que aunque la I.V. medida de un polímero es un solo valor, ese valor representa el material mixto de las diversas longitudes de cadena de molécula. El incremento de I.V. típico durante el procesamiento térmico es al menos 0,1 dl/g, pero puede ser tan alto como 0,2 o incluso tan alto como 0,4 dl/g.

La configuración es indiferente en cuanto a si los materiales son cristalinos o amorfos. Por ejemplo, una pella con un lado de un PET de I.V. de 0,49 moldeado junto a o lado a lado de un componente que comprende nylon MXD6 con peso molecular promedio en número 25.000 (MXD6 – Grado 6007 de Mitsubishi Gas Chemical) antes de la cristalización es una de las realizaciones. La misma pella después de la cristalización es una de las realizaciones, como lo es la misma pella que ha sido polimerizada en fase sólida y la I.V. del PET es ahora 0,84 y el peso molecular promedio en número del nylon MXD6 ha incrementado también. El secado de una pella que ha sido polimerizada en fase sólida es también una de las realizaciones contempladas de los procesos térmicos.

Asimismo se contempla sustituir el polibutadieno u otros compuestos orgánicos sensibles al oxígeno por la MXD6 en las realizaciones anteriores. Esto incluiría la especie funcionalizada ya sea que se haya hecho reaccionar o no en otra cadena de polímero.

El experto en la técnica reconocerá que el peso molecular es con frecuencia incrementado durante el tratamiento térmico y que la ubicación de un componente en la pella influirá en la tasa del incremento de la I.V. Una vez que el peso molecular final ha sido decidido para cada componente, el experto la técnica seleccionará un peso molecular de inicio más bajo de cada componente respectivo de modo tal que el peso molecular final de cada componente después de procesamiento térmico sea el peso molecular deseado de cada componente requerido del artículo final. Esta I.V. de inicio puede ser determinada fácilmente por medio de técnicas de optimización iterativa tradicionales.

También el experto la técnica reconocerá que se puede hacer una pella con viscosidades intrínsecas y viscosidades de material fundido significativamente diferentes en diferentes zonas. Por ejemplo, es bien sabido que comonomeros polifuncionales tales como dianhídrido piromelítico (PMDA), y pentaeritritol incrementan la tasa de polimerización en fase sólida del poliéster y también reducen la temperatura para polimerización en estado sólido. Esto permite reducir la exposición a altas temperaturas durante un tiempo prolongado. La pella dividida en zonas con PET/PMDA en la cubierta permitiría el procesamiento de aquellos materiales que no pueden tolerar las condiciones de polimerización en fase sólida tradicionales. En esta realización la pella es construida con PET y la cantidad apropiada de PMDA en la cubierta externa y el material que no puede tolerar el tiempo y temperaturas tradicionales está en el núcleo. Muchos de los depuradores de acetaldehído y polímeros de barrera tales como alcohol polietilvinílico (EVOH) se encuentran en esta categoría. La pella es expuesta a condiciones de polimerización en fase sólida a una temperatura más baja o durante un tiempo mucho más corto, y en algunos casos una temperatura más baja durante menos tiempo que las condiciones tradicionales.

Se necesita reconocer que la separación absoluta de las zonas compartimentadas no resulta esencial. Aunque los materiales pueden estar en zonas separadas, puede haber algo de material sensible al oxígeno en la zona de poliéster y algo de poliéster en la zona sensible al oxígeno. Es la colocación del promotor y las cantidades del promotor en cada zona lo que determina la utilidad de la invención.

De hecho, la zona sensible al oxígeno o la zona de poliéster puede tener un compatibilizador dispersado en forma homogénea en esa zona para ayudar a compatibilizar el material sensible al oxígeno con el poliéster durante el paso de mezclado por fusión final.

Ejemplos de tales compatibilizadores para materiales sensibles al oxígeno de poliamida se encuentran en la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0013833 A1, la cual describe un contenedor con turbiedad baja que comprende al menos una primera capa que comprende una mezcla de polímero compatibilizada, tal mezcla de polímero compatibilizada comprende poliamida, PET o un copolímero que contiene PET, y por lo menos un compatibilizador seleccionado de PET modificado con ácido isoftálico (IPA) y ionómeros de PET. La solicitud describe también otros compatibilizadores. Esta solicitud describe que el PET modificado con IPA comprende de preferencia de 1 a 6 por ciento molar de IPA (ácido isoftálico). El ionómero de PET preferido es PET sulfonado. Otros compatibilizadores incluyen PET modificado con ácido p-toluensulfónico, PET modificado con dianhídrido piromelítico, y PET modificado con anhídrido maleico, ionómeros tipo poliolefina modificados con acrílico y bisfenol-A resina epoxi – E44 de bajo peso molecular, anhídrido trimelítico acoplado usando un acoplador bifuncional.

El compatibilizador es un compatibilizador iónico, de preferencia un copoliéster que contiene un grupo sal de sulfonato de metal. El ion de metal de la sal de sulfonato puede ser Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> y Ca<sup>++</sup>. El grupo sal de sulfonato está unido a un núcleo aromático tal como un núcleo de benceno, naftaleno, difenilo, oxidifenilo, sulfonildifenilo o metilendifenilo.

De preferencia, el un núcleo de ácido aromático es ácido sulfoisofáltico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoftálico, ácido 4-sulfonaftalen-2,7 dicarboxílico, y sus ésteres. El rango preferido del compatibilizador iónico es 0,1 a 2,0 por

ciento molar en peso de la porción ácido o glicol respectiva.

El compatibilizador puede existir como un tercer componente en la pella compartimentada y puede estar presente en cualquier compartimento. De manera alternativa, el compatibilizador iónico puede ser polimerizado en la cadena molecular de la resina de poliéster.

Polímeros termoplásticos adecuados para usar en un compartimento de la pella incluyen cualquier homopolímero o copolímero termoplástico. Ejemplos de estos incluyen poliamidas alifática, parcialmente aromática y aromática, tereftalato de polietileno, copolímeros de tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y sus copolímeros, tereftalato de politrimetileno y sus copolímeros, y naftalato de polietileno y sus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilideno, poli(acrilamida), poli(acrilonitrilo), acetato de polivinilo, ácido poliacrílico, polivinil metil éter, copolímero de etileno - acetato de vinilo, copolímero de etileno - acrilato de metilo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno - propileno, poli(1-hexeno), poli(4-metil-1-penteno), poli(1-buteno), poli(3-metil-1-buteno), poli(3-fenil-1-propeno) y poli(vinilciclohexano). Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos inertes al oxígeno incluyen tereftalato de polietileno, copolímeros de tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y sus copolímeros, tereftalato de politrimetileno y sus copolímeros, y naftalato de polietileno y sus copolímeros, poliésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilideno, poli(acrilamida), poli(acrilonitrilo), acetato de polivinilo, ácido poliacrílico, polivinil metil éter, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno - acrilato de metilo.

El polímero termoplástico usado en la presente invención comprende un polímero o copolímero de poliéster tal como tereftalato de polietileno o un copolímero cristalizante de tereftalato de polietileno. Un copolímero de tereftalato de polietileno o copolímero de tereftalato de polietileno es también expresado como co-poli(tereftalato de etileno). Un copolímero de tereftalato de polietileno o copolímero de tereftalato de polietileno es un poliéster en donde al menos 85% de las unidades ácidas de repetición con base en el número total de unidades ácidas se derivan de ácido tereftálico o el diéster de ácido tereftálico, al menos 85% de las unidades de glicol de repetición con base en el número total de unidades de glicol se derivan de etilenglicol y el resto de las unidades ácidas y/o de glicol se derivan de al menos otra unidad de repetición diferente. Una tercera y posterior unidad de repetición podría ser, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido 2, 6 naftalen dicarboxílico, ciclohexandimetanol, o 1, 4 butanodiol.

Para aclaración el término no modificado PET se refiere a tereftalato de polietileno o co-poli(tereftalato de etileno). El modificador cristalizante se refiere a la capacidad del polímero de ser cristalizado a algún grado como se mide mediante calorimetría de exploración diferencial (D.S.C.). Niveles de cristalinidad típicos varían de 5 a tan alto como 65 por ciento dependiendo del tipo de tratamiento térmico y técnicas de nucleación usadas. Típicamente un polímero se considerará amorfo cuando tiene menos de 5% de cristalinidad.

Existen dos tipos de estructuras cristalinas; una es cristalinidad inducida por deformación la cual ordena las moléculas exponiendo el material para forzar a una temperatura elevada por debajo del punto de fusión. Este tipo de cristalinidad es conocido también como orientación y ocurre cuando las fibras son estiradas o cuando las botellas son sopladas por estiramiento. Debido al orden y orientación de los cristales, los materiales con cristalinidad inducida por deformación son generalmente transparentes. La cristalinidad no inducida por deformación ocurre cuando el material amorfo es calentado en ausencia de un esfuerzo. El material se volverá blanco. Esta cristalinidad es de naturaleza aleatoria y es muy frágil. Las realizaciones de esta invención se pueden ejecutar en pellas amorfas (aquellas con menos de 5% de cristalinidad), pellas con cristalinidad inducida por deformación, pellas con cristalinidad no inducida por deformación y pellas con cristalinidad tanto inducida por deformación como no inducida por deformación. Pellas con ambos tipos de cristalinidad se derivarían de orientar la hebra durante el proceso de extrusión y luego exponer las pellas o hebra cortadas a calor suficiente para convertir parte del material amorfo restante en la pella a una morfología con cristalinidad no inducida por deformación.

Se entenderá que el polímero termoplástico adecuado para usar en la presente invención se puede hacer en una película, hoja o artículo moldeado por inyección.

Aunque los polímeros empleados en la presente invención se pueden preparar por medio de procedimientos de polimerización convencionales bien conocidos en la técnica, también se pueden preparar de otras maneras. Los polímeros y copolímeros de poliéster se pueden preparar por medio de polimerización en fase de fusión que involucra la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su diéster correspondiente. Igualmente se pueden usar diversos copolímeros que resultan del uso de múltiples dioles y diácidos. Polímeros que contienen unidades de repetición de solamente una composición química son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula son llamados copolímeros. Para mayor claridad, un polímero de tereftalato, isoftalato y naftalato con etilenglicol, dietilenglicol y ciclohexandimetanol contiene seis monómeros distintos y es considerado un copolímero. La diversidad de las unidades de repetición depende del número de diferentes tipos de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con uno o más diácidos, y algunas veces son llamados también terpolímeros. Además, la aleatorización de los monómeros no es necesaria. Un copolímero o terpolímero se refiere también a un polímero con diferentes monómeros ya sea que se encuentren en distribución en bloque o aleatoria.

Ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, mas no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen 2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido ciclohexandiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxiacético, ácido 1,2- fenilendioxiacético, ácido 1,4-fenilendioxiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares. Ésteres específicos incluyen, mas no se limitan a, ésteres ftálicos y diésteres naftálicos.

Se incluyen también los monómeros que crean ionómeros de poliéster tales como metalosulfonatos. En estos se incluyen las sales de isoftalato sulfonadas de litio, azufre y fósforo.

Estos ácidos o ésteres se pueden hacer reaccionar con un diol alifático que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un diol aromático que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, o un éter glicólico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Dioles adecuados incluyen, mas no se limitan a, 1,4-butanodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol, dietilenglicol, resorcinol e hidroquinona.

Comonómeros polifuncionales se pueden usar también, típicamente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 por ciento molar. Comonómeros adecuados incluyen, mas no se limitan a, anhídrido trimelítico, trimetilopropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol. Igualmente se pueden usar poliácidos o polioles formadores de poliéster.

Un ejemplo de polímero no limitante es tereftalato de polietileno (homopolímero PET) formado a partir de la reacción estequiométrica 1:1 aproximada de ácido tereftálico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es naftalato de polietileno (homopolímero PEN) formado a partir de la reacción estequiométrica 1:1 a 1:1,6 aproximada de ácido naftalendicarboxílico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es tereftalato de polibutileno (PBT). Copolímeros PET, copolímeros PEN y copolímeros PBT se prefieren también. Co- y ter- polímeros específicos de interés son PET con combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2, 6 naftálico o su diéster, y/o ciclohexandimetanol.

La reacción de esterificación o policondensación del ácido carboxílico o éster con glicol típicamente tiene lugar en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados incluyen, mas no se limitan a, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organo-magnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño, y óxido de germanio. Estos catalizadores se pueden usar en combinación con acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio. Se prefieren catalizadores que comprenden antimonio. Debido a la conveniencia de esta pella en empaque de alimentos, otros poliésteres y aditivos adecuados se listan en USA 21 CFR 177.1000-177.2910 (edición modificada de abril de 1997).

Otro ejemplo de poliéster es tereftalato de politrimetileno (PTT). Se puede preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido o éster alquílico aromático del mismo. Diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). Por consiguiente, el PTT de preferencia comprende al menos aproximadamente 80 por ciento molar ya sea de TPA o DMT. Otros dioles que pueden ser copolimerizados en tal poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexandimetanol, y 1,4-butanodiol. Ácidos aromáticos y alifáticos que se pueden usar simultáneamente para hacer un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebáico.

Catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y circonio. Compuestos de titanio catalíticos adecuados incluyen, mas no se limitan a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales de complejo de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio - dióxido de silicio, dióxido de titanio de contenido alcalino hidratado. Ejemplos específicos incluyen titanato de tetra-(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, tributilmonoacetiltitanato, triisopropilmonoacetil titanato, ácido tetrabenzoico titanato, oxalatos y malonatos de titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio, y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Compuestos de titanio catalíticos preferidos son tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio. Igualmente se pueden usar los compuestos de circonio correspondientes.

Los polímeros usados en esta invención pueden contener también pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos, y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a impartir un tono azul. Este compuesto de cobalto puede o no ser un promotor. Otros agentes que se pueden incluir son absorbedores de radiación infrarroja tales como negro de humo, grafito y diversos compuestos de hierro.

La polimerización en fase de fusión antes descrita puede estar seguida de un paso de cristalización y luego un paso de polimerización en fase sólida (SSP) para incrementar el peso molecular, como se mide mediante Viscosidad Intrínseca, necesario para la fabricación de botellas. La cristalización y polimerización se pueden realizar en una reacción de revoledor-secador en un sistema tipo lote. De manera alternativa, la cristalización y polimerización se pueden llevar a cabo en un proceso de fase sólida continua con el cual el polímero fluye de un recipiente a otro

después de su tratamiento térmico predeterminado en cada recipiente.

Las condiciones de cristalización para PET de preferencia incluyen una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. Las operaciones de procesamiento térmico típicas para cristalizar PET incrementan la cristalinidad del PET en la pella en el menos 5 por ciento. En las realizaciones de esta invención, la cristalinidad de cada componente, tal como PET, o poliamida, se puede incrementar en 5 por ciento, o el incremento en cristalinidad de los dos componentes combinados puede ser 5 por ciento. Cabe mencionar que el incremento en el porcentaje de cristalinidad no es un promedio ponderado de los componentes ni un porcentaje o valor relativo a la cantidad previa de cristalinidad. Un incremento en el porcentaje de cristalinidad, o incremento en la cristalinidad es el incremento absoluto en cristalinidad. Cuando la cristalinidad del PET y poliamida se combinan, el incremento en cristalinidad es el incremento absoluto en cristalinidad del PET más el incremento absoluto en cristalinidad de la poliamida. Por ejemplo, la frase "un incremento en la cristalinidad de al menos 5 por ciento" significa que al menos 5 por ciento del componente ha pasado de amorfo a cristalino. No significa que una pella con 20% de cristalinidad que pasa por un 5% de incremento en cristalinidad tiene 21% de cristalinidad. Significa que la pella tiene 25% de cristalinidad. En muchos casos el incremento en cristalinidad será un incremento de al menos diez por ciento y en algunos casos incluso tan alto como 15 a 20 por ciento.

Las condiciones de polimerización en fase sólida de preferencia incluyen una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 235°C, y con mayor preferencia de aproximadamente 215°C a aproximadamente 235°C. La polimerización en fase sólida se puede llevar a cabo durante un tiempo suficiente para elevar el peso molecular al nivel deseado, lo cual dependerá de la aplicación y viscosidad intrínseca inicial. Para una aplicación de botella típica, el peso molecular preferido corresponde a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 0,88 decilitro/gramo, como se determina por medio de los métodos descritos en la sección de métodos. El tiempo requerido para alcanzar este peso molecular puede variar de aproximadamente 8 a aproximadamente 45 horas.

Incrementos típicos en I.V. son al menos 0,1 dl/g, siendo más típicos incrementos de 0,2 a 0,4 dl/g.

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

Si el poliéster es un componente inerte al oxígeno, entonces una poliamida puede ser el componente sensible al oxígeno. Se puede describir que poliamidas adecuadas para ser el componente sensible al oxígeno comprenden la unidad de repetición ácido aminocaproico o A-D, en donde A es el residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcinol, o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de los mismos, y D es un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina, o 1,4-ciclohexandimetilamina, o una mezcla de los mismos. Estas poliamidas pueden variar en peso molecular promedio en número de 2.000 a 60.000 como se mide mediante titulación de grupo extremo. Estas poliamidas se pueden describir también como el producto de reacción de ácido aminocaproico con sí mismo y/o el producto de reacción de un residuo de ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcinol, o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de los mismos con un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina, o 1,4-ciclohexandimetilamina, o una mezcla de los mismos.

Los expertos en la técnica reconocerán muchas de las combinaciones como poliamidas disponibles comercialmente bien conocidas. El producto de reacción de los residuos de ácido sebácico con hexametilendiamina es nylon 610 y el producto de reacción de los residuos de ácido adípico y hexametilendiamina es nylon 66. El nylon 612 es otro nylon que se beneficia de la invención. El nylon 6 es un tipo especial de poliamida que se hace mediante la abertura de caprolactama y luego polimerización del ácido aminocaproico resultante que tiene una fórmula de  $H_2N-(CH_2)_5-COOH$ . La poliamida preferida es el producto de reacción de los residuos de ácido adípico y m-xililendiamina, conocida como poli-m-xililen adipamida. El producto es conocido comercialmente como MXD6 o nylon MXD6 y se puede comprar de Mitsubishi Gas Chemical Company, Japón.

Además, la poliamida se puede modificar con los monómeros que crean ionómeros de poliamida tales como metalosulfonatos. Incluidos en estos se encuentran las sales de isoftalato sulfonadas de litio, azufre y fósforo. Estas se podrían introducir, por ejemplo, como el ácido dicarboxílico, diéster antes de que se haga reaccionar, o diamina. La patente de Estados Unidos 3.328.484 describe tales copoliamidas modificadas.

## 60 Resultados experimentales

En todo el trabajo experimental, el poliéster y poliamidas fueron secados previamente y el tamaño de la pella fue 2 gramos/100 pellas. El tamaño de pella preferido es menor a 1,5 gramos/100 pellas y con mayor preferencia menor a 1,8 gramos/100 pellas.

65 Componentes compartimentados sensibles al oxígeno

Esta serie de experimentos demuestra la funcionalidad de mantener el promotor de oxígeno lejos del componente sensible al oxígeno.

5 En IA, (muestra de control), se hicieron pellas compartimentadas colocando 95 por ciento en peso de la pella de co-poli(tereftalato de etileno) (componente inerte al oxígeno) que es la resina de alimentación de peso molecular bajo (0,42 dl/g) usada para hacer el copolímero de tereftalato de polietileno de I.V. 0,84 (CLEARTUF® MAX de M&G Polymers USA) en la cubierta y 5 por ciento en peso de la pella de MXD6 (Grado 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japón) en el núcleo.

10 En IB, el ejemplo comparativo, se fabricó una pella de ejemplo comparativo dispersando de manera homogénea aproximadamente 95 por ciento en peso de la pella del copolímero de tereftalato de polietileno, aproximadamente 5% en peso de la pella de MXD6 (Grado 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japón), y 125 partes por millón de neodecanoato de cobalto (Shepherd Chemical, 20,5%). Los pesos específicos fueron 5396 gramos de copolímero de tereftalato de polietileno (componente inerte al oxígeno), 284 gramos de MXD6 (componente sensible al oxígeno) y 0,71 gramos de pastillas de neodecanoato de cobalto molidas (promotor).

15 En IC, el ejemplo de trabajo, se hicieron pellas compartimentadas colocando aproximadamente 95 por ciento en peso de la pella de co-poli(tereftalato de etileno) y 125 partes por millón en peso de la pella de pastillas de neodecanoato de cobalto molidas en la cubierta y aproximadamente 5 por ciento en peso de la pella de MXD6 (Grado 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japón) en el núcleo.

20 En ID, el ejemplo confirmatorio, las pellas compartimentadas de IC fueron repeletizadas para mezclar juntos el núcleo y la cubierta.

25 Todas las pellas se hicieron al mismo tamaño y luego se analizaron para depuración de oxígeno a temperatura ambiente colocando aproximadamente 4 gramos de pellas en el vial de cromatografía de gases, sellando el vial y luego analizando la cantidad de oxígeno depurado. Cada vial fue analizado solamente una vez. Los resultados de depuración de siete días se muestran en la tabla I.

30 La prueba es altamente variable a niveles bajos de depuración de oxígeno. Muchos polímeros, en particular inmediatamente después del peletizado, miden una reactividad baja con oxígeno que no incrementa con el tiempo. Por ejemplo, en IA, el sistema es no reactivo (sin cobalto) y la muestra de un día mostró 0,0104 cc mientras que la muestra de siete días mostró 0,0009 cc de oxígeno que reaccionó. La falta de reactividad al oxígeno de la invención (IC) es demostrada por la baja reactividad del día uno que es similar al control y falta de incremento en el consumo de oxígeno del día uno al día siete. El ejemplo confirmatorio mostró una reactividad baja similar en el día uno, pero un marcado incremento en el consumo de oxígeno después de siete días, indicando que los materiales son reactivos una vez que se combinan en una dispersión homogénea.

40 TABLA I - Estructura de depuración de oxígeno

Construcción		cc O2 que reaccionó por gramos de pellas en 1 día	cc O2 que reaccionó por gramos de pellas en 7 días
Control IA	Cubierta: 95% PET Núcleo: 5% MXD6	0,0104	0,0009
Ejemplo comparativo IB	Dispersión homogénea de 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm neodecanoato de Co		0,0210
Ejemplo de trabajo IC	Cubierta: 95% PET, 125 ppm neodecanoato de Co Núcleo: 5% MXD6	0,0113	0,0130
Ejemplo confirmatorio ID - (IC repeletizado)	dispersión homogénea 5C repeletizada de 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm neodecanoato de Co	0,0114	0,0346

Se obtienen resultados similares si los compuestos son moldeados en la configuración lado a lado.

45 MÉTODOS DE PRUEBA

Reactividad al oxígeno

La cantidad de oxígeno que reacciona por las pellas de la invención es determinada y comparada con una pella de control de tamaño similar con la misma cantidad de ingredientes. En el caso del control, los ingredientes son

dispersados en forma homogénea en toda la pella. O, de manera alternativa, el promotor es dispersado en el componente sensible al oxígeno el cual es luego dispersado posteriormente en el material inerte al oxígeno.

5 La reactividad al oxígeno puede ser determinada colocando pellas del control en un recipiente sellado y el mismo número de pellas compartimentadas de tamaño y peso similar en un recipiente sellado del mismo tamaño. Estos recipientes se mantienen a la misma temperatura y el agotamiento de oxígeno en cada recipiente es medido en un cierto punto en el tiempo, de preferencia siete días. Por ejemplo, se puede colocar la misma cantidad de pellas del mismo tamaño en dos viales de cromatografía de gases y sellar. El vial A contendrá la dispersión homogénea. El vial B contendrá la realización. Los viales se mantienen en el mismo ambiente (temperatura, de preferencia 23 +/- 5°C) durante siete días. El nivel de temperatura real no es tan esencial como mantener ambos viales expuestos al mismo perfil de temperatura durante los siete días. Después de siete días, cada vial es analizado para su contenido de oxígeno. La reducción en contenido de oxígeno de cantidades atmosféricas de oxígeno es la cantidad de oxígeno depurado o que reaccionó. Las variaciones en el peso de la pella son explicadas dividiendo la cantidad de oxígeno consumido entre la cantidad de material en el vial y expresando el valor en centímetros cúbicos de oxígeno depurado (que reaccionó) por gramos de polímero. Si las pellas son del mismo tamaño y se usa un número equivalente de pellas, este ajuste de normalización no es necesario. Se puede hacer la misma prueba colocando las pellas en una bolsa de hoja delgada y analizando el gas en la bolsa de hoja delgada para la reducción en oxígeno. La construcción exitosa consumirá al menos 20 por ciento menos oxígeno que el control en el periodo de siete días.

#### 20 Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca de tereftalato de polietileno de cristalinidad baja y peso molecular intermedio y polímeros relacionados que son solubles en 60/40 fenol/tetracloroetano fue determinada disolviendo 0,1 gramos de polímero o pella molida en 25 ml de solución 60/40 fenol/tetracloroetano y determinando la viscosidad de la solución a 30°C +/- 0,05 con relación al solvente a la misma temperatura usando un viscosímetro Ubbelohde 1B. La viscosidad intrínseca es calculada usando la ecuación de Billmeyer basada en la viscosidad relativa.

30 La viscosidad intrínseca de tereftalato de polietileno de peso molecular alto o altamente cristalino y polímeros relacionados que no son solubles en fenol/tetracloroetano fue determinada disolviendo 0,1 gramos de polímero o pella molida en 25 ml de 50/50 ácido trifluoroacético/diclorometano y determinando la viscosidad de la solución a 30°C +/- 0,05 con relación al solvente a la misma temperatura usando un viscosímetro Ubbelohde Tipo OC. La viscosidad intrínseca se calcula usando la ecuación de Billmeyer y convertida usando una regresión lineal para obtener resultados que sean consistentes con aquellos obtenidos usando solvente 60/40 fenol/tetracloroetano. La regresión lineal es:

35 I.V. (en 60/40 fenol/tetracloroetano) = 0,8229 x I.V. (en 50/50 ácido trifluoroacético/diclorometano) + 0,0124.

#### Determinaciones de cristalinidad

40 La determinación de cristalinidad se puede realizar por medio de cualquiera de las técnicas comunes. No obstante, para pellas que contienen múltiples compuestos en cualquiera de los métodos, la densidad medida o las cantidades de calor requeridas (técnica DSC) se ajustan mediante el promedio ponderado de la cantidad del compuesto en la pella.

#### 45 Separación de componentes y determinación de la cantidad de componente en la pella

La cantidad de cada componente en la pella se puede determinar mediante muchas técnicas diferentes. Por ejemplo, se puede saber cuánto del compuesto se añadió al fabricar la pella, se puede separar físicamente los componentes, o se puede separar los componentes disolviendo los componentes unos lejos de nosotros, retirando el solvente y tomando el peso. En el caso de poliamida-PET, se puede usar ácido fórmico para disolver la poliamida fuera del núcleo, dejando la cubierta de PET. La cantidad de PET se puede pesar directamente y la cantidad de poliamida se puede determinar por diferencia. Si el núcleo de poliamida contiene otros compuestos que no sean solubles en ácido fórmico, la solución puede ser filtrada y la poliamida precipitada del ácido fórmico agregando agua. La muestra es luego secada y la cantidad de poliamida es determinada por medio de pesaje directo. En cualquier caso, pequeñas cantidades de aditivos u otros materiales que no sean poliamida o que no sean PET no afectarían el valor absoluto de la cristalinidad a ningún grado significativo.

Una vez separada de la pella, se puede determinar la cristalinidad individual o viscosidad intrínseca del componente. A menos que se indique específicamente otra cosa, las partes y porcentajes están dados en peso.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una pella de resina que comprende respectivos componentes en unas zonas compartimentadas primera (5A1, 5B1, 5C1) y segunda (5A2, 5B2, 5C2) en la que la primera zona compartimentada (5A1, 5B1, 5C1) y la segunda zona compartimentada (5A2, 5B2, 5C2) están configuradas en una configuración lado a lado mediante la cual ninguna zona rodea a la otra zona en ningún plano de la pella, caracterizada porque comprende un componente sensible al oxígeno presente en la primera zona compartimentada (5A1, 5B1, 5C1), un componente inerte al oxígeno presente en la segunda zona compartimentada (5A2, 5B2, 5C2) y un promotor de reacción, volviéndose reactivo al oxígeno dicho componente sensible al oxígeno cuando está en presencia del promotor que es cualquier compuesto que inicia y posiblemente cataliza la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno, y siendo dicho componente inerte al oxígeno un componente que no se vuelve reactivo con el oxígeno cuando está situado en contacto con el promotor a niveles que hacen del componente sensible al oxígeno un componente reactivo al oxígeno.
- 2.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente inerte al oxígeno comprende tereftalato de polietileno o un copolímero de tereftalato de polietileno.
- 3.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 4.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.
- 5.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 6.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el metal de transición es cobalto.
- 7.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente sensible al oxígeno comprende un compuesto orgánico oxidable.
- 8.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 9.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.
- 10.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 11.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el metal de transición es cobalto.
- 12.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo.
- 13.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 14.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.
- 15.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 16.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el metal de transición es cobalto.
- 17.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno y polibutadieno funcionalizado.
- 18.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 17, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 19.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.



- 20.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 5 21.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el metal de transición es cobalto.
- 22.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente sensible al oxígeno comprende una poliamida seleccionada del grupo que consiste en ácido aminocaproico que reacciona con sí mismo, el producto de reacción de un residuo de ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcinol, o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de los mismos con un residuo de una diamina seleccionada del grupo que consiste en m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina, o 1,4-ciclohexandimetilamina, o una mezcla de los mismos.
- 10
- 23.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 22, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 15
- 24.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 23, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.
- 20
- 25.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 23, en la que el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 26.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 23, en la que el metal de transición es cobalto.
- 25
- 27.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente sensible al oxígeno comprende nylon MXD-6, nylon 6, nylon 66, o mezclas de los mismos.
- 28.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 27, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 30
- 29.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 28, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.
- 35
- 30.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 28, en la que el metal de transición está seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 31.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 28, en la que el metal de transición es cobalto.
- 40
- 32.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente sensible al oxígeno es el producto de reacción de segmentos predominantemente policondensados que comprenden uno o más ftalatos seleccionados del grupo que consiste en tereftalato, ortoftalato e isoftalato, en la que dicho policondensado comprende además uno o más glicoles seleccionados del grupo que consiste en alfa-hidroomega-hidroxipoli(oxitetrametileno), 1,4 butanodiol, polietilenglicol y etilenglicol, y poliamidas con una cantidad menor de segmentos de porción sensible al oxígeno seleccionados del grupo que consiste en polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo.
- 45
- 33.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 32, en la que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 50
- 34.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 33, en la que el metal de transición está en forma de una sal de metal de transición y/o un óxido de metal de transición.
- 55
- 35.- Una pella de resina de acuerdo con la reivindicación 34, en la que el metal de transición es cobalto.
- 36.- Un proceso para tratar térmicamente una pella de resina que comprende calentar la pella de resina especificada en la reivindicación 1 a una temperatura que está dentro del rango de 40°C a una temperatura que es al menos 1°C por debajo de la temperatura a la cual la pella se vuelve líquida.
- 60
- 37.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el tratamiento térmico comprende exponer la pella a una temperatura que está dentro del rango de 70°C a una temperatura que es al menos 5°C por debajo de la temperatura a la cual la pella se vuelve líquida.
- 65
- 38.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 36, en el que la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para incrementar la cristalinidad del primer componente o

segundo componente en al menos 5 por ciento.

- 5 39.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente inerte al oxígeno es una primera resina termoplástica y el componente sensible al oxígeno es una segunda resina termoplástica y la pella es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente de modo que el incremento en la cristalinidad del primer componente agregado al incremento en la cristalinidad del componente inerte al oxígeno es por lo menos 5 por ciento.
- 10 40.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que la pella de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para retirar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 15 41.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que al menos una de las resinas termoplásticas tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico y en el que la pella de resina es tratada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para incrementar la viscosidad intrínseca de la resina termoplástica con una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico en al menos 0,1 dl/g.
- 20 42.- El proceso térmico de acuerdo con la reivindicación 39, en el que la primera resina termoplástica es un poliéster seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno y co-poli(tereftalato de etileno) cristalizable.
- 25 43.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que el tratamiento térmico comprende exponer la pella a una temperatura entre 70°C y una temperatura que es 5°C menor al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 30 44.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para incrementar la cristalinidad del primer componente o segundo componente en al menos 5 por ciento.
- 35 45.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que el componente sensible al oxígeno comprende un residuo seleccionado del grupo que consiste en una unidad de repetición de ácido aminocaproico y la unidad de repetición de A-D, en el que A es un residuo de un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido adipico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcinol, o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de los mismos, y en el que D es un residuo de una diamina seleccionada del grupo que consiste en m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina, o 1,4-ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de los mismos.
- 40 46.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 45, en el que el tratamiento térmico comprende exponer la pella a una temperatura entre 70°C y una temperatura que es 5°C menor al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 45 47.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 45, en el que la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para incrementar la cristalinidad del primer componente o segundo componente en al menos 5 por ciento.
- 50 48.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 45, en el que la pella de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para retirar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 55 49.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 45, en el que al menos una de la primera o segunda resina termoplástica tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico y en el que la pella de resina es tratada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para incrementar la viscosidad intrínseca del componente con una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico en al menos 0,1 dl/g.
- 60 50.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que el componente sensible al oxígeno comprende nylon MXD-6, nylon 6, nylon 66, o mezclas de los mismos.
- 65 51.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 50, en el que el tratamiento térmico comprende exponer la pella a una temperatura entre 70°C y una temperatura que es 5°C menor al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 60 52.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 50, en el que la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para incrementar la cristalinidad del primer componente o segundo componente en al menos 5 por ciento.
- 65 53.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 50, en el que la pella es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente de modo que el incremento en la cristalinidad de la primera resina termoplástica agregado al incremento en la cristalinidad de la segunda resina termoplástica es por lo menos 5 por

ciento.

- 54.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 50, en el que la pella de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para retirar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 55.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 50, en el que al menos una de la primera o segunda resina termoplástica tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico y en el que la pella de resina es tratada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para incrementar la viscosidad intrínseca del componente con una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico en al menos 0,1 dl/g.
- 56.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que el componente sensible al oxígeno comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo.
- 57.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 56, en el que el tratamiento térmico comprende exponer la pella a una temperatura entre 70 °C y una temperatura que es 5 °C menor al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 58.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 56, en el que la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para incrementar la cristalinidad del primer componente o segundo componente en al menos 5 por ciento.
- 59.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 56, en el que la pella es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente de modo que el incremento en la cristalinidad de la primera resina termoplástica agregado al incremento en la cristalinidad de la segunda resina termoplástica es por lo menos 5 por ciento.
- 60.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 56, en el que la pella de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para retirar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 61.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 56, en el que al menos una de la primera o segunda resina termoplástica tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico y en el que la pella de resina es tratada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para incrementar la viscosidad intrínseca del componente con una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico en al menos 0,1 dl/g.
- 62.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno y polibutadieno funcionalizado.
- 63.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que el tratamiento térmico comprende exponer la pella a una temperatura entre 70 °C y una temperatura que es 5 °C menor al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 64.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para incrementar la cristalinidad del primer componente o segundo componente en al menos 5 por ciento.
- 65.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que la pella es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente de modo que el incremento en la cristalinidad de la primera resina termoplástica agregado al incremento en la cristalinidad de la segunda resina termoplástica es por lo menos 5 por ciento.
- 66.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que la pella de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y la pella de resina es procesada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para retirar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 67.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 42, en el que al menos una de la primera o segunda resina termoplástica tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico y en el que la pella de resina es tratada térmicamente en el rango de temperatura durante tiempo suficiente para incrementar la viscosidad intrínseca del componente con una viscosidad intrínseca de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico en al menos 0,1 dl/g.

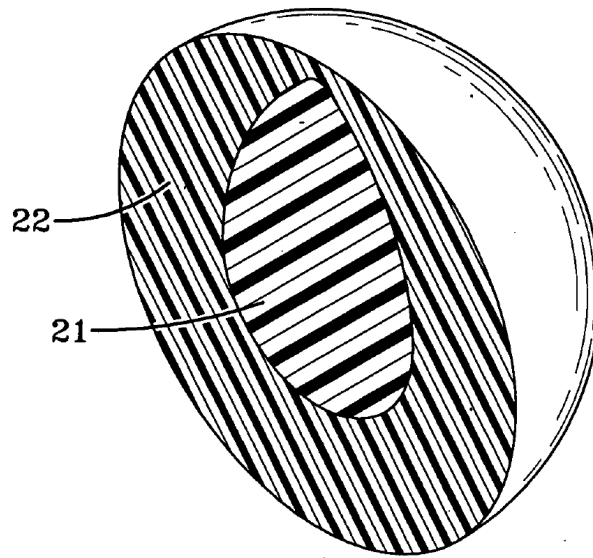
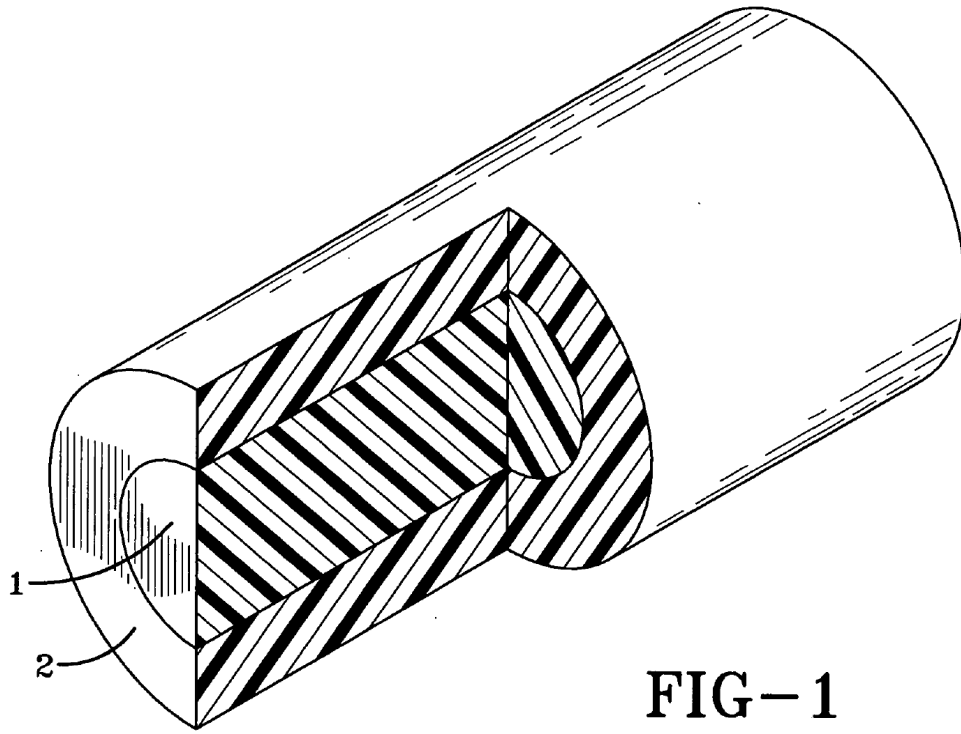
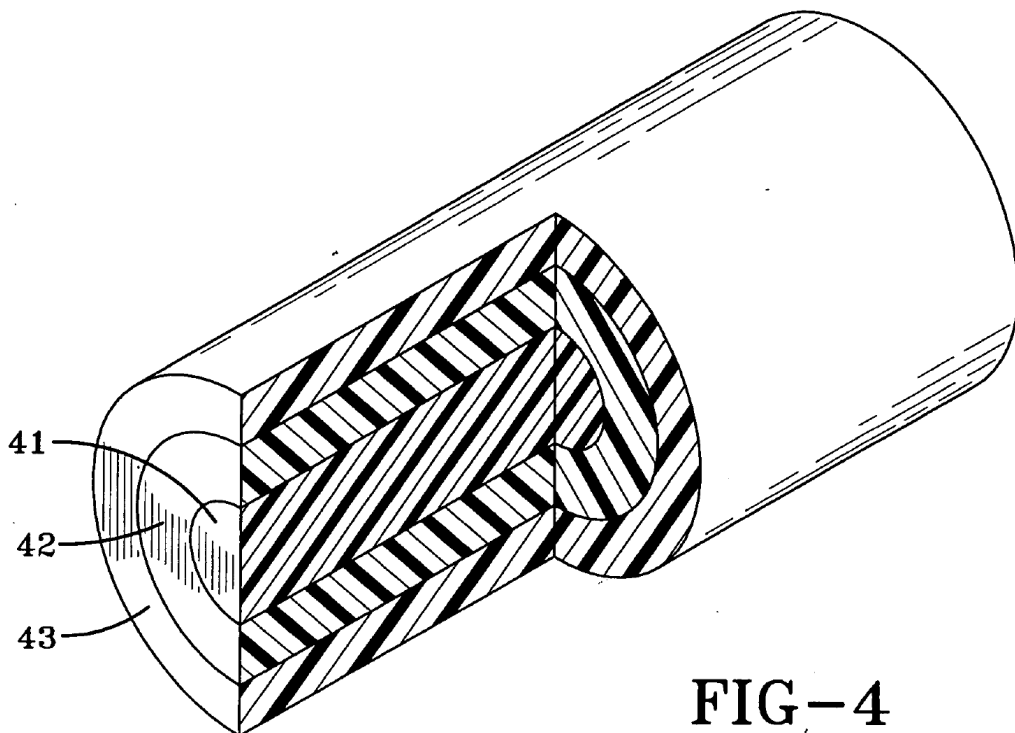
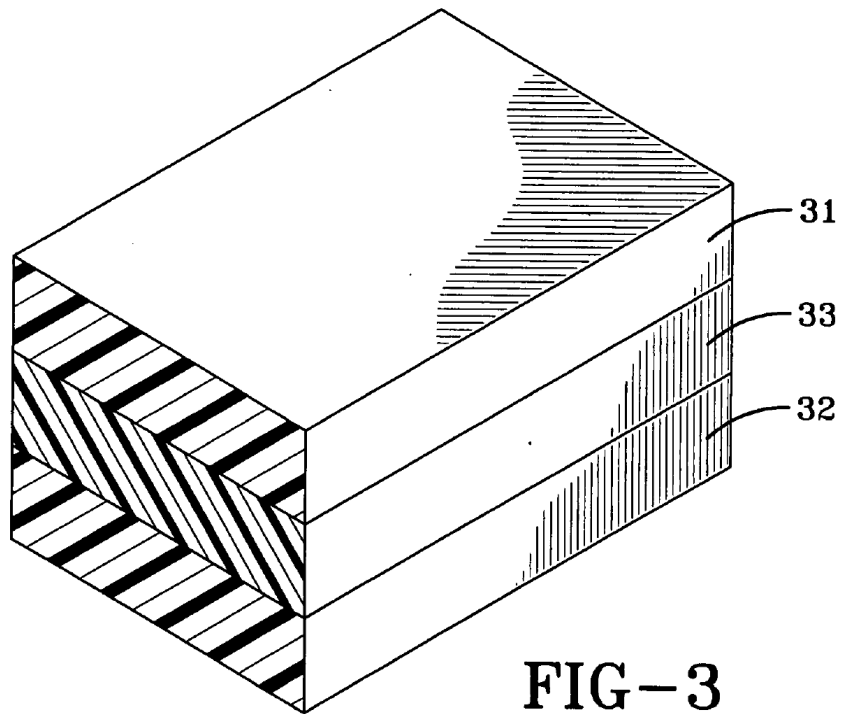
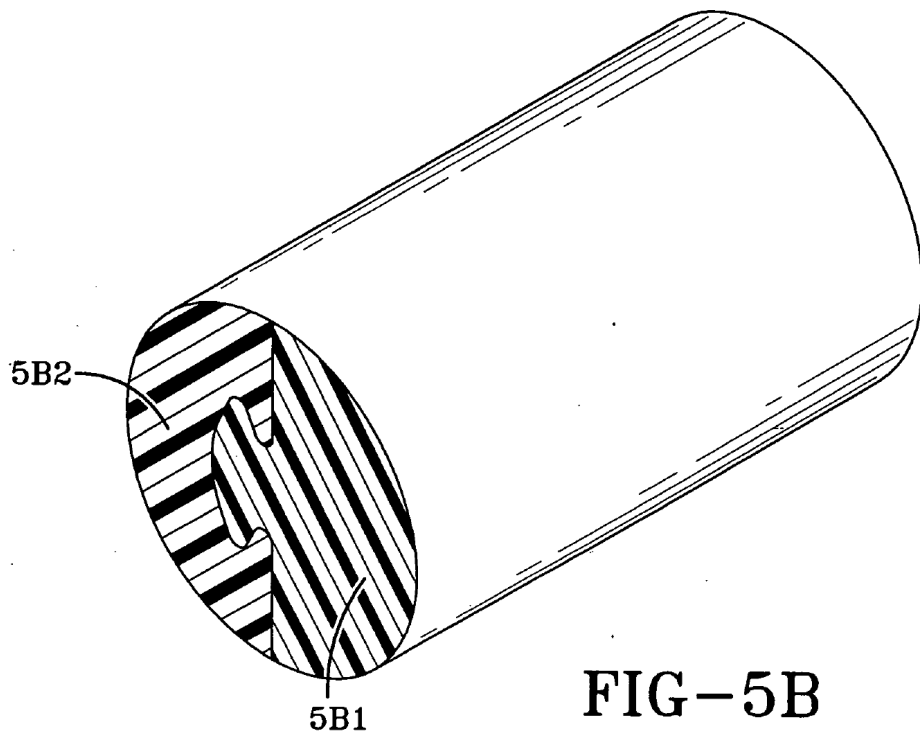
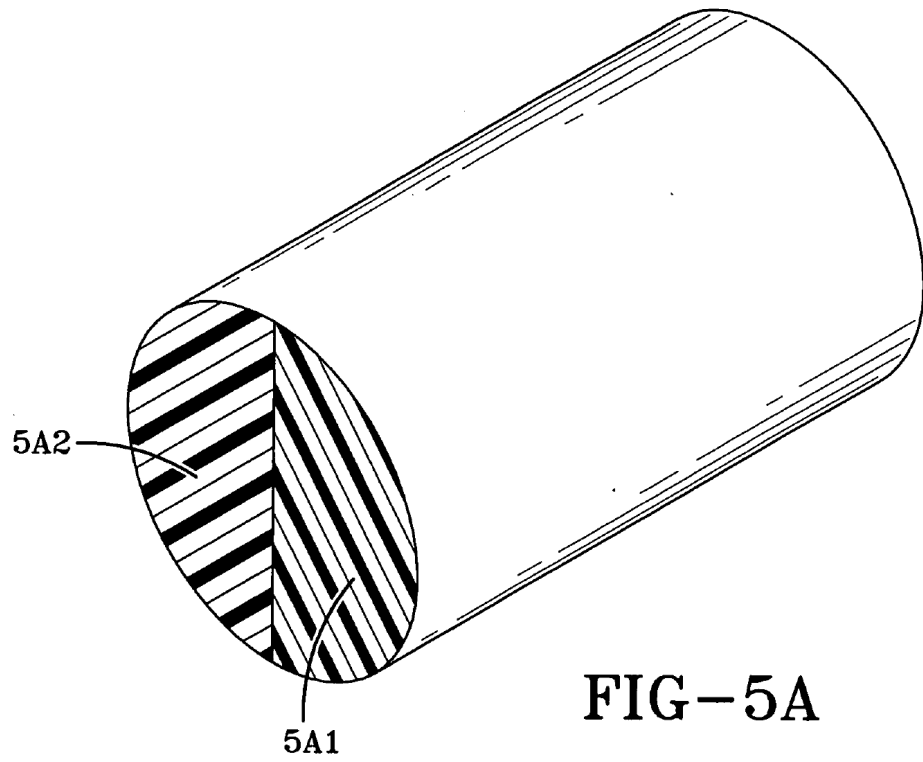


FIG-2





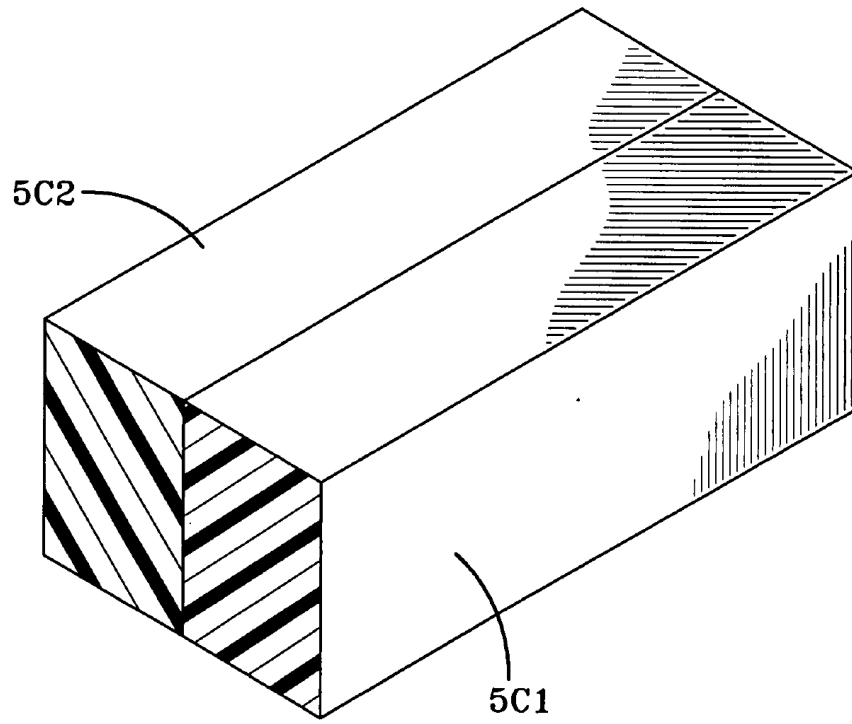


FIG-5C