

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 614**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2007 PCT/JP2007/061138**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2007 WO07139200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2007 E 07744526 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2025718**

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

30 Prioridad:

31.05.2006 JP 2006151663

30.08.2006 JP 2006233467

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

26.06.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(100.0%)

5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME

CHIYODA-KU, TOKYO 100-8324, JP

72 Inventor/es:

OTAKI, RYOJI;

MITADERA, JUN;

KATO, TOMONORI y

KANDA, TOMOMICHI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 619 614 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de poliamida

5 [Campo técnico]

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

[Estado de la técnica]

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

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

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

45 Para potenciar la propiedad de barrera frente a una sustancia gaseosa, tal como el oxígeno, se usa una película o similar formada mediante combinación de las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente con una resina de barrera a gases, tal como cloruro de vinilideno, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, poli(alcohol vinílico) y similares. Sin embargo, una película que contiene cloruro de vinilideno es excelente en cuanto a la propiedad de barrera a gases independientemente de las condiciones de almacenamiento, pero presenta el problema de que genera dioxina mediante combustión contaminando el entorno. Un copolímero de etileno-alcohol vinílico y el poli(alcohol vinílico) no presentan el problema mencionado anteriormente de contaminación del entorno. Sin embargo, una película formada a partir de los mismos muestra una excelente propiedad de barrera a gases en un entorno de una temperatura relativamente baja, pero hay una tendencia a disminuir la propiedad de barrera a gases considerablemente en el caso en que el contenido que se va a conservar tenga una alta actividad de agua o se mantenga en un entorno a alta humedad, o la película se someta a un tratamiento de esterilización térmica tras cargar el contenido, por lo que puede haber un problema en la estabilidad de almacenamiento del contenido.

55 Como material excelente en cuanto a la propiedad de barrera a gases, se ha conocido una poliamida que contiene un grupo m-xilileno en la cadena principal de la misma obtenida mediante una reacción de policondensación de m-xililendiamina y un ácido dicarboxílico alifático, tal como poliamida MXD6 obtenida a partir de m-xililendiamina y ácido adipico. Se usa ampliamente una poliamida que contiene el grupo m-xililendiamina como plástico de ingeniería debido a la alta rigidez y las excelentes propiedades térmicas y de procesabilidad de moldeo. Esta poliamida muestra una elevada propiedad de barrera frente a una sustancia gaseosa, tal como gas oxígeno o dióxido de carbono y similares, debido al grupo m-xilileno en la cadena principal polimérica, y se usa como un material de barrera a gases para diversos materiales de envasado, tales como una película, una botella, una lámina y similares, mediante combinación con diversas resinas, tales como poli(tereftalato de etileno) y similares. Sin embargo, al moldear la poliamida que contiene el grupo m-xilileno para obtener una película, una lámina, una botella y similares, se puede arrastrar aire en el procesamiento en estado fundido formando burbujas, o se pueden producir defectos de aspecto, tales como bandas plateadas, flujos irregulares y similares, a menos que se ajusten apropiadamente las

condiciones de moldeo, tales como la forma del tornillo, la temperatura, la contrapresión y similares. En el caso en el que una gran cantidad de polvo está contenida en los gránulos, en particular, hay una tendencia a que estos fenómenos puedan producirse con frecuencia y existe una demanda de mejora.

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

10 Se ha divulgado una composición de resina de poliamida excelente en cuanto a la propiedad de extrusión que sufre menos irregularidades en la eyección y que puede disminuir la fuerza de extrusión en el moldeo por extrusión en estado fundido (véase el documento de patente 1). Aunque la técnica puede mejorar la propiedad de extrusión en el moldeo por extrusión, hay casos en los que no se puede evitar que se produzca el arrastre de aire dependiendo de la forma del tornillo. Además, no hay ningún estudio relacionado con el moldeo por inyección.

15 Puesto que una poliamida que contiene un grupo m-xilileno tiene cristalinidad, hay casos en los que se blanquea debido a la cristalización inmediatamente posterior al moldeo lo que disminuye la transparencia del producto resultante, a menos que se ajusten apropiadamente condiciones de moldeo tales como la temperatura de extrusión, la temperatura de enfriamiento y el tiempo de enfriamiento. Para evitar el blanqueo debido a la cristalización inmediatamente posterior al moldeo, se puede obtener un cierto grado de mejora disminuyendo la temperatura de enfriamiento o prolongando el tiempo de enfriamiento, pero las medidas dan lugar a un problema de deterioro de la economía debido al prolongado tiempo de ciclo. Además, en un aparato tal en el que la temperatura de enfriamiento no se puede reducir suficientemente, o el tiempo de enfriamiento no se puede prolongar, debido a las especificaciones del aparato, no se puede usar la poliamida que contiene un grupo m-xilileno.

20 Se divulga un artículo moldeado de poliamida que contiene la poliamida de polimerización en fase sólida MXD6 la cual sufre menos blanqueo al almacenarla en condiciones de gran humedad, al ponerla en contacto con agua o agua en ebullición o al calentarla hasta una temperatura del orden de la temperatura de transición vítrea o superior (véase el documento de patente 2), pero no hay ningún estudio relacionado con la prevención de la cristalización inmediatamente posterior al moldeo, y una poliamida que no se forme mediante polimerización en fase sólida.

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

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

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

40 En el caso en el que una poliamida que tiene un compuesto que contiene un átomo de fósforo añadido en la etapa de policondensación se vuelve a fundir y se moldea en una extrusora o similar, hay casos, sin embargo, en donde la presión de la resina aumenta gradualmente y no se logra realizar una operación estable. Como resultado de la investigación que han llevado a cabo los inventores sobre las causas de esto, se ha encontrado que el compuesto que contiene un átomo de fósforo contenido en la poliamida en el filtro montado en el orificio de descarga de la extrusora se desnaturaliza y se deposita obstruyendo el filtro al unirse al mismo.

45 Se ha propuesto un método tal que evite la obstrucción del filtro disminuyendo la cantidad de adición del compuesto que contiene un átomo de fósforo, el compuesto de metal alcalino y similares añadidos a la poliamida (véase, por ejemplo, el documento de patente 4). Sin embargo, este método es diferente del de la presente invención, el cual centra su atención en la desnaturalización del compuesto que contiene un átomo de fósforo. En este método, además, puesto que la cantidad de adición del compuesto que contiene un átomo de fósforo para evitar la coloración

de la poliamida es pequeña, la poliamida resultante presenta un color amarillo y tiene escasa de utilidad como material de envasado.

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

15 Una poliamida que contiene un grupo m-xilileno presenta diversos problemas al aplicarla, puesto que es para un fin que requiere flexibilidad, tal como una película y similares, debido a la rigidez considerablemente elevada de la misma. Para mejorar la propiedad, se han hecho diversas propuestas para cumplir los requisitos tanto de la propiedad de barrera a gases como de la flexibilidad mediante la mezcla en estado fundido de una poliamida convencional excelente en cuanto a su flexibilidad, tal como nailon 6, nailon 666 y similares, con la poliamida que contiene un grupo m-xilileno; o mediante la formación de una estructura multicapa con ella (véase, por ejemplo, los documentos de patente 6 a 8).

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

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

50 [Documento de patente 1] JP-A-10-147711
 [Documento de patente 2] JP-A-2000-248176
 [Documento de patente 3] JP-A-49-45960
 [Documento de patente 4] JP-A-2005-194328
 [Documento de patente 5] JP-A-2001-164109
 [Documento de patente 6] JP-A-11-334006
 [Documento de patente 7] JP-A-2000-211665
 [Documento de patente 8] JP-A-2003-011307
 55 [Documento de patente 9] JP-A-7-247422
 [Documento no de patente 1] "Shiritai Shashutsu Seikei" (*Aprendiendo sobre el moldeo por inyección*), publicado por Japan Machinist Co., Ltd.

[Descripción de la invención]

60 Un objetivo de la presente invención es resolver los problemas mencionados anteriormente y proporcionar una composición de resina de poliamida que contenga una poliamida que contiene un grupo m-xilileno y, dependiendo de la necesidad, otra poliamida, y que tenga menos cantidad de gel, que sufra menos coloración y que se pueda someter de manera estable a un proceso de moldeo durante un periodo de tiempo prolongado. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poliamida excelente en cuanto a la productividad y procesabilidad de moldeo que sufra menos influencia de las condiciones de moldeo, tales como la forma del tornillo

y similares, y que no genere burbujas no solo en el moldeo por extrusión sino también en el moldeo por inyección. Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poliamida que tenga una buena propiedad de barrera en condiciones de gran humedad y que no sufra blanqueo debido a la cristalización inmediatamente posterior al moldeo, proporcionando de ese modo un artículo moldeado de excelente transparencia.

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

20 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida que contiene un componente de resina que contiene una poliamida (X) obtenida mediante policondensación en estado fundido de un componente de diamina que contiene el 70 % en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70 % en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal, y una sal metálica de ácido graso que tiene de 10 a 50 átomos de carbono, y contiene un aditivo (A), siendo el aditivo (A) un tensioactivo.

[Mejor modo de llevar a cabo la invención]

30 La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene un componente de resina que contiene una poliamida (X), que se obtiene mediante policondensación de un componente de diamina que contiene el 70 % en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70 % en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal, una sal metálica de ácido graso que tiene de 10 a 50 átomos de carbono, y un aditivo (A), que es un tensioactivo.

40 El componente de diamina que constituye la poliamida (X) contiene preferentemente m-xililendiamina en una cantidad del 70 % en moles o superior, más preferentemente del 75 % en moles o superior, aún más preferentemente del 80 % en moles o superior, y de modo particularmente preferente del 90 % en moles o superior (incluyendo del 100 % en moles). En el caso en el que la cantidad de m-xililendiamina en el componente de diamina es del 70 % en moles o superior, la poliamida resultante exhibe una excelente propiedad de barrera a gases. Ejemplos de una diamina distinta a la m-xililendiamina incluyen una diamina alifática, tal como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y similares; una diamina alicíclica, tal como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina, bis(aminometil)tricyclodecano y similares; una diamina que tiene un anillo aromático, tal como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina, p-xililendiamina, bis(aminometil)naftaleno y similares, si bien no se limita a las mismas.

50 El componente de ácido dicarboxílico que constituye la poliamida (X) contiene preferentemente un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal, en una cantidad del 70 % en moles o superior, más preferentemente del 75 % en moles o superior, aún más preferentemente del 80 % en moles o superior y, de modo particularmente preferente, del 90 % en moles o superior (incluyendo del 100 % en moles). En el caso en el que la cantidad del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal es del 70 % en moles o superior, se puede evitar la disminución de la propiedad de barrera a gases y la disminución excesiva de la cristalinidad. El ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal es preferentemente al menos un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono seleccionado entre ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido adipico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico y similares, y es particularmente preferente el ácido adipico. Ejemplos del otro componente de ácido dicarboxílico incluyen un ácido dicarboxílico alicíclico, tal como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y similares, y un ácido dicarboxílico aromático, tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido xililendicarboxílico, ácido naftalendicarboxílico y similares. En el caso en el que el componente de ácido dicarboxílico contiene ácido isoftálico en una cantidad del 1 al 20 % en moles, y más preferentemente del 3 al 10 % en moles, se puede suprimir además el blanqueo inmediatamente posterior al moldeo.

Además del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico mencionados anteriormente, como componente que constituye la poliamida (X), se puede usar una lactama, tal como ϵ -caprolactama, lauro lactama y similares, un ácido aminocarboxílico alifático, tal como ácido aminocaproico, ácido aminoundecanoico y similares, un ácido aminocarboxílico aromático, tal como ácido p-aminometilbenzoico y similares, y cal como componente de copolimerización en un intervalo tal que no influya en las ventajas de la invención.

La poliamida (X) se produce mediante un método de policondensación en estado fundido (polimerización en estado fundido) en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo. Ejemplos del método de policondensación en estado fundido incluyen un método tal que una sal de nailon que contiene un componente de diamina y un componente de ácido dicarboxílico se calienta a presión en presencia de agua para polimerizar en un estado fundido mientras se elimina el agua añadida y el agua de condensación. También se puede producir mediante un método de policondensación añadiendo un componente de diamina directamente a un componente de ácido dicarboxílico en un estado fundido. En este caso, para mantener el sistema de reacción en un estado líquido homogéneo, el componente de diamina se añade de manera continua al componente de ácido dicarboxílico, durante lo cual se lleva a cabo la policondensación mientras se calienta el sistema de reacción para evitar que la temperatura del mismo llegue a ser inferior a los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida formadas.

Ejemplos del compuesto que contiene un átomo de fósforo incluyen ácido dimetilfosfínico, ácido fenilmetilfosfínico, ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio, hipofosfito de etilo, ácido fenilfosforoso, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, fenilfosfonato de etilo, ácido fenilfosfónico, ácido etilfosfónico, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, fenilfosfonato de dietilo, etilfosfonato de sodio, etilfosfonato de potasio, ácido fosforoso, fosfito ácido de sodio, fosfito de sodio, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo, ácido pirofosforoso y similares, y entre ellos, se usan preferentemente una sal metálica de hipofosfito, tal como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio y similares, debido al excelente efecto de prevención de la coloración de la misma, siendo particularmente preferente el hipofosfito de sodio. El compuesto que contiene un átomo de fósforo que se puede usar en la presente invención no se limita a estos compuestos.

La cantidad de adición del compuesto que contiene un átomo de fósforo es preferentemente de 50 a 400 ppm, más preferentemente de 60 a 350 ppm y aún más preferentemente de 70 a 300 ppm, en términos de concentración del átomo de fósforo en la poliamida (X). En el caso en el que la cantidad de adición está en el intervalo, se evita que la poliamida se coloree durante la polimerización, se impide la reacción de gelificación de la poliamida y se puede evitar la formación de un ojo de pez, que se considera atribuible al compuesto que contiene un átomo de fósforo, mejorando de ese modo el aspecto del artículo moldeado resultante.

La policondensación para producir la poliamida (X) se lleva a cabo preferentemente en presencia de un compuesto de metal alcalino (C) además del compuesto que contiene un átomo de fósforo. Es necesario que esté presente una cantidad suficiente del compuesto que contiene un átomo de fósforo para evitar la coloración de la poliamida durante la policondensación, que puede provocar la gelificación de la poliamida en algunos casos, y por tanto, está presente preferentemente un compuesto de metal alcalino (C) para controlar la velocidad de la reacción de amidación. Como compuesto de metal alcalino (C), es preferente un hidróxido de metal alcalino y una sal acetato de metal alcalino. Ejemplos del compuesto de metal alcalino (C) incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio y similares, si bien no se limitan a estos compuestos.

En el caso en el que la policondensación para producir la poliamida (X) se lleva a cabo en presencia del compuesto de metal alcalino (C), la relación (número molar del compuesto de metal alcalino (C)) / (número molar del compuesto que contiene un átomo de fósforo) es preferentemente de 0,5 a 1, más preferentemente de 0,55 a 0,95 y aún más preferentemente de 0,6 a 0,9. En el caso en el que la relación está en el intervalo, se puede obtener un efecto leve de moderación de la aceleración de la reacción de amidación por parte del compuesto que contiene un átomo de fósforo, y por tanto, se puede evitar tal fenómeno en el que la reacción se modera excesivamente para reducir la velocidad de la reacción de policondensación, por lo que aumenta la historia térmica de la poliamida para aumentar la gelificación de la poliamida.

La poliamida (X) obtenida mediante policondensación se extrae una vez y se conforma en gránulos, que se usan tras el secado. Se puede someter a polimerización en fase sólida para aumentar adicionalmente el grado de polimerización. Como aparato de calentamiento para el secado y la polimerización en fase sólida, se usan preferentemente un aparato de calentamiento y secado continuo, un aparato de calentamiento de tipo tambor de rotación, tal como una secadora de tambor, una secadora cónica, una secadora giratoria y similares, y un aparato de calentamiento de forma cónica que tiene paletas giratorias en su interior, que se denomina mezcladora Nauta, si bien no se limitan a los mismos, y se pueden usar métodos y aparatos conocidos. En el caso en el que se lleva a cabo una polimerización en fase sólida de la poliamida, en particular, se usa preferentemente un aparato de calentamiento discontinuo puesto que el sistema se puede cerrar herméticamente, con lo cual la policondensación se puede llevar a cabo en un estado en el que se evita el oxígeno que produce la coloración.

ES 2 619 614 T3

La poliamida (X) obtenida mediante el procedimiento mencionado anteriormente sufre menos coloración y gelificación, y en la presente invención, entre las poliamidas obtenidas mediante el procedimiento previamente mencionado, se usa preferentemente una que tiene un valor de b^* en la prueba de diferencia de color de la norma JIS K7105 de 3 o inferior, particularmente preferente de 2 o inferior y aún más preferentemente de 1 o inferior. No es preferente la poliamida que tiene un valor de b^* superior a 3 puesto que proporciona un artículo moldeado obtenido mediante un procesamiento posterior que tiene fuerte amarilleamiento, lo que deteriora el valor comercial del mismo.

Normalmente se usa una viscosidad relativa como índice del grado de polimerización de la poliamida (X). La viscosidad relativa de la poliamida (X) es preferentemente de 1,5 a 4,2, más preferentemente de 1,7 a 4,0 y aún más preferentemente de 2,0 a 3,8. En el caso en el que la poliamida (X) tiene una viscosidad relativa de 1,5 o superior, la poliamida fundida tiene una fluidez estable para proporcionar un artículo moldeado excelente en cuanto a aspecto. En el caso en el que la poliamida (X) tiene una viscosidad relativa de 4,2 o inferior, la poliamida tiene una viscosidad relativa adecuada para realizar el proceso de moldeo de manera estable. La viscosidad relativa a la que se hace referencia en el presente documento es una relación del tiempo de goteo (t) de una solución de 1 g de la poliamida disuelta en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % medido con un viscosímetro Cannon-Fenske a 25 °C con respecto al tiempo de goteo (t_0) del propio ácido sulfúrico al 96 % medido del mismo modo, y se puede calcular a partir de la siguiente expresión.

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

El peso molecular promedio en número de la poliamida (X) es preferentemente de 6000 a 50 000, y más preferentemente de 10 000 a 45 000. En el caso en el que el peso molecular promedio en número está en el intervalo, se pueden obtener una resistencia térmica y una procesabilidad de moldeo favorables.

La cantidad de calor de fusión de la poliamida (X) es preferentemente de 30 a 70 J/g. En el caso en el que la cantidad de calor de fusión está en el intervalo, la composición de resina de poliamida se puede fundir fácilmente en una extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire en la fusión, y se pueden obtener una productividad y una procesabilidad de moldeo favorables.

La temperatura de transición vítrea (T_{gm}) de la poliamida (X) es preferentemente de 70 a 100 °C. En el caso en el que la temperatura de transición vítrea está en el intervalo, la composición de resina de poliamida se puede fundir fácilmente en una extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire en la fusión, por lo que se pueden obtener una productividad y una procesabilidad de moldeo favorables.

El grado de cristalinidad de la poliamida (X) es preferentemente del 10 al 40 %. En el caso en el que el grado de cristalinidad está en el intervalo, la composición de resina de poliamida se puede fundir fácilmente en extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire en la fusión, por lo que se pueden obtener una productividad y una procesabilidad de moldeo favorables. En el caso en el que el grado de cristalinidad es demasiado bajo, el aire tiende a ser arrastrado, y en el caso en el que el grado de cristalinidad es demasiado alto, se requiere un periodo de tiempo prolongado para la fusión, y se puede deteriorar la capacidad de moldeo en algunos casos. Además, se puede suprimir el blanqueo inmediatamente posterior al moldeo.

El tiempo de semicristalización de la poliamida (X) a 160 °C es preferentemente de 10 a 1600 s, más preferentemente de 15 a 1000 s y aún más preferentemente de 20 a 500 s. En el caso en el que el tiempo de semicristalización está en el intervalo, la composición de resina de poliamida se puede fundir fácilmente en una extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire en la fusión, por lo que se pueden obtener una productividad y una procesabilidad de moldeo favorables. Además, se puede suprimir el blanqueo inmediatamente posterior al moldeo.

El punto de fusión de la poliamida (X) es preferentemente de 200 a 265 °C. En el caso en el que el punto de fusión está en el intervalo, la composición de resina de poliamida se puede fundir fácilmente en una extrusora, y se reduce la posibilidad de arrastrar aire en la fusión, por lo que se pueden obtener una productividad y una procesabilidad de moldeo favorables.

El punto de fusión, la cantidad de calor de fusión y la temperatura de transición vítrea se midieron mediante el método de DSC (medición en un calorímetro diferencial de barrido). Se usó el dispositivo DSC-50, producido por Shimadzu Corporation y se calentaron aproximadamente 5 mg de una muestra desde temperatura ambiente hasta 300 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 °C por minuto. Como gas atmosférico, se alimentó nitrógeno a 30 ml/min. Como temperatura de transición vítrea, se usó la denominada temperatura del punto medio (T_{gm}). La T_{gm} es la temperatura del punto medio de dos puntos de corte de las líneas tangentes de las líneas de base del estado vítreo y el estado superenfriado (estado de caucho) y la línea tangente de la pendiente que muestra el estado de transición. El grado de cristalinidad se calculó usando la cantidad de calor de cristalización y la cantidad de calor de fusión obtenidas mediante el método de DSC. El tiempo de semicristalización se obtuvo mediante el método de intensidad de despolarización. La poliamida (X) se extruyó en estado fundido en una extrusora a través de una boquilla en T a una temperatura de 240 a 270 °C. La lámina resultante, que tenía un espesor de

aproximadamente 100 a 200 μm , se sujetó con dos placas de vidrio y se fundió en un baño de aire a 280 °C durante 3 minutos, y después la lámina se colocó en un baño de aceite a 160 °C y se midió para determinar la intensidad de despolarización de la luz transmitida. Como aparato para ello se puede usar, por ejemplo, uno producido por Kotaki Manufacturing Co., Ltd. (aparato de medición de la velocidad de cristalización de polímero, MK-701) y similares.

5 La poliamida (X) puede contener aditivos, tales como un agente deslustrador, un estabilizante resistente al calor, un estabilizante resistente a la intemperie, un agente absorbente de rayos ultravioleta, un agente de nucleación, un plastificante, un retardante de llama, un agente antiestático, un agente de prevención de la coloración, un agente de prevención de la gelificación y similares, diversos compuestos orgánicos para sellar los extremos, arcilla, tal como
10 silicato estratificado y similares, una nanocarga y similares, si bien no se limitan a los descritos anteriormente, y se pueden añadir diversos materiales durante la polimerización y tras la polimerización.

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

20 El número de átomos de carbono en el ácido graso que constituye la sal metálica de ácido graso es de 10 a 50 y, más preferentemente, de 18 a 34. El ácido graso puede contener una cadena lateral y un doble enlace, y es preferentemente un ácido graso saturado lineal, tal como ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montánico (C28), ácido triacontanoico (C30) y similares. Ejemplos del metal que constituye la
25 sal con el ácido graso incluyen sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, estroncio, aluminio, zinc, cobalto y similares, y son preferentes sodio, potasio, litio, calcio, aluminio y zinc. La sal metálica de ácido graso puede ser una de las descritas anteriormente o se puede usar en combinación con dos o más de las mismas. La sal metálica de ácido graso es excelente en cuanto a su capacidad de manipulación en comparación con las sales de acetato y los hidróxidos, y entre ellas, es preferente una sal metálica de estearato, particularmente estearato de calcio, ya que es
30 económica y tiene una función de lubricante que puede estabilizar adicionalmente el proceso de moldeo.

La cantidad de adición de la sal metálica de ácido graso es preferentemente de 50 a 5000 ppm, más preferentemente de 100 a 3000 ppm y aún más preferentemente de 100 a 1000 ppm, en la composición de resina de poliamida. En el caso en el que la cantidad de adición está en el intervalo, se pueden obtener grandes efectos de
35 prevención del arrastre de aire y de prevención del blanqueo para mejorar la productividad y la procesabilidad de moldeo. que contiene ácido montánico y un diol conteniendo principalmente etilenglicol y 1,3-butanodiol es particularmente preferente.

El tensioactivo se selecciona entre un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico y un tensioactivo catiónico.
40 Ejemplos del tensioactivo no iónico incluyen un tensioactivo de polietilenglicol de tipo éster, uno de tipo éter y uno de tipo alquilfenol, un tensioactivo de éster parcial de alcohol polihidroxilado de tipo éster de sorbitano, un tensioactivo éster-éter de tipo éster de polioxietilensorbitano, y similares, y no se limita a los mismos. En la presente invención, se usa preferentemente monolaurato de polioxietilensorbitano, que es una clase de un tensioactivo éster-éter de tipo
45 éster de polioxietilensorbitano, puesto que tiene un efecto de prevención del arrastre de aire y un efecto de prevención del blanqueo particularmente excelentes. La viscosidad de turbulencia cinemática del tensioactivo no iónico es preferentemente de aproximadamente 200 a 1000 mm^2/s , y más preferentemente de aproximadamente 250 a 500 mm^2/s , a 25 °C. En el caso en el que la viscosidad de turbulencia cinemática está en el intervalo, se obtienen un efecto de prevención de un elevado arrastre de aire y una dispersibilidad favorables para mejorar la
50 productividad y la procesabilidad de moldeo.

La cantidad de adición del aditivo tensioactivo (A) es preferentemente de 50 a 500 ppm, y más preferentemente de 70 a 250 ppm, en la composición de resina de poliamida. En el caso en el que la cantidad de adición está en el intervalo, se obtienen un efecto de prevención del blanqueo y un efecto de prevención de un elevado arrastre de aire para mejorar la productividad y la procesabilidad de moldeo. En el caso en el que la sal metálica de ácido graso y el
55 tensioactivo se usan en combinación, las cantidades de adición de los mismos son preferentemente de 100 a 1000 ppm para la sal metálica de ácido graso y de 50 a 200 ppm para el tensioactivo, y más preferentemente de 200 a 500 ppm para la sal metálica de ácido graso y de 70 a 150 ppm para el tensioactivo, en la composición de resina de poliamida. Como aditivo (A), es preferente el tensioactivo no iónico, es más preferente el uso en combinación de la sal metálica de ácido graso, y es aún más preferente el uso en combinación de estearato de calcio y monolaurato de polioxietilensorbitano.
60

El compuesto que contiene un átomo de fósforo tiene la función de evitar que la poliamida (X) se oxide tal como se ha descrito anteriormente y, por ejemplo, cuando se usa como componente de resina la poliamida (X) que se ha almacenado durante un determinado periodo de tiempo o la poliamida (X) que se ha expuesto al aire, el grado de
65 aumento de la viscosidad en estado fundido a veces varía aunque la concentración del átomo de fósforo y la concentración del grupo terminal sean la misma. Se considera que esto se debe a que el compuesto que contiene

un átomo de fósforo reacciona con el oxígeno para perder el efecto catalítico en la reacción de amidación.

En la presente invención, el aditivo (A) no está particularmente limitado en cuanto a su forma, y preferentemente tiene un diámetro de partícula de 0,2 mm o inferior, puesto que el polvo que tiene un diámetro de partícula pequeño se puede dispersar fácilmente de manera uniforme en la composición de resina mediante mezcla en seco

El componente de resina (la poliamida (X)) se puede mezclarse con la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) mediante un método conocido, y preferentemente se efectúa la mezcla en seco puesto que es de bajo coste y no se tiene en cuenta la historia térmica. Ejemplos del método de mezcla en seco incluyen un método en el que se coloca el componente de resina, la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) en un tambor, que se hace girar para mezclarlos. Ejemplos del mismo incluyen también un método de producción de una mezcla madre que contiene la poliamida (X) y otras resinas termoplásticas amasadas con la sal metálica de ácido graso y el aditivo (A) arbitrario. El sustrato de la mezcla madre es preferentemente una resina termoplástica que no cambia las propiedades de la composición de resina de poliamida en gran medida. La poliamida (X) se usa de modo particularmente preferente como sustrato. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de mezclado de la mezcla madre no es significativamente grande, el sustrato se puede seleccionar entre diversas resinas termoplásticas sin limitación particular. Además, se puede emplear tal método en el que para evitar la separación de la sal metálica de ácido graso, del aditivo (A) del componente de resina, se une un líquido viscoso como agente de distribución para el componente de resina, y luego se añaden los componentes y se mezclan. Ejemplos del agente de distribución incluyen un tensioactivo, si bien no se limitan al mismo, y se pueden usar productos conocidos.

La composición de resina de poliamida puede contener una o varias clases de otras resinas, tales como una resina de poliéster, una resina de poliolefina, una resina fenoxi y similares, en un intervalo tal que no influya en los objetivos de la invención. Además, se puede añadir una carga inorgánica fibrosa, tal como fibras de vidrio, fibras de carbono y similares; una carga inorgánica tabular, tal como escamas de vidrio, talco, caolín, mica, montmorillonita, arcilla organizada y similares; un agente de mejora de resistencia al impacto, tal como diversos tipos de elastómero y similares; un agente de nucleación de cristal; un lubricante, tal como un compuesto de amida de ácido graso, un compuesto de sal metálica de ácido graso, un compuesto de amida de ácido graso y similares; un antioxidante, tal como un compuesto de cobre, un compuesto de halógeno orgánico o inorgánico, un compuesto de fenol con impedimento estérico, un compuesto de amina con impedimento estérico, un compuesto de hidrazina, un compuesto de azufre, un compuesto de fósforo y similares; un aditivo, tal como estabilizante térmico, un agente de prevención de la coloración, un agente absorbente de rayos ultravioleta, por ejemplo, un compuesto de benzotriazol y similares, un agente de liberación, un plastificante, un colorante, un retardante de llama y similares; y un aditivo, tal como un compuesto que contiene cobalto metálico, que es un compuesto que confiere capacidad de eliminación de oxígeno, un compuesto alcalino para evitar que la poliamida gelifique, y similares.

La composición de resina de poliamida de la presente invención se puede aplicar no solamente a diversos materiales de envasado, tales como una película, una lámina, una botella y similares, sino también a diversos materiales que incluyen un monofilamento, un material de moldeo y similares. En la formación de un material de envasado, se pueden usar otras resinas termoplásticas, una lámina metálica, un cartón y similares en combinación. La composición de resina de poliamida de la presente invención se puede mezclar en estado fundido con otras resinas termoplásticas dependiendo de la necesidad.

La composición de resina de poliamida de la presente invención preferentemente tiene una velocidad de transmisión de oxígeno (VTO) de $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior, más preferentemente $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior, aún más preferentemente $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior, y de manera particularmente preferente $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior, en términos de un valor promedio en condiciones de una temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ y una humedad relativa (HR) del 60 %. Una botella que tiene una capa de barrera que muestra tal capacidad de VTO tiene una propiedad de barrera a gases favorable, que prolonga el periodo de caducidad del contenido almacenado.

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

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

En la producción de la estructura multicapa usando la composición de resina de poliamida de la presente invención como capa de barrera, se puede usar un tornillo conocido, tal como aquellos para nailon o poliolefina, los de tipo de compresión lenta y de tipo de compresión rápida, los de tipo de filete único y tipo de filete doble, y similares, y el moldeo se puede realizar de manera favorable sin burbujas arrastradas con tal tornillo del que se ha dicho que no es adecuado para extruir la MXD6.

La temperatura del cilindro, a la que la composición de resina de poliamida de la presente invención se moldea por extrusión o se moldea por inyección dando lugar a una capa de barrera, es preferentemente de 200 °C a 300 °C, y más preferentemente de 210 °C a 290 °C. El número de giros del tornillo es preferentemente de 5 a 400 r.p.m., y más preferentemente de 10 a 250 r.p.m. La contrapresión en la medición para el moldeo por inyección es preferentemente de 0 a 6,89 MPa (de 0 a 1000 psi) y, más preferentemente, de 0,17 a 3,45 MPa (de 25 a 500 psi).

La estructura multicapa de la presente invención se puede aplicar a un recipiente de bolsa, tal como una bolsa de cuatro lados sellados, una bolsa plegable, una bolsa de fondo plano y similares, diversos materiales de envasado, tales como un material de tapa para un recipiente y similares, una botella, y similares. Se puede producir una película estirada con la película multicapa como material de partida y conformarla dando lugar a un recipiente. La película multicapa no estirada se puede someter a moldeo térmico dando lugar a un recipiente con forma de taza. Se puede producir una estructura multicapa mediante laminación con papel. La estructura multicapa de la presente invención puede alojar y almacenar diversos productos. Por ejemplo, puede alojar diversos productos, tales como una bebida líquida, un condimento, un alimento en forma de pasta, un alimento en forma líquida, fideos, un producto de arroz procesado, un producto lácteo, un agente químico en forma sólida o forma líquida, un agente farmacéutico en forma líquida o forma de pasta, un material cosmético, un producto para el cuidado del cabello, un producto para el cuidado de la piel, una pieza electrónica, y similares.

En particular, la estructura multicapa de la presente invención es adecuada para un material de un recipiente de envasado que contiene un producto con una alta actividad de agua, un recipiente de envasado expuesto a alta humedad y un recipiente de envasado sometido a esterilización térmica, tal como destilación, ebullición, y similares.

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

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

Como poliéster (F), se usa preferentemente poli(tereftalato de etileno). Se prefiere el poli(tereftalato de etileno) puesto que muestra características excelentes en cuanto a transparencia, resistencia mecánica, propiedad de moldeo por inyección, propiedad de moldeo por soplado con estirado y similares.

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

La viscosidad intrínseca del poliéster (F) es de 0,55 a 1,30, preferentemente de 0,65 a 1,20 y de manera particularmente preferente de 0,7 a 1,0 (disolvente: disolvente mixto fenol/tetracloroetano = 6/4, temperatura de medición: 30 °C). En el caso en el que la viscosidad intrínseca es 0,55 o superior, se puede obtener una preforma multicapa en un estado amorfo transparente, y una botella multicapa obtenida tiene una resistencia mecánica satisfactoria. En el caso en el que la viscosidad intrínseca es 1,30 o inferior, se puede moldear fácilmente una botella sin perder fluidez durante el moldeo.

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

En la capa (2) se usa preferentemente un compuesto de poliamida y se usa de manera particularmente preferente una poliamida alifática puesto que proporciona buenas propiedades mecánicas sin influir en el aspecto de la

película. Como resina de poliamida alifática, se pueden usar copolímeros, tales como nailon 6, nailon 66, nailon 46, nailon 610, nailon 612, nailon 11, nailon 12, nailon 666 y similares, en exclusiva o en combinación de varios tipos de los mismos. Entre ellos, se usan preferentemente nailon 6, nailon 66 y nailon 666 puesto que muestran un alto efecto de mejora de las propiedades mecánicas de la película. La capa (2) es preferentemente una capa que está
5 constituida principalmente por una poliamida alifática.

En la capa (2), por ejemplo, se usan preferentemente diversos tipos de materiales de poliolefina puesto que se pueden mejorar las propiedades mecánicas de la estructura multicapa, tal como un material de polietileno, tal como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad y similares, un material de
10 polipropileno, tal como un homopolímero de propileno, un copolímero de bloque de propileno-etileno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno y similares, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un copolímero de propileno- α -olefina, polibuteno, polipenteno, una resina ionomérica y similares. La capa (2) es preferentemente una capa que está constituida principalmente por un material de poliolefina.

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

La estructura multicapa de la presente invención puede tener una capa de resina adhesiva que contiene una resina de poliolefina modificada o similar laminada entre las capas dependiendo de la necesidad.
30

La estructura multicapa de la presente invención puede tener tal capa laminada sobre la misma que funciona como sellante para ser usada como material de envasado, tal como una bolsita, una tapa y similares. Una resina termoplástica que se puede usar como sellante no está limitada particularmente siempre que muestre la función de sellante, y ejemplos de la misma incluyen diversos tipos de poliolefina, por ejemplo, un material de polietileno, tal como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad y similares, un
35 material de polipropileno, tal como un homopolímero de propileno, un copolímero de bloque de propileno-etileno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno y similares, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un copolímero de propileno- α -olefina, polibuteno, polipenteno, una resina ionomérica y similares, poliestireno, una resina de poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) y similares, una resina termoplástica que tiene la propiedad de fácil exfoliación, y similares. La capa sellante puede ser una única capa que contiene las resinas mencionadas anteriormente o puede tener una estructura multicapa que tiene dos o más capas. En el caso de la estructura multicapa, se puede laminar una capa de resina adhesiva que contiene una resina de poliolefina modificada o similar entre las capas de resina dependiendo de la necesidad.
45

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

Para mejorar la propiedad mecánica o potenciar el valor comercial, la estructura multicapa de la presente invención puede tener una película estirada o no estirada que contiene poliéster, poliamida, polipropileno o similares, laminada sobre la misma mediante laminación por extrusión, laminación en seco o similar.
60

En el caso en el que la composición de resina de poliamida de la presente invención se usa como capa de barrera de una botella multicapa, se puede suprimir el crecimiento de esferulita en la capa de barrera para mejorar favorablemente la resistencia a la deslaminación de la botella multicapa. La botella multicapa se puede obtener sometiendo una preforma multicapa, que se obtiene, por ejemplo, con una máquina de moldeo por inyección que tiene dos cilindros de inyección, inyectando el material de formación de la capa (2) y la composición de resina de
65

poliamida desde los cilindros de inyección sobre el lado de piel y el lado de núcleo, respectivamente, a través de un canal caliente del molde a una cavidad del molde, al moldeo por soplado con estirado biaxial según un método conocido.

5 En general, se moldea por soplado una preforma multicapa mediante un método conocido incluyendo un método denominado del parísón en frío, un método del parísón en caliente y similares. Ejemplos del método incluyen un método, en el que tras calentar una superficie de una preforma multicapa hasta una temperatura de 80 a 120 °C, la preforma se estira en la dirección axial con una medición mecánica, tal como inserción de una varilla de núcleo y similares, y luego se estira en la dirección transversal soplando aire a alta presión generalmente de 2 a 4 MPa para
10 lograr el moldeo por soplado, un método en el que se cristaliza una parte de cuello de una preforma multicapa, y tras calentar la superficie de la preforma hasta una temperatura de 80 de 120 °C, la preforma se moldea por soplado en un molde a una temperatura de 90 a 150 °C, y similares.

15 En la presente invención, la temperatura de calentamiento de la preforma es preferentemente de 90 a 110 °C, y más preferentemente de 95 a 108 °C. En el caso en el que la temperatura está en el intervalo, la preforma multicapa se puede moldear favorablemente para dar lugar a una botella. La temperatura de superficie se puede medir con un termómetro de radiación infrarroja a una emisividad general de 0,95.

20 El peso de la preforma multicapa es preferentemente de 15 a 50 g. Preferentemente es de 18 a 30 g para la preforma para una botella de aproximadamente 500 ml, y es preferentemente de 15 a 25 g para la preforma para una botella de aproximadamente 350 ml. En el caso en el que el peso está en el intervalo, la preforma multicapa se puede moldear favorablemente para dar lugar a una botella con una buena propiedad de barrera a gases.

25 En la presente invención, la botella multicapa tiene preferentemente una estructura de tres capas que incluye capa (2)/capa (1)/capa (2) o una estructura de cinco capas que incluye capa (2)/capa (1)/capa (2)/capa (1)/capa (2) debido a las excelentes propiedad de barrera y moldeabilidad.

30 Una botella multicapa que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas se puede obtener sometiendo una preforma multicapa que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas a moldeo por soplado con estirado biaxial según un método conocido. El tiempo de enfriamiento para formar la preforma multicapa es preferentemente de 2 segundos o superior, y más preferentemente de 3 segundos o superior. La temperatura del agua de enfriamiento es preferentemente de 15 °C o inferior. La preforma multicapa que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas no está limitada particularmente en cuanto al método de producción de la misma, y se puede aplicar un método conocido. Por ejemplo, el material de formación de la capa (2) que constituye la capa más interior y la capa más exterior se inyecta desde el cilindro de inyección sobre el lado de piel, y la composición de resina de poliamida que constituye la capa de barrera (capa (1)) se inyecta desde el cilindro de inyección sobre el lado de núcleo, en el que se inyecta en primer lugar el material de formación de la capa (2), luego se inyectan simultáneamente la composición de resina de poliamida y el material de formación de la capa (2), y después se inyecta el material de formación de la capa (2) en una cantidad necesaria para llenar la cavidad de
35 molde, por medio de lo cual se puede producir la preforma multicapa que tiene una estructura de tres capas (capa (2)/capa (1)/capa (2)).

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

50 En la botella multicapa, el espesor de la capa (2) es preferentemente de 0,01 a 1,0 mm, y el espesor de la capa de barrera (capa (1)) es preferentemente de 0,005 a 0,2 mm (de 5 a 200 μm). El espesor de la botella multicapa puede no ser constante a lo largo de toda la botella, y generalmente está en un intervalo de 0,2 a 1,0 mm.

55 El peso de la capa de barrera en la botella multicapa es preferentemente del 1 % al 20 % en peso, más preferentemente del 2 % al 15 % en peso y de manera particularmente preferente del 3 % al 10 % en peso, basado en el peso total de la botella multicapa. En el caso en el que el peso de la capa de barrera está en el intervalo, se puede obtener una botella multicapa que tiene una propiedad de barrera a gases favorable, y la preforma multicapa como precursor se puede moldear fácilmente dando lugar a la botella multicapa.

60 La parte del fondo de la botella multicapa tiene preferentemente una forma petaloide o una forma de botella de champán.

65 En la botella multicapa obtenida sometiendo la preforma multicapa a moldeo por soplado con estirado biaxial, la capacidad de barrera a gases se puede mostrar con la capa de barrera que está presente al menos en la parte de cuerpo de la botella multicapa, si bien se puede obtener una propiedad de barrera a gases superior extendiendo la

capa de barrera a las proximidades del extremo del cuello de la botella multicapa. La relación de estirado en el moldeo de la preforma para dar lugar a la botella en general es de aproximadamente 9 a 13 veces.

5 En la presente invención, la botella multicapa se puede termofijar (curado mediante calor) en la boquilla de moldeo por soplado. La termofijación se puede realizar según condiciones conocidas y, por ejemplo, la parte del cuello de la preforma multicapa se cristaliza mediante calentamiento por infrarrojos, y la termofijación se puede efectuar a una temperatura del molde preferentemente de 130 °C a 180 °C, y más preferentemente de 145 °C a 165 °C, durante un periodo preferentemente de 1 a 20 segundos, y más preferentemente de 3 a 10 segundos.

10 [Ejemplos]

La presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos que siguen a continuación. Las mediciones en los ejemplos se realizaron de las siguientes formas.

15 (1) Viscosidad relativa de la poliamida

Se pesó con precisión 1 g de una poliamida y se disolvió en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % a una temperatura de 20 °C a 30 °C con agitación. Tras disolverla completamente, se colocaron rápidamente 5 ml de la solución en un viscosímetro Cannon-Fenske, y tras colocarlos en una cámara termostática a 25 °C durante 10 minutos, se midió el tiempo de goteo (t). Se midió el propio ácido sulfúrico al 96 % para determinar el tiempo de goteo (t₀) del mismo modo. Se calculó la viscosidad relativa a partir de t y t₀ de acuerdo con la siguiente ecuación.

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

25 (2) Valor de b* de gránulos de poliamida

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

30

(3) Propiedad de barrera a gases

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

40

(4) Productividad y procesabilidad de moldeo

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

45

(5) Transparencia

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

50

(6) Viscosidad en estado fundido de la poliamida

55 Se midió la viscosidad en estado fundido con un dispositivo Capilograph 1-0, producido por Toyo Seiki Seisaku- Sho, Ltd. ajustando un capilar que tenía un diámetro de 1 mm y una longitud de 10 mm en condiciones de 260 °C y un tiempo de retención en estado fundido de 5 a 15 minutos.

Ejemplo 1

60

Polimerización en estado fundido de la poliamida

Se colocaron 15,000 g (102,6 mol) de ácido adípico pesado con precisión, 5,174 g (0,0488 mol) de hipofosfito de sodio y 2,803 g (0,0342 mol) de acetato de sodio en un vaso de reacción que tenía una capacidad interior de 50 l equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición, un

65

tubo de introducción de nitrógeno y una boquilla de filamentos, y tras reemplazar suficientemente con nitrógeno, se calentó el contenido hasta 170 °C con agitación del sistema bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno. Se añadieron al mismo gota a gota y con agitación 13,974 g (102,6 mol) de m-xililendiamina y se aumentó de manera continua la temperatura del sistema mientras se retiraba fuera del sistema el agua de condensación generada. Tras completar la adición gota a gota de la m-xililendiamina, se fijó la temperatura interna a 260 °C y se continuó la reacción durante 40 minutos. Después, se presurizó el sistema con nitrógeno y se extrajo el polímero a través de la boquilla de filamentos y se conformó en forma en gránulos, para proporcionar aproximadamente 24 kg de una poliamida.

10 Polimerización en fase sólida de la poliamida

Posteriormente, se cargó la poliamida en una secadora de tambor que tenía una camisa equipada con un tubo de introducción de nitrógeno, una conducción de vacío, una bomba de vacío y un termopar para medir la temperatura interna, y tras reemplazar suficientemente el interior de la secadora de tambor con nitrógeno que tenía una pureza del 99 % en volumen o superior mientras giraba a una velocidad constante, se calentó la secadora de tambor bajo la misma corriente de nitrógeno para calentar los gránulos hasta una temperatura de 150 °C a lo largo de aproximadamente 150 minutos. Se redujo la presión en el sistema, a la que la temperatura de los gránulos alcanzó 150 °C, hasta 0,133 kPa (1 torr) o menos. Se aumentó adicionalmente la temperatura para calentar los gránulos hasta una temperatura de 200 °C a lo largo de aproximadamente 70 minutos y se mantuvo a 200 °C durante 30 minutos. Se introdujo entonces en el sistema nitrógeno que tenía una pureza del 99 % en volumen o superior y se enfrió la secadora de tambor manteniendo la rotación para proporcionar una poliamida 1 que tenía una viscosidad relativa de 2,6. La poliamida resultante 1 tenía un valor de b^* de 1,1.

Preparación de la composición de resina de poliamida

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

Producción de la película

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

Ejemplo 2

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto por que la cantidad de hipofosfito de sodio era de 12,953 g (0,1220 mol) y la cantidad de acetato de sodio era de 7,008 g (0,0854 mol) para proporcionar una poliamida 2 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de b^* de -2,0. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200 °C fue de 20 minutos.

Seguidamente se añadieron 7,6 g (0,0126 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 2 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 2, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de la resina y el estado de coloración del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Ejemplo 3

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto por que la cantidad de hipofosfito de sodio era de 17,247 g (0,1627 mol) y la cantidad de acetato de sodio era de 9,344 g (0,1139 mol) para proporcionar una poliamida 3 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de b^* de -3,7. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200 °C fue de 20 minutos.

Se añadieron después 11,8 g (0,0194 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 3 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 3, que se

observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de la resina y el estado de coloración del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Ejemplo 4

5 Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto por que la cantidad de hipofosfito de sodio era de 25,871 g (0,2441 mol) y la cantidad de acetato de sodio era de 14,016 g (0,1709 mol) para proporcionar una poliamida 4 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de b^* de -4,5. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200 °C fue de 20 minutos.

15 Se añadieron después 18,8 g (0,0310 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 4 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 4, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de la resina y el estado de coloración del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Ejemplo 5

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

Ejemplo 6

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

Ejemplo 7

35 Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida del mismo modo que en el ejemplo 3, excepto por que la cantidad de acetato de sodio era de 8,009 g (0,0976 mol) para proporcionar una poliamida 7 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de b^* de -3,8. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200 °C fue de 18 minutos.

40 Se obtuvo entonces una composición de resina de poliamida 7 del mismo modo que en el ejemplo 3, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de la resina y el estado de coloración del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Ejemplo 8

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

50 Se obtuvo entonces una composición de resina de poliamida 8 del mismo modo que en el ejemplo 3, y se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de la resina y el estado de coloración del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Ejemplo 9

60 Se colocaron 14,250 g (97,5 mol) de ácido adípico pesado con precisión, 850 g (5,1 mol) de ácido isoftálico, 8,624 g (0,0814 mol) de hipofosfito de sodio y 4,004 g (0,0488 mol) de acetato de sodio en un vaso de reacción que tenía una capacidad interior de 50 l equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un embudo de adición, un tubo de introducción de nitrógeno y una boquilla de filamentos, y tras reemplazar suficientemente con nitrógeno, se calentó el contenido hasta 170 °C con agitación del sistema bajo una pequeña cantidad de corriente de nitrógeno. Se añadieron al mismo gota a gota y con agitación 13,974 g (102,6 mol) de m-xililendiamina y se aumentó de manera continua la temperatura del sistema mientras se retiraba fuera del sistema el agua de condensación generada. Tras completar la adición gota a gota de la m-xililendiamina, se fijó la temperatura interna a 260 °C y se continuó la reacción durante 40 minutos. Después, se presurizó el sistema con nitrógeno y se extrajo el polímero a través de la boquilla de filamentos y se conformó en forma en gránulos, para

proporcionar aproximadamente 24 kg de una poliamida.

Posteriormente, se cargó la poliamida en una secadora de tambor que tenía una camisa equipada con un tubo de introducción de nitrógeno, una conducción de vacío, una bomba de vacío y un termopar para medir la temperatura interna, y tras reemplazar suficientemente el interior de la secadora de tambor con nitrógeno que tenía una pureza del 99 % en volumen o superior mientras giraba a una velocidad constante, se calentó la secadora de tambor bajo la misma corriente de nitrógeno para calentar los gránulos hasta una temperatura de 150 °C a lo largo de aproximadamente 150 minutos. Se redujo la presión en el sistema, a la que la temperatura de los gránulos alcanzó 150 °C, hasta 0,133 kPa (1 torr) o menos. Se aumentó adicionalmente la temperatura para calentar los gránulos hasta una temperatura de 200 °C a lo largo de aproximadamente 70 minutos y se mantuvo a 200 °C durante 30 minutos. Se introdujo entonces en el sistema nitrógeno que tenía una pureza del 99 % en volumen o superior y se enfrió la secadora de tambor manteniendo la rotación para proporcionar una poliamida 9 que tenía una viscosidad relativa de 2,6. La poliamida resultante 9 tenía un valor de b^* de 0,2.

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

Ejemplo 10

Se realizaron la polimerización en estado fundido y la polimerización en fase sólida del mismo modo que en el ejemplo 9, excepto por que la cantidad de hipofosfito de sodio era de 12,953 g (0,1220 mol) y la cantidad de acetato de sodio era de 7,008 g (0,0854 mol) para proporcionar una poliamida 10 que tenía una viscosidad relativa de 2,6 y un valor de b^* de -0,5. El periodo de tiempo en el que la temperatura de los gránulos se mantuvo a 200 °C fue de 27 minutos.

Se añadieron 7,6 g (0,0126 mol) de estearato de calcio a 20 kg de la poliamida 10 y se mezclaron mediante agitación en un tambor durante 10 minutos para proporcionar una composición de resina de poliamida 10, que se observó para determinar el número de ojos de pez, el cambio en la presión de la resina y el estado de coloración del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 1

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

[Tabla 1] (Ejemplos de referencia)

Tabla 1

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

MXDA: m-xililendiamina
 AA: ácido adípico
 IA: ácido isoftálico

[Tabla 2] (Ejemplos de referencia)

Tabla 2

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

5 [Tabla 3] (Ejemplos de referencia)

Tabla 3

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

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

15 Ejemplo 11

20 Se mezclaron en seco un 99,963 % en peso de poli-m-xililenadipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) como poliamida (X), un 0,03 % en peso de estearato de calcio (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) como sal metálica de ácido graso y un 0,007 % en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm²/s) como aditivo (A) con un tambor durante 15 minutos. Se produjo una preforma de tres capas (27 g) que contenía: capa de poliéster (F)/capa de barrera/capa de poliéster (F) con la composición de resina resultante como capa de barrera por moldeo por inyección en las siguientes condiciones. En las siguientes condiciones, la temperatura del cilindro de inyección del lado de núcleo fue alta, el número de giros del tornillo del lado de núcleo fue alto y la contrapresión del tornillo del lado de núcleo fue baja, en comparación con las condiciones habituales, por lo que el aire era propenso a ser arrastrado para formar una gran cantidad de burbujas.

25 Se enfrió la preforma y luego se sometió a moldeo por soplado con estirado biaxial con calentamiento para proporcionar una botella multicapa. Como resina que constituye la capa de poliéster (F), se usó poli(tereftalato de

etileno) (1101, producido por Invista, Inc.) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 (medida con un disolvente mixto de fenol/tetracloroetileno = 6/4 (relación en volumen) a una temperatura de medición de 30 °C). La capa de barrera sufrió menos fluctuación en cuanto al espesor y tuvo un acabado uniforme sin irregularidades para proporcionar una preforma que tenía una calidad estable con moldeabilidad favorable. El peso de la capa de barrera con respecto al peso total de la botella multicapa resultante fue del 10 % en peso. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,009 cm³/botella·día·atm, la cual mostró una propiedad de barrera favorable. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Forma de la preforma de tres capas

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

Condiciones de moldeo de la preforma de tres capas

Temperatura del cilindro de inyección del lado de la piel: 285 °C
 Temperatura del cilindro de inyección del lado del núcleo: 280 °C
 Temperatura del baño de resina en el molde: 280 °C
 Temperatura del agua de enfriamiento del molde: 15 °C
 Número de giros del tornillo del lado de núcleo: 175 r.p.m.
 Contrapresión del tornillo del lado de núcleo: 0 MPa (0 psi)
 Tiempo de enfriamiento: mostrado en la tabla 4

Forma de la botella multicapa

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

Condiciones de moldeo por soplado con estirado biaxial

Temperatura de calentamiento de la preforma: 103 °C
 Presión de la varilla de estirado: 0,5 MPa
 Presión de soplado primaria: 1,0 MPa
 Presión de soplado secundaria: 2,5 MPa
 Tiempo de retardo de soplado primario: 0,35 s
 Tiempo de soplado primario: 0,28 s
 Tiempo de soplado secundario: 2,0 s
 Tiempo de escape de soplado: 0,6 s
 Temperatura del molde: 30 °C

Ejemplo 12

Se mezclaron en seco un 99,95 % en peso de una poliamida que contenía un componente de diamina que contenía m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contenía un 95 % en moles de ácido adípico y un 5 % en moles de ácido isoftálico (punto de fusión: 233 °C, tiempo de semicristalización: 59 s) como poliamida (X), un 0,04 % en peso de estearato de calcio (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) como sal metálica de ácido graso y un 0,01 % en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm²/s) como aditivo (A) con un tambor durante 25 minutos. Se obtuvo una botella multicapa que tenía la composición de resina resultante como capa de barrera del mismo modo que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,008 cm³/botella·día·atm, la cual mostró una propiedad de barrera favorable. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Ejemplo 13

Se mezclaron en seco un 99,98 % en peso de una poliamida que contenía un componente de diamina que contenía m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que contenía un 90 % en moles de ácido adípico y un 10 % en moles de ácido isoftálico (punto de fusión: 226 °C, tiempo de semicristalización: 133 s) como poliamida (X), un 0,015 % en peso de estearato de calcio (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) como sal metálica de ácido graso y un 0,005 % en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm²/s) como aditivo (A) con un tambor durante 20 minutos. Se obtuvo una botella multicapa que tenía la composición de resina resultante como capa de barrera del mismo modo que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,008 cm³/botella·día·atm, la cual mostró una propiedad de barrera favorable. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron en seco un 99,98 % en peso de poli-m-xililenadipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) como poliamida (X) y un 0,02 % en peso de etilenbisestearilamida (Alflow H-50, producido por NOF Corporation) como aditivo (A) con un tambor durante 5 minutos. Se obtuvo una botella multicapa que tenía la composición de resina resultante como capa de barrera del mismo modo que en el ejemplo 11.

La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,009 cm³/botella·día·atm. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 3

Se mezclaron en seco un 99,985 % en peso de poli-m-xililenadipamida (MX Nailon S6007, producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) como poliamida (X) y un 0,015 % en peso de monolaurato de polioxietilensorbitano (Nonion LT-221, producido por NOF Corporation, viscosidad de turbulencia cinemática: 330 mm²/s) como aditivo (A) con un tambor durante 10 minutos. Se obtuvo una botella multicapa que tenía la composición de resina resultante como capa de barrera del mismo modo que en el ejemplo 11. La botella resultante tenía una velocidad de transmisión de oxígeno de 0,009 cm³/botella·día·atm. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 4

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

[Tabla 4]

Tabla 4

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

Ejemplo 14

Mediante el uso de un aparato de producción de película multicapa que tiene dos extrusoras, un bloque de alimentación, una boquilla en T, un rodillo de enfriamiento y un dispositivo enrollador, se coextruyeron nailon 6 (UBE1020B, un nombre comercial, producido por Ube Industries, Ltd., que en el presente documento se abrevia en adelante como N6) y la composición de resina obtenida en el ejemplo 12, desde la primera extrusora y la segunda extrusora, respectivamente, para producir una película multicapa que tenía dos especies en tres capas que tenían una estructura en capas de capa de N6 (10 µm)/capa de barrera (5 µm) /capa de N6 (10 µm), a la cual se laminó después una película de LLDPE para producir una película multicapa que tenía tres especies en cuatro capas que tenía una estructura en capas de capa de LLDPE (20 µm) /capa de N6 (10 µm) /capa de barrera (5 µm) /capa de N6 (10 µm). Como tornillo para la capa de barrera, se usó un tornillo de filete completo para la poliolefina que tenía un diámetro (D) de 40 mm, L (longitud de tornillo)/D = 24, una longitud de la parte de alimentación de 8D, una longitud de la parte de compresión de 8D, una parte de dosificación de 8D y una relación de compresión de 2,46. La velocidad de transmisión de oxígeno de la película resultante fue de 0,4 cm³/m²·día·atm, la cual mostró una propiedad de barrera favorable. La capa de barrera en la película fue uniforme con menos fluctuación en cuanto al espesor, y se obtuvo una película que tenía una calidad estable sin burbujas con buena productividad y moldeabilidad.

Ejemplo 15

Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el ejemplo 14, excepto por que se usó un tornillo de filete completo para nailon que tenía un diámetro (D) de 40 mm, L (longitud del tornillo)/D = 20, una longitud de la parte de alimentación de 8D, una longitud de la parte de compresión de 4D, una parte de dosificación de 8D y una relación de compresión de 3,96 como tornillo para la capa de barrera. La capa de barrera en la película fue uniforme con menos fluctuación en cuanto al espesor, y se obtuvo una película que tenía una calidad estable sin burbujas con buena productividad y moldeabilidad.

10 Ejemplo 16

Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el ejemplo 14, excepto por que se usó un tornillo doble de filete completo que tenía un diámetro (D) de 40 mm, L (longitud del tornillo)/D = 25, una longitud de la parte de alimentación de 16D, una longitud de la parte de compresión de 5D, una parte de dosificación de 4D y una relación de compresión de 2,67 como tornillo para la capa de barrera. La capa de barrera en la película fue uniforme con menos fluctuación en cuanto al espesor, y se obtuvo una película que tenía una calidad estable sin burbujas con buena productividad y moldeabilidad.

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

Ejemplo 17 (Ejemplo de referencia)

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

Ejemplo 18 (Ejemplo de referencia)

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

Ejemplo comparativo 5

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

[Tabla 5]

Tabla 5

Tiempo de retención en estado fundido	Viscosidad en estado fundido (Pa·s) / velocidad de cizallamiento: 100 s ⁻¹	
	5 minutos	10 minutos
Nailon 6	1550	1550
Poliamida 1	710	700
Poliamida 2	700	690

[Tabla 6]

Tabla 6

	Viscosidad en estado fundido (Pa·s) / velocidad de cizallamiento: 100 s ⁻¹	
	5 minutos*	10 minutos*
Ejemplo 17		
Valor del promedio aritmético (a)	1298	1295
Valor de la medición real (b)	1340	1330
(b) / (a)	1,03	1,03
Ejemplo 18		
Valor del promedio aritmético (a)	1295	1292
Valor de la medición real (b)	1330	1360
(b) / (a)	1,03	1,05
Ejemplo comparativo 5		
Valor del promedio aritmético (a)	1298	1295
Valor de la medición real (b)	1580	1720
(b) / (a)	1,22	1,33
* tiempo de retención en estado fundido		

5 **[Aplicabilidad industrial]**

La composición de resina de poliamida de la presente invención sufre menos burbujeo en el moldeo independientemente de las condiciones de moldeo incluyendo la forma del tornillo, la temperatura, la contrapresión y similares, y se puede aplicar a procesos de moldeo continuos durante un periodo de tiempo prolongado para proporcionar excelente productividad. Se puede obtener un artículo moldeado que sufre menos coloración y gelificación y que es excelente en cuanto a transparencia y propiedad de barrera en condiciones de gran humedad independientemente de las condiciones de moldeo, incluyendo la temperatura, el tiempo de enfriamiento y similares. Una estructura multicapa que contiene la composición de resina de poliamida de la presente invención se aplica favorablemente a un envase de alimentos, bebidas, piezas electrónicas y similares, y la presente invención proporciona un valor industrial considerablemente elevado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliamida que comprende:
 - 5 un componente de resina que contiene una poliamida (X), obtenida mediante policondensación en estado fundido de un componente de diamina, que contiene el 70 % en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico, que contiene el 70 % en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal,
 - 10 una sal metálica de ácido graso que tiene de 10 a 50 átomos de carbono, y un aditivo (A),
siendo el aditivo (A) un tensioactivo.
2. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la poliamida (X) es una poliamida obtenida mediante policondensación de un componente de diamina, que contiene el 70 % en moles o más de m-xililendiamina, y un componente de ácido dicarboxílico, que contiene el 70 % en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal, con de 4 a 20 átomos de carbono y de un 1 % a un 20 % en moles de ácido isoftálico.
3. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición comprende el tensioactivo, que es un tensioactivo no iónico que tiene una viscosidad de turbulencia cinemática de 200 a 1000 mm²/s a 25 °C.
4. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha sal metálica de ácido graso es estearato de calcio.
5. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha sal metálica de ácido graso está incluida en la composición de resina de poliamida en una cantidad de 50 a 5000 ppm.
6. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la poliamida (X) se ha obtenido mediante policondensación en estado fundido en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo.
7. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha policondensación en estado fundido se ha realizado en presencia de un compuesto que contiene un átomo de fósforo y un compuesto de un metal alcalino.
8. Una estructura multicapa, que comprende una capa de barrera, que comprende la composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1.
9. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la estructura comprende además una capa que comprende principalmente un poliéster.
10. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la estructura comprende además una capa que comprende principalmente una poliolefina.
11. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la estructura comprende además una capa que comprende principalmente una poliamida alifática.
12. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el poliéster es una resina de poliéster termoplástica, obtenida mediante una reacción de polimerización de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico en una cantidad del 80 % en moles o superior, y un componente de diol que contiene etilenglicol en una cantidad del 80 % en moles o superior.
13. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la estructura es una botella multicapa que tiene una estructura de tres capas que incluye capa de poliéster/capa de barrera/capa de poliéster.
14. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la estructura es una botella multicapa que tiene una estructura de cinco capas que incluye capa de poliéster/capa de barrera/capa de poliéster/capa de barrera/capa de poliéster.
15. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el peso de la capa de barrera es de un 1 % a un 20 % en peso basado en el peso total de la estructura multicapa.