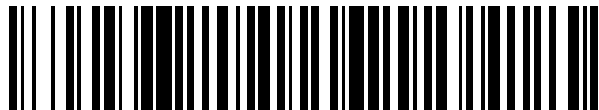


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 316**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

B29B 9/06 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2006 PCT/IB2006/053922**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07049232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 06831868 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 1943310**

54 Título: **Dispersiones mejoradas de poliamidas carboxílicas superiores dentro de poliésteres usando un agente reductor de tensión interfacial**

30 Prioridad:

25.10.2005 US 730197 P
25.10.2005 US 730198 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2017

73 Titular/es:

M&G USA CORPORATION (100.0%)
27610 Huntington Road, P.O. Box 8
Apple Grove, West Virginia 25502, US

72 Inventor/es:

FERRARI, GIANLUCA;
GIOVANNINI, ARIANNA;
FERRERO, SIMONE;
SCRIVANI, MARIA TERESA y
CALLANDER, DOUGLAS DAVID

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 628 316 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

Dispersiones mejoradas de poliamidas carboxílicas superiores dentro de poliésteres usando un agente reductor de tensión interfacial

5

Prioridad y referencias cruzadas

Esta solicitud de patente reclama el beneficio de la prioridad de la solicitud provisional de patente de los Estados Unidos nº de serie 60/730.197 presentada el 25 de octubre de 2005 y de la solicitud provisional de patente de los Estados Unidos nº de serie 60/730.198 presentada el 25 de octubre de 2005. Las enseñanzas de estas solicitudes provisionales de patente se incorporan en su totalidad en la presente por referencia.

10

Campo de la invención

Esta invención se refiere a una composición polimérica útil para envases de plástico.

15

Antecedentes de la invención

Los productos sensibles al oxígeno, particularmente alimentos, bebidas y medicinas, se deterioran o descomponen en la presencia de oxígeno. Un enfoque para crear un medio ambiente libre de oxígeno es envasar dichos productos en un recipiente compuesto por al menos una capa de la denominada película de barrera al gas "pasiva" que es una barrera física y reduce o elimina la transmisión de oxígeno a través de la pared del recipiente pero no reacciona con el oxígeno. Por ejemplo, las capas de poliéster termoplástico (PET-por sus siglas en inglés) a menudo se complementan con capas adicionales de material de envasado para evitar la permeación de oxígeno.

20

25

Añadir una capa de barrera de película de barrera al gas incrementa la barrera pasiva total del envase también a otros gases. Ejemplos de estas películas son alcohol etilvinílico (EVOH por sus siglas en inglés), poli(dicloruro de vinilideno) (PVDC por sus siglas en inglés), y poliamidas como poli(*m*-xililenadipamida) (MXD6), comúnmente usadas para este propósito debido a sus excelentes propiedades de barrera al gas. Estos materiales a menudo se usan en envases de cervezas debido a su baja velocidad de permeación (barrera pasiva alta) que mantiene al oxígeno lejos del producto así como mantiene al dióxido de carbono en la bebida. No se prefieren diferentes capas de materiales debido a que la construcción en capas múltiples añade coste.

30

Por lo tanto se prefiere combinar todos los componentes en una capa simple, denominada una construcción de monocapa. La construcción de monocapa no funciona para la mayoría de las composiciones debido a su mala estética. Por ejemplo, la monocapa de poli(*m*-xililenadipamida) (MXD6) combinada dentro de PET (poli(tereftalato de etileno) o sus copolímeros cristalizables) tiene una turbidez inaceptable a niveles de barrera deseados del MXD6. Este es particularmente el caso para las paredes de recipientes moldeados por estirado por soplado y estirado por soplado recalentado o envolturas de película estirada. En el recipiente de estirado por soplado recalentado, por ejemplo, el MXD6 se dispersa dentro del PET y la composición se moldea posteriormente por inyección para dar un artículo amorfo denominado preforma. La preforma es un recipiente por sí mismo y generalmente tiene forma de tubo con un extremo cerrado y opcionalmente roscas para recibir la tapa roscada alrededor de la abertura del otro extremo. En el caso de la preforma para una jarra, la longitud del tubo es tan pequeña que la preforma se asemeja a un diafragma o disco.

35

40

45

La preforma puede entonces estirarse, también conocido como orientación del material, para dar la forma del recipiente. Dependiendo del proceso, la preforma puede estirarse después del moldeo por inyección o extrusión pero antes de que se enfríe por debajo de la temperatura de transición vítrea o el componente principal (habitualmente el poliéster). Alternativamente, la preforma moldeada fría puede estirarse después de recalentarse por encima de la temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento de la composición que constituye la preforma. La preforma no estirada del MXD6 disperso dentro del PET normalmente es transparente con muy poca turbidez. No obstante, con el estiramiento, o al tirarse de la misma, empujarse o incluso apretarse, la pared adelgazada subsiguiente tiene una cantidad tremenda de turbidez. Esta turbidez es tal que hace que una botella de monocapa incolora con paredes estiradas formadas de combinaciones de poliéster-poliamida no sea comercializable.

50

55

De acuerdo con la patente de los Estados Unidos nº 6.228.161, la turbidez y el color están provocados por un cambio en el índice de refracción de los materiales cuando los polímeros se orientan. La orientación alarga el tamaño de los dominios del MXD6 de manera que el tamaño de suficientes dominios es mayor que el mínimo de longitud de onda de la luz visible (aproximadamente 400 nm) resultando en una difracción de luz incrementada.

60

La tabla 1 de la patente de los Estados Unidos nº 6.288.161 muestra un incremento de cuatro veces de la turbidez cuando el artículo se orienta (estira) a una proporción de descenso de nivel de 9. Las tablas 2 y 3 de la patente de los Estados Unidos nº 6.288.161 muestran diferencias aún mayores de turbidez provocadas por el moldeo por estirado por soplado recalentado de la pared del recipiente.

65

La patente de los Estados Unidos nº 6.288.161 enseña cómo superar la turbidez usando un proceso de bajo

estiramiento para limitar el grado de orientación de manera que los dominios del MXD6 sean menores que la longitud de onda mínima de la luz visible. El bajo estiramiento se alcanza a través de un proceso denominado moldeo por soplado por extrusión. El moldeo por soplado por extrusión de bajo estiramiento es inferior a los procesos de alto estiramiento tal como el moldeo por soplado recalentado y por estirado por inyección debido a la economía y a las propiedades de barrera significativas mayores asociadas con las proporciones de estiramiento superiores (descenso de nivel). Por lo tanto existe la necesidad de una pared altamente estirada de monocapa de baja turbidez compuesta por un poliéster y una poliamida, preferiblemente MXD6.

La patente de los Estados Unidos nº 6.444.283 describe que la turbidez de una película de un poliéster combinado con una poliamida se incrementa con las cantidades incrementadas de poliamida. La patente de los Estados Unidos nº 6.444.283 enseña que la reducción de la turbidez de una película que comprende poliéster combinado con una poliamida puede reducirse mediante el uso de una poliamida con un peso molecular promedio numérico menor de 15000 y una proporción de grupo terminal amino a carboxilo mayor de o igual a 1,0. Actualmente, no existe un grado comercial de MXD6, la poliamida preferida, disponible al peso molecular requerido enseñado en la patente de los Estados Unidos nº 6.444.283.

La solicitud de patente japonesa H10-7893 concedida a Harada *et al.*, enseña que puede obtenerse una buena transparencia de una combinación de poliéster/poliamida mx sin un compatibilizador cuando los grupos terminales satisfacen las ecuaciones de

$$1) 50 < a-b < 300 \text{ y}$$

$$2) a+b < 300,$$

donde a es el número de grupos terminales amino en microequivalentes por gramo y b es el número de grupos terminales carboxilo en microequivalentes por gramo. Harada *et al.* enseñan que si en la fórmula 1) a-b es menor de 50 no puede obtenerse una resina con una transparencia claramente mejorada de la composición de la resina combinada. Para que a-b sea mayor de 50, el número de grupos terminales amino debe por lo tanto exceder el número de grupos terminales carboxilo. Cuando el número de grupos amino excede el número de grupos carboxilo, la proporción de grupo terminal amino a carboxilo es por definición mayor de 1,0.

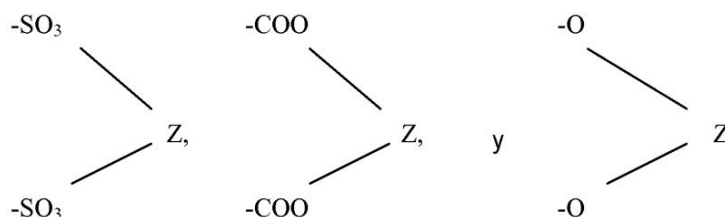
El documento WO 2004/069909 enseña que la turbidez puede enmascarse visualmente al añadir un colorante para absorber la luz en las longitudes de onda correspondientes al tamaño de los dominios incompatibles, tal como poliamida, dispersa en el poliéster. Debido a que esta técnica requiere un colorante su uso se limita a botellas coloreadas.

Por lo tanto, existe la necesidad de una composición poliéster-poliamida incolora que no produzca una turbidez visual inaceptable cuando se estira.

La solicitud de patente de los Estados Unidos 2004/0013833 A1 describe una combinación de polímero compatibilizado que comprende poliamida, PET o copolímero que contiene PET, y por lo menos un compatibilizador. Los compatibilizadores preferidos de la solicitud de patente de los Estados Unidos 2004/0013833 A1 incluyen, pero no se limitan a, ionómeros de poliéster, son los productos de la reacción de policondensación de un ácido dicarboxílico aromático o su derivado formador de éster, un diol o su derivado formador de éster, y un compuesto formador de éster que comprende un grupo sulfonato iónico descrito en la patente de los Estados Unidos nº 6.500.895 B1.

La solicitud de patente japonesa 03181246 A, está dirigida a mejorar la resistencia al impacto de estructuras de múltiples capas. La solicitud describe una composición del poliéster sulfonado y MXD6 y reivindica:

1) una estructura de múltiples capas que consiste en por lo menos dos capas de una una capa de poliamida (A) que contiene grupo *m*-xililendiamina y una capa de poliéster termoplástico (B1) o policarbonato (B2), que contiene, con respecto al diol total y/o el ácido dicarboxílico total, el 0,1-20% en moles de un diol y/o ácido dicarboxílico representado por la fórmula X-R en donde X es un diol o ácido dicarboxílico, y R es -SO₃Y, -COOY, -OY, -PO(OY)₂, -PO₃Z,



donde Y es un metal monovalente y Z es un metal bivalente.

Los autores de la solicitud de patente japonesa 03181246 establecen que la composición se refiere a estructuras de múltiples capas, especialmente a estructuras y composiciones de múltiples capas estiradas por co-inyección, con propiedades de deslaminación resistentes al impacto considerablemente mejoradas y que los metales divalentes tienen mejor rendimiento que los metales monovalentes.

La patente de los Estados Unidos nº 5.300.572 describe una composición de resina de poliéster moldeable y artículos moldeados de la misma que incluyen, con base en el peso total de todas las composiciones de resina: A) entre el 2 y el 98% en peso de un copolímero de poliéster aromático que contiene un grupo sulfonato metálico compatible que es el producto de reacción de policondensación de (a) un ácido dicarboxílico aromático o su derivado formador de éster, (b) un compuesto de diol o su derivado formador de éster, y (c) un compuesto formador de éster que contiene un grupo sulfonato metálico; B) entre el 2 y el 98% en peso de una resina aditiva que es una de (B-1) un copolímero de olefina que es el producto de reacción de copolimerización entre una olefina con por lo menos uno de un ácido carboxílico insaturado en a,b o su derivado y un alcohol vinílico o su éster, (B-II) una resina de poliamida; y opcionalmente (C) entre el 0 y el 96% en peso de una resina de poliéster aromática no compatibilizadora, y de nuevo se prefiere el metal bivalente como compatibilizador.

La patente de Estados Unidos nº 5.300.572 no describe la función de los grupos terminales ni el uso de la composición modificada de poliéster y poliamida en un artículo estirado tal como la pared de un recipiente estirado recalentado o incluso por soplado por extrusión.

Por lo tanto existe la necesidad de una composición de poliéster/poliamida que pueda crear un recipiente de monocapa de pared estirada de baja turbidez.

La solicitud de patente japonesa JP 2663578 B2 concedida a Kamatsu sostiene el uso del sulfonato de isoftalato de sodio copolimerizado dentro del poliéster para compatibilizar combinaciones de poliéster y poliamida. Los ejemplos proporcionados en la solicitud de patente japonesa JP 2663578 B2 se basan todos en el sulfoisofalato de sodio y muestran únicamente una reducción en turbidez y turbidez incrementada con cantidades incrementadas de MXD6.

La solicitud PCT WO 2005/023530 reivindica el uso de cobalto y cinc para reducir el color incrementado de la combinación de un poliéster, un compatibilizado iónico y poliamida parcialmente aromática. La solicitud enseña que el metal divalente es más efectivo que los metales monovalentes y tiene ejemplos que muestran que los dominios de MXD6 dispersos dentro de un copolímero con ácido isoftálico sódico son de aproximadamente 200 nm.

Los compuestos de cobalto útiles en el documento WO 2005/023530 incluyen acetato de cobalto, carbonato de cobalto, cloruro de cobalto, hidróxido de cobalto, naftenato de cobalto, oleato de cobalto, linoleato de cobalto, octoato de cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto, sulfato de cobalto, (etilenglicolato) de cobalto, y mezclas de dos o más de estos, entre otros. Como catalizador de metal de transición para la eliminación de oxígeno activo, se prefiere una sal de un ácido graso de cadena larga, siendo los más preferidos el octoato o estearato de cobalto. Para el control del color el documento WO 2005/023539 prefiere acetato de cobalto. No obstante, la información en el mercado es que las compañías cerveceras, por ejemplo, no desean cobalto en sus envases por las preocupaciones percibidas en el mercado.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior mencionados anteriormente describe una técnica para lograr partículas dispersas con un tamaño de partícula promedio menor de 200 nm cuando se estiran, una buena composición de color que no experimentará una turbidez sustancialmente incrementada con cantidades incrementadas del material disperso, o que tenga una turbidez aceptable tras la fabricación y que tenga buen color, particularmente en ausencia de cobalto.

Sumario de la invención

Se describe una pared estirada de un recipiente compuesta por por lo menos una capa estirada comprendiendo dicha capa estirada una composición de polímero que tiene las características descritas en la reivindicación 1 que sigue.

Se describe además que el polímero de poliamida es MXD6, con el agente reductor de tensión interfacial que comprende un sulfonato metálico y/o litio y que la proporción del grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida sea menor de 0,20.

También se describe una composición polimérica que tiene las características descritas en la reivindicación 1 que sigue.

Se describe además que el polímero de poliamida de la composición es MXD6, con el agente reductor de tensión interfacial que comprende un sulfonato metálico y o litio y que la proporción del grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida sea menor de 0,20.

Esta invención describe además un proceso para fabricar una pared estirada de un recipiente que comprende las etapas indicadas en la reivindicación 3 que sigue.

Se describe además que el polímero de poliamida usado en el proceso para fabricar un artículo estirado es MXD6, comprendiendo el agente reductor de tensión interfacial un sulfonato metálico y o litio y que la proporción de grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida sea menor de 0,20.

También se describe un proceso para fabricar un artículo, comprendiendo dicho proceso las etapas indicadas en la reivindicación 4 que sigue.

Se describe además que el polímero de poliamida usado para fabricar el artículo es MXD6, con el agente reductor de tensión interfacial que comprende un sulfonato metálico o litio y que la proporción del grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida sea menor de 0,20.

Se describe además que las etapas de secado del proceso de fabricación del artículo se realizan mejor cuando la poliamida y el poliéster se secan en el mismo contenedor al mismo tiempo, realizándose el método preferido de secado cuando el polímero de poliamida y poliéster se secan en el mismo contenedor en la forma de una pella compartimentada que tiene por lo menos dos compartimientos en donde el primer compartimiento está compuesto por el poliéster y el segundo compartimiento está compuesto por la poliamida.

Descripción de las figuras

La figura 1 representa una fotomicrografía de un microscopio electrónico de barrido (SEM-por sus siglas en inglés) de los dominios de poliamida dispersos en una matriz de poliéster en ausencia del agente reductor de tensión interfacial, tal como sulfoisofalato de litio derivado del ácido sulfoisofáltico de litio (LiSIPA). Como se detalla en la sección de métodos de prueba, la muestra se preparó eliminando la poliamida con ácido fórmico frío y exponiendo la muestra a un microscopio electrónico de barrido.

La figura 2 representa una representación gráfica de la distribución de los dominios correspondiente al sistema de poliéster-poliamida de la figura 1.

La figura 3 representa una fotomicrografía del microscopio electrónico de barrido de los dominios de poliamida dispersos dentro de una matriz de poliéster en presencia de un agente reductor de tensión interfacial-sulfoisofalato de litio derivado del ácido sulfoisofáltico de litio (LiSIPA). Como se detalla en lo siguiente, la muestra se preparó eliminando la poliamida con ácido fórmico frío.

La figura 4 representa una representación gráfica de la distribución de los dominios correspondientes al sistema poliéster-poliamida de la figura 3.

La figura 5 representa una pella de resina con dos compartimientos o zonas en la configuración núcleo-envolvente.

La figura 6 representa una pella de resina con dos compartimientos o zonas en la configuración núcleo-envolvente en donde el núcleo está encapsulado, rodeado, o encerrado por una capa envolvente exterior.

La figura 7 representa una pella de resina con tres compartimientos o zonas en una configuración multi-estratificada o emparedada.

La figura 8 representa una pella de resina de tres zonas compartimentadas configurada en dos capas concéntricas que rodean un núcleo.

Descripción detallada de la invención

Las deficiencias del color y turbidez creadas cuando las poliamidas se combinan en fundido con los poliésteres pueden reducirse significativamente cuando el poliéster se combina en fundido con la poliamida en presencia de un agente reductor de tensión interfacial y la proporción de grupo terminal amino a carboxilo de la poliamida es menor de 1,0, pero preferiblemente menor de 0,75, cuando la viscosidad relativa es menor de 2,0 y una proporción de grupo terminal amino a carboxilo de menos de 0,30 cuando la viscosidad relativa está en el intervalo de 2,0 a 2,3 y menos de 0,20 entonces la viscosidad relativa es mayor de 2,3. En tanto que la técnica anterior enseña que la turbidez se incrementa cuando la poliamida tiene una baja proporción de grupo terminal amino a carboxilo, se ha encontrado que ocurre lo opuesto cuando la combinación en fundido se realiza en presencia de un agente reductor de tensión interfacial. De hecho, la formación de turbidez y color se reducen a medida que disminuye la proporción de grupo terminal amino a carboxilo de la poliamida.

Se ha observado que el agente reductor de tensión interfacial combinado con el poliéster y poliamida tal como se enseña en esta invención reduce el tamaño de los dominios de la poliamida dispersa en la matriz de poliéster no estirada con respecto a la técnica anterior.

Debido a que la composición incrementa el área superficial de la poliamida, se considera que esta composición puede usarse para reducir la cantidad de poliamida usada como un eliminador de oxígeno. No obstante, para usarse como un eliminador de oxígeno, la composición requeriría contener una poliamida que reaccione con el oxígeno.

5 Esto usualmente se efectúa al añadir un catalizador de metal de transición, usualmente un compuesto de cobre o cobalto, a la composición.

Las poliamidas adecuadas para esta invención pueden describirse como nailon MXD6, el producto de reacción de los residuos de ácido adípico y m-xililendiamina, conocido como poli-m-xililenadipamina. Esta composición se conoce comercialmente como MXD6 o nailon MXD6.

10

La poliamida también podría modificarse y podría tener un 0,01 - 15 por ciento en moles del ácido o diamina respectivos reemplazados con un compuesto modificador de tensión interfacial tal como un ácido isoftálico sulfonado, analizado en lo siguiente. La patente de los Estados Unidos nº 3.328.484 cuyas enseñanzas se incorporan para referencia, en la presente, describe dichas co-poliamidas modificadas.

15

La característica distintiva de la poliamida usada en la composición es que la proporción del número de grupos terminales amino al número de grupos terminales carboxilo sea menor de 1,0, preferiblemente menor de 0,51, preferiblemente menor de 0,20, y aún más preferiblemente menor de 0,10. Como se demuestra en la sección experimental, a menor proporción, mejores resultados con el mejor resultado experimental habiéndose obtenido a 0,0395, la menor proporción sometida a prueba. Entonces, también se prefiere menor de 0,03. Si todos los grupos terminales fueran grupos terminales carboxilo, la proporción de grupo terminal amino a carboxilo estaría en su valor mínimo de 0,0. Esto podría efectuarse al reaccionar los grupos terminales amino con una entidad que podría entonces colocar un grupo terminal diferente al final de la cadena del polímero. Esta técnica se conoce como coronación de extremo.

20

25

La proporción de los grupos terminales amino a los grupos terminales carboxilo también se conoce como proporción del grupo terminal amino a carboxilo y es el número de grupos terminales amino dividido por el número de grupos terminales carboxilo. Para que funcione la ecuación el número de los respectivos grupos terminales debe expresarse en las mismas unidades, por ejemplo mmoles/kg o miliequivalentes/kg (meq/kg, o aún microeq/g, y equivalentes/kg). Los métodos para cuantificar el número de grupos terminales amino y grupos terminales carboxilo son bien conocidos en la técnica y se analizan en la sección del método de prueba.

30

El peso molecular de la poliamida no es tan crítico, pero se prefiere el peso molecular promedio numérico (M_n) en el intervalo de 2.000 a 27.000, siendo un intervalo preferido de aproximadamente 13.000 a 27.000. No obstante, el peso molecular más preferido está en el intervalo de aproximadamente 5.000 a 16.000, y aún más preferiblemente de 6.000 a 12.000, siendo la más preferida una poliamida con un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 8.500 a 10.000.

35

El peso molecular promedio numérico puede determinarse mediante la ecuación 2.000.000 dividido por el número total de grupos terminales, en donde el número total de grupos terminales es el número de grupos terminales amino más el número de grupos terminales carboxilo expresado en miliequivalentes/kilogramo (meq/kg) o microequivalentes/gm ($\mu\text{eq/g}$). En el caso del polímero coronado en el extremo el peso molecular es 2.000.000 dividido entre el número total de grupos terminales.

40

45

La viscosidad relativa (R.V.-por sus siglas en inglés) es otra medida de la longitud de la cadena del polímero de poliamida. La viscosidad relativa (a menudo denotada como η_r) es un sinónimo de "proporción de viscosidad" y es la proporción de la viscosidad de una disolución del polímero (a menudo denotado como η) a la viscosidad del disolvente usado (a menudo denotado como η_s). Su determinación se detalla en la sección del método de prueba.

50

Las poliamidas adecuadas tienen una viscosidad relativa en el intervalo de 1,4 a 2,9, siendo más preferida de 1,5 a 2,3, aún más preferida de 1,5 a 1,9, siendo la más preferida de 1,7 a 1,9.

Cuando la viscosidad relativa es mayor de 1,84 ($M_n > 12.000$), la proporción de grupo terminal amino a carboxilo puede ser menor de 0,51, siendo más preferida 0,4, menos de 0,20 aún más preferida y menos de 0,06 y menos de 0,03 aún más preferidas.

55

Para el MXD6, la industria acepta que el peso molecular promedio numérico para la poliamida se ha correlacionado con la viscosidad relativa mediante la ecuación

$$M_n = 16.200 \times (R.V. - 1,1)$$

60

en donde R.V. es la Viscosidad Relativa de la poliamida.

La patente de los Estados Unidos nº 6.239.233 describe como se puede fabricar la poliamida de esta invención. De acuerdo con la patente de los Estados Unidos nº 6.239.233 se puede colocar una mezcla de 178,7 g (1,224 moles, 2% de exceso molar) de unidades de ácido adípico y 210 g de agua destilada en un matraz de 500 ml y entonces

65

purgarlo durante aproximadamente 30 minutos con argón. Rápidamente, pueden añadirse 163,4 g (1,2 moles) de m-xililendiamina al matraz. El matraz debe estar equipado con una entrada para nitrógeno, un agitador metálico, y una columna de destilación corta. El matraz entonces se coloca en un baño de metal Belmont precalentado a 110°C durante 30 minutos. Entonces se eleva la temperatura progresivamente a 275°C durante 60 minutos. Los inventores de la patente de los Estados Unidos nº 6.239.233 reportan que si la disolución se calienta a 275°C durante 30 minutos, puede obtenerse una poliamida transparente, de baja viscosidad en fundido con una viscosidad inherente de 0,458 (PM-95), grupos terminales amino de 0,01 meq/g, grupos terminales COOH de 0,22 meq/g y una endoterma de fusión de 238°C. Esta poliamida podría tener una concentración de grupo terminal amino a carboxilo de 0,01 dividido entre 0,22, o 0,045. Una poliamida con una concentración de grupo terminal amino a carboxilo de 0,045 o menor es adecuada para esta invención.

Varias otras técnicas para fabricar la poliamida son como sigue: un proceso preferido es un proceso por lotes que usa un autoclave de acero con agitación que opera a una presión de entre 200 y 1000 kPa, preferiblemente entre 300 y 800 kPa y de manera especialmente preferible entre 400 y 600 kPa. Entonces se aplica un perfil de presión de dos etapas. Los materiales en bruto se colocan en el contenedor y entonces se calientan a 120°C al interior del autoclave. Después de alcanzar una presión de 200 kPa, se destila el agua, hasta que se obtiene una mezcla de aprox. 90% en p. Durante la destilación, la temperatura se incrementa a 155 - 165°C. La mezcla entonces se calienta posteriormente hasta que se alcanza la presión deseada de 400 kPa. A los 4 kPa el agua remanente se destiló y la temperatura se incrementó a 245 - 250°C. Posteriormente, la presión se redujo a presión atmosférica. Si no se ha alcanzado la viscosidad requerida para la formación de pellas se puede usar una fase de condensación post fundido a 245 - 265°C bajo presión reducida o flujo de nitrógeno por 5-30 minutos. Después de alcanzar la viscosidad apropiada la poliamida se descarga del contenedor como una hebra a través de un baño de agua y se corta en pellas.

La temperatura del contenido al interior de la autoclave no debe exceder 265°C durante todo el proceso de condensación. La viscosidad relativa medida después de la formación de pellas está en el intervalo de entre 1,45 y 1,70.

Puede desarrollarse un proceso adecuado continuo al calentar soluciones salinas de ácido adípico y meta-xililendiamina a una temperatura de 210 a 330°C, preferencialmente 250 a 300°C, más preferiblemente de 260 a 280°C, entonces preferiblemente se separa el prepolímero por lotes o preferiblemente de una manera continua y se recicla y separa la meta-xililendiamina. El prepolímero entonces se mantiene bajo una presión de entre 100 y 2000 kPa, preferiblemente entre 150 y 1500 kPa, y más preferiblemente entre 400 y 600 kPa a una temperatura de entre 230 a 330°C, de manera especialmente preferible de entre 260 a 280°C y se policondensa.

Otro proceso comprende calentar una solución salina de la diamina y el ácido dicarboxílico bajo una presión de entre 200 y 1000 kPa, preferiblemente 400 y 600 kPa dentro de un tiempo de residencia de 60 segundos, con por lo menos el 95% de grado de conversión y un máximo del 7 por ciento en peso de agua. Este polímero puede lograrse al hacer correr la solución salina a través de una zona de evaporación diseñada en sección tubular, en la cual mediante el calentamiento y evaporación de agua se desarrolla un flujo a dos fases; impulsando así la mayor cantidad del agua de la disolución dentro de la fase de gas. Las disoluciones acuosas usadas tienen normalmente un contenido de monómero del 30 al 70% en p., preferiblemente del 45 al 65% en p.

Aún otro proceso consiste de hacer correr la solución salina acuosa con una temperatura de 50 a 100°C por lotes o preferiblemente continuamente en una zona de evaporación, en donde la solución salina se calienta bajo una presión de 200 a 1000 kPa, preferiblemente de 400 a 600 kPa a una temperatura de 250 a 300°C, preferiblemente de 260 a 280°C. El tiempo de residencia en la zona de evaporación normalmente es de 1 a 300 segundos, preferiblemente de 30 a 120 segundos y se prefiere especialmente de 30 a 60 segundos. A la salida de la zona de evaporación la conversión varía del 80 al 100%, preferiblemente al 90 al 99,5%, especialmente preferido del 95 al 99%, particularmente del 96 al 98% y, dependiendo de la presión usada, el contenido de agua es normalmente del 0,01 al 10% en p., preferiblemente del 0,1 al 5% en p., especialmente preferido del 1 al 3% en p.,. La zona de evaporación se diseña favorablemente como un envase de tubos, en los cuales el diámetro de los tubos simples es periódicamente tubular o formado con "forma dividida". Además se comprobó que es ventajoso correr la mezcla del prepolímero y vapor antes de separar las fases a través de la "zona de intercambio de sustancias" tubular, está modificada con accesorios. Aquí las condiciones de presión y temperatura de la zona de evaporación se mantienen constantes. Los accesorios, por ejemplo, son materiales portadores como anillos Rasching, anillos metálicos y materiales portadores especiales fabricados de malla de alambre para crear una gran área superficial. En este diseño, las fases, el prepolímero y el vapor, entran en contacto cercano. Esto reduce la cantidad de meta-xililendiamina que deja libre el vapor. El tiempo de residencia en esta "zona de intercambio de sustancias" es normalmente de 1 a 5 minutos. La mezcla de dos fases de vapor y prepolímero se separa después de dejar la zona de evaporación y la "zona de intercambio de sustancias" respectivamente. Los vapores generados contienen agua y trazas de meta-xililendiamina, que se libera mediante la evaporación del agua. Con lo cual únicamente cantidades extremadamente pequeñas de la meta-xililendiamina están contenidas en la fase gas. (<0,1% en p., con base en el rendimiento del polímero). Los vapores pueden alimentarse a una columna y rectificarse para recuperar la meta-xililendiamina. Las columnas apropiadas son columnas portadoras de material, columnas de campanas de burbujas o columnas de placas perforadas con 5 a 15 placas teóricas. La columna se opera bajo las mismas condiciones de

presión que la zona de evaporación. Preferiblemente la meta-xililendiamina rectificada se alimenta de regreso a la zona de polimerización.

5 Los prepolímeros obtenidos, que dependen del grado de conversión de la poliamida de bajo peso molecular y baja cantidad de sales no convertidas, normalmente tendrá una viscosidad relativa = < 1,2, entonces se introducen dentro de la zona de polimerización. En la zona de polimerización, el fundido obtenido puede policondensarse a una temperatura de entre 245 y 285°C, preferiblemente entre 255 y 275°C y a una presión de 200 a 1000 kPa, especialmente de 400 a 600 kPa.

10 En otro proceso la poliamida obtenida puede exponerse a una zona de descarga durante la eliminación simultánea del resto del agua. Las zonas de descarga apropiadas son, por ejemplo, extrusores. El fundido, que ahora se ha liberado del agua (libre de), puede entonces formarse en pellas. Después de la policondensación, el fundido puede tratarse de cualquier manera de los post-tratamientos bien conocidos, por ejemplo, formación de pellas bajo el agua (fragmentos esféricos y cilíndricos) o formación de pellas en hebra. La resina obtenida puede también someterse a una extracción, que puede desarrollarse por lotes o continuamente. El agua, los alcanoles de C₁-C₈ como metanol o etanol pueden usarse como extractores. Se prefiere el agua. En un proceso preferido la poliamida se forma en pellas a fragmentos esféricos usando formación de pellas bajo el agua. La viscosidad relativa después de dejar el extrusor está en el intervalo de 1,45 a 1,55.

20 La poliamida extraída puede entonces someterse a una polimerización en fase sólida (o estado sólido) (SSP) para el ajuste final de la viscosidad relativa. Esto puede desarrollarse bajo vacío o bajo un gas inerte tal como nitrógeno o argón, preferiblemente nitrógeno. La temperatura puede variar a lo largo de un intervalo, normalmente entre 120 y 230°C, preferiblemente entre 130 y 210°C, especialmente preferido de 140 a 190°C.

25 Las viscosidades relativas finales después de la SSP están en el intervalo de 1,55 y 2,00, preferiblemente en el intervalo de 1,60 a 1,9 y especialmente en el intervalo de 1,65 y 1,75. Después del SSP el contenido de agua es usualmente menor de 250 ppm.

30 Se indica que en el caso del nailon 6, los grupos terminales son por definición el mismo valor. Para crear el número alto de grupos terminales carboxilo, se tiene que hacer reaccionar un ácido dicarboxílico adicional al polímero el cual puede elevar el número de grupos carboxilo mientras que al mismo tiempo reduce el número de grupos terminales amino.

35 En todos los casos anteriores, sería preferible evitar la etapa de formación de pellas y combinar la poliamida con el poliéster al introducir la poliamida dentro de una zona de una pella compartimentada con el poliéster introducido dentro de otra. Esta construcción de pella se describe más adelante.

40 La cantidad preferida de poliamidas en la composición está entre 1 y 15 partes por 100 partes de los poliésteres más poliamidas en la composición, preferiblemente entre 3 y 8 partes por 100 partes de los poliésteres más poliamidas en la composición, con la mayor utilidad ocurriendo entre 4 y 7 partes de poliamidas por 100 partes de poliésteres más poliamidas y 6 a 10 partes de poliamidas por 100 partes de poliésteres más poliamidas. Las palabras poliésteres y poliamidas se usan para indicar el hecho de que puede existir más de una especie de cualquiera del poliéster o poliamida en la composición. También cómo se nota en lo siguiente, si el agente reductor de tensión interfacial es parte de una cadena del polímero de poliéster, entonces el agente reductor de tensión interfacial también es un poliéster y está incluido en el cálculo para determinar la cantidad de "los poliésteres" en la composición.

50 También se contempla proporcionar materiales en un lote maestro en donde existe una cantidad altamente concentrada de poliamida que posteriormente se deja descender con poliéster. El lote maestro puede contener entre el 50 y el 95% en peso de poliamida con el resto siendo el poliéster y el agente reductor de tensión interfacial.

55 Los poliésteres adecuados para esta invención son poliésteres formadores de película fabricados a partir de la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su correspondiente éster que se indican en la reivindicación 1. También pueden usarse diversos copolímeros de múltiples dioles y diácidos. Los poliésteres que contienen unidades repetitivas de únicamente una composición química tal como tereftalato de etileno son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades repetitivas químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. La diversidad de las unidades repetitivas depende del número de los tipos diferentes de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y algunas veces también se denominan terpolímeros.

65 El término copolímero se refiere a cualquier polímero con tres o más monómeros. En el caso del PET, el homopolímero es poli(tereftalato de etileno) fabricado a partir de monómeros de ácido tereftálico y etilenglicol. La adición de ácido isoftálico, dietilenglicol ciclohexano dimetanol o todos de ellos hacen del PET un copolímero.

Es bien sabido que la polimerización del ácido dicarboxílico con etilenglicol tendrá también aproximadamente 1 mol

de dietilenglicol para los 100 moles de un ácido dicarboxílico, 99 moles de etilenglicol. Esto se debe a que el dietilenglicol se forma *in situ*, y aunque no se carga directamente dentro del reactor usualmente estará presente en el polímero. Se indicará que la unidad repetitiva principal del poli(tereftalato de etileno) es tereftalato de etileno, tal como se encuentra en la cadena del polímero. Es el producto de reacción del etilenglicol con ácido tereftálico o su derivado, el éster dimetílico del ácido tereftálico, conocido como tereftalato de dimetilo. La nomenclatura está de acuerdo también con los otros ftalatos. El isoftalato de etileno tiene al glicol del etilenglicol y a la porción ácida del isoftalato que se deriva del ácido isoftálico. Esta porción de isoftalato puede provenir de o derivarse del ácido isoftálico o del éster dimetílico del ácido isoftálico-isoftalato de dimetilo; el sulfoisofalato de etileno se trata de la misma manera con el sulfoisofalato que se deriva del ácido sulfoisofalato correspondiente (SIPA-por sus siglas en inglés) o el éster dimetílico del ácido sulfoisofalato, sulfoisofalato de dimetilo (DMSI-por sus siglas en inglés). Como se describe en lo siguiente el DMSI a menudo se añade a los reactores como el bis-hidroxiéster también del sulfoisofalato.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, pero no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6 naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares. Los ésteres específicos incluyen, pero no se limitan a, ésteres ftálicos y diésteres naftalenodicarboxílicos. Aunque la lista anterior se refiere principalmente a ácidos dicarboxílicos, es bien sabido en la técnica que se puede hacer el poliéster equivalente a partir del correspondiente éster dimetílico. Por lo tanto, la frase derivada de un ácido dicarboxílico incluye poliésteres fabricados usando al éster dimetílico del ácido dicarboxílico; por ejemplo derivado del ácido tereftálico se refiere a la porción de tereftalato cuando el poliéster se fabricó usando el ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo. La misma nomenclatura se aplica también a los otros monómeros, tales como sulfonatos, isoftalatos, naftalatos y sulfoisofalatos.

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

También pueden usarse los comonómeros polifuncionales, normalmente en cantidades de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 por ciento en moles. Los comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, anhídrido trimelítico, trimetilopropano, dianhídrido piromelítico (PMDA-por sus siglas en inglés) y pentaeritritol. También pueden usarse los poliácidos o polioles formadores de poliéster. Las combinaciones de poliésteres y copoliésteres también pueden ser útiles en la presente invención.

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

Los poliésteres de esta invención pueden contener también pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos, y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a impartir un tono azul. También, pueden tolerarse pequeñas cantidades de otros polímeros tales como poliolefinas en la matriz continua. Se ha descubierto que mientras las sales de cobalto pueden usarse para reducir la formación de color y se enseñan en el documento WO 2005/023530 A1, el uso de las sales de cobalto no es necesario para reducir la formación de color cuando la poliamida tiene una proporción de grupo terminal amino a carboxilo menor de 0,81 y un agente reductor de tensión interfacial es la sal de litio (sulfonato metálico), en particular sulfoisofalato de litio, derivado del ácido sulfoisofalato de litio (LiSIPA). También funcionan agentes colorantes alternativos conocidos en la técnica. Entonces la composición de esta invención puede carecer de cobalto.

Otra alternativa a la adición del colorante es añadir un estabilizador a la poliamida.

Los poliésteres de esta invención pueden prepararse prácticamente mediante cualquier procedimiento de polimerización adecuado para polímeros de policondensación. Los polímeros y copolímeros de poliéster pueden prepararse por polimerización en fase fundida que involucra la esterificación, o transesterificación correspondiente del diéster de los monómeros seguido por polimerización en fase fundida a vacío. La polimerización en fase fundida puede realizarse de una manera por lotes, continua o semicontinua, o incluso una combinación.

Después de la finalización de la polimerización en fase fundida, el poliéster o bien se fabrica en una forma tal como una película o parte o bien se hila y corta en fragmentos más pequeños, tales como pellas. El poliéster usualmente se cristaliza y se somete a una etapa de polimerización en fase sólida (estado sólido) (SSP) para alcanzar la

viscosidad intrínseca necesaria para la fabricación de ciertos artículos tales como botellas. La cristalización y polimerización pueden desarrollarse en un reactor secador de tambor en un sistema del tipo por lotes. La polimerización en fase sólida puede continuar en el mismo secador de tambor en donde el polímero se somete a alto vacío para extraer los subproductos de polimerización.

5 Alternativamente, la cristalización y polimerización pueden efectuarse en un proceso continuo de polimerización en estado sólido con lo cual el polímero fluye de un contenedor a otro después de su tratamiento predeterminado en cada contenedor. Las condiciones de cristalización son relativas a la cristalización del polímero y tendencias de adhesión. No obstante, las temperaturas preferidas son de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. En el caso de poliésteres cristalizables, las condiciones de polimerización en fase sólida generalmente son 10°C por debajo del punto de fusión del polímero. En el caso de los poliésteres no cristalizables, la temperatura de la polimerización en fase sólida es 10°C por debajo de la temperatura en donde el polímero comienza a adherirse a sí mismo. Las temperaturas tradicionales para la polimerización en fase sólida para polímeros cristalizables varía de aproximadamente 200°C a aproximadamente 232°C, y más preferiblemente de aproximadamente 215°C a aproximadamente 232°C. Aquellos expertos en la técnica se darán cuenta que la temperatura de polimerización de fase sólida óptima es específica del polímero y depende del tipo y cantidad de copolímeros en el producto. No obstante, la determinación de las condiciones de polimerización en fase sólida óptimas se realiza frecuentemente en la industria y puede realizarse fácilmente sin experimentación excesiva.

20 La polimerización en fase sólida se realiza durante un tiempo suficiente para elevar la viscosidad intrínseca al nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para una aplicación típica en botellas, se prefiere la viscosidad intrínseca (I.V. -por sus siglas en inglés) que es de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 1,0 decilitros/gramo, determinada mediante el método descrito en la sección de métodos. El tiempo requerido para alcanzar esta I.V. es de aproximadamente 8 a aproximadamente 21 horas.

25 La clase adecuada de poliésteres para la práctica de esta invención es el tereftalato cristizable o poliésteres de naftalato definidos como un poliéster con más del 85% en moles de sus unidades ácidas estando derivadas del ácido tereftálico o ácido 2,6 naftalendicarboxílico o sus respectivos ésteres dimetilicos. Generalmente se acepta que para mantener el polímero cristizable el contenido de comonomero usualmente se mantiene por debajo de aproximadamente el 15 al 20% en moles.

30 El término poliéster cristizable significa que el poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) puede volverse semi-cristalino, ya sea por cristalinidad inducida por orientación o por calor. Ningún plástico es completamente cristalino y las formas cristalinas se describen más precisamente como semi-cristalinas. El término semi-cristalino significa que describe un polímero que exhibe patrones de rayos X que tienen características nítidas de regiones cristalinas y características difusas propias de las regiones amorfas. Es bien sabido en la técnica que la semi-cristalinidad debe distinguirse de los estados cristalinos y amorfos puros.

35 Un poliéster cristizable preferido es PET, que es el grupo de poliésteres que consisten de poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poli(tereftalato de etileno) incluyendo copolímeros de poli(tereftalato de etileno) modificados con una sal metálica de sulfoisofalato derivadas del diéster o ácido dicarboxílico de sulfoisofalato (SIPA) en la reacción estequiométrica de aproximadamente 1:1 de los ácidos, o sus diésteres, con etilenglicol.

40 Los copolímeros específicos de interés son los poli(tereftalatos de etileno) cristalizables que tienen por lo menos un sulfoisofalato como una porción ácida y por lo menos otra porción ácida derivada de los comonomeros seleccionados del grupo que consiste en ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6 naftalendicarboxílico o su diéster, y ciclohexanodimetanol. El sulfoisofalato preferido es sulfoisofalato de litio con los niveles de sulfoisofalato de litio dentro del intervalo del 0,05 y el 2,0 por ciento en moles con base en las porciones ácidas de los poliésteres en la composición. Mientras mayor del 2,0 por ciento en moles no es nocivo para el efecto pretendido, mayor del 2,0 por ciento en moles no logra o logra poca mejora adicional.

45 Otro poliéster cristizable preferido es poli(tereftalato de trimetileno) (PTT-por sus siglas en inglés). Puede prepararse mediante, por ejemplo, la reacción de 1,3-propanodiol con por lo menos un diácido aromático o alquiléster del mismo. Los diácidos y alquilésteres preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA-por sus siglas en inglés) o tereftalato de dimetilo (DMT-por sus siglas en inglés). De conformidad, el PTT preferiblemente comprende por lo menos aproximadamente el 80% en moles de cualquiera de TPA o DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en dicho poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol y 1,4-butanodiol. Adicionalmente al agente reductor de tensión interfacial tal como la sal metálica del ácido sulfoisofálico, otros ácidos aromáticos y alifáticos que pueden usarse simultáneamente para fabricar un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebálico.

50 Los catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y circonio. Los compuestos de titanio catalítico adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, precipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio, y dióxido de titanio que contiene alcalino hidratado. Ejemplos específicos incluyen tetra-(2-etilhexil)-titanato, titanato de tetraesterailo, diisopropil-bis-(acetil-acetonato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, monoacetiltitanato de

tributilo, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato del ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de titanio alcalino, hexafluorotitanato de potasio, y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Los compuestos de titanio catalíticos preferidos son tetrabutolato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También pueden usarse los compuestos de circonio correspondientes.

5 Otro poliéster cristalizable preferido es poli(tereftalato de etileno), también conocido como PEN. Se fabrica mediante la reacción del ácido 2,6 naftlanodicarboxílico o su diéster (naftalato de 2,6-dimetilo) con etilenglicol.

10 También se contempla que el poliéster cristalizable de la presente invención puede comprender poliéster reciclado o materiales derivados del post-consumo o poliéster reciclado post-industrial, tales como monómeros de poliéster, catalizadores y oligómeros.

15 Es esencial para esta invención que la composición contenga por lo menos un agente reductor de tensión interfacial de la clase indicada en la reivindicación 1 que reduce la tensión interfacial entre el poliéster y la poliamida. Para entender lo crítico que es el agente reductor de tensión interfacial, es necesario entender la función que ejerce el agente reductor de tensión interfacial en la dispersión de poliéster-poliamida.

20 La dispersión de poliéster-poliamida puede describirse como un sistema de múltiples fases que consiste en un polímero disperso y una matriz de fase polimérica. El polímero disperso es la fase discontinua, con muchas partículas pequeñas dispersas a través de la matriz polimérica. La matriz polimérica es una fase continua, en donde el polímero no se rompe en unidades diferenciadas, sino que está en contacto consigo mismo constantemente. En otras palabras, existe usualmente sólo una frase de matriz, pero muchas partículas del polímero disperso. Técnicamente, por lo tanto, el componente disperso puede considerarse como muchas fases, porque cada partícula es su propia frase. No obstante, en esa descripción, cada partícula tiene las mismas propiedades de equilibrio que la otra partícula. Para los propósitos de esta invención, el término fase dispersa o polímero disperso se refiere a la totalidad de partículas discretas del componente discontinuo presente en la fase continua.

30 Se considera que la poliamida está dispersa dentro de la matriz de poliéster formando partículas discretas en el poliéster. Y, en tanto que no se limita por ninguna teoría, también se considera que la dispersión inferior del sistema poliéster/poliamida se debe a la alta tensión interfacial (IFT- por sus siglas en inglés) que existe entre los dos polímeros.

35 Para un sistema cerrado (véase An introduction to the Principles of Surface Chemistry, Aveyard, R. y Haydon, D.A. 1973), la expresión diferencial para la energía interna U del sistema se ha descrito como

$$dU = dQ + dW$$

40 donde dQ es el calor tomado por el sistema y dW es el cambio en el trabajo. La relación entonces se despeja para dW lo que reduce la ecuación a

$$dW = -pdV + \gamma dA$$

45 donde dV es el cambio en el volumen y γ es la tensión interfacial, y dA es el cambio en el área interfacial (el área de la interfase entre los dos componentes). En el sistema líquido-líquido, tal como el que existe con la mezcla de poliéster/poliamida fundidas, no hay un cambio de volumen ($dV=0$), y la ecuación se reduce al cambio en el trabajo como una función de la tensión interfacial y al cambio en el área interfacial.

$$dW = \gamma dA$$

50 Mientras menor sea la tensión interfacial, por lo tanto, mayor será el área de contacto entre los dos materiales. Un área de contacto interfacial mayor para una cantidad dada de material se logra únicamente al crear pequeñas partículas del material disperso en el material de matriz. Un área de contacto interfacial mayor requiere un menor diámetro, y en consecuencia un mayor número de partículas. La efectividad del agente reductor de tensión interfacial puede establecerse directamente por el tamaño de partícula promedio. A menor tamaño de partícula disperso promedio, menor la tensión interfacial y más efectivo el agente reductor de tensión interfacial.

60 Este incremento en el área superficial y correspondiente disminución en el tamaño del dominio y su siguiente incremento en el número de dominios se considera que incrementa la barrera, mejora la estética (turbidez reducida) y también incrementa la cantidad de la capacidad eliminadora de oxígeno cuando la poliamida se ha activado para reaccionar con el oxígeno. Esta activación a menudo se realiza al exponer la poliamida a un catalizador de metal de transición, usualmente en su estado de valencia positivo.

65 Existen otras maneras de incrementar el área superficial. Estas incluyen incrementar la cantidad del esfuerzo cortante durante el proceso de combinación en fundido, variando las proporciones de viscosidad, intentando entrelazar o injertar los materiales. En tanto que los inventores están familiarizados con todas las técnicas anteriores, ninguna técnica ha sido tan exitosa como modificar directamente por lo menos uno de los polímeros para

reducir la tensión interfacial entre los dos polímeros.

La tensión interfacial entre los dos polímeros en su estado líquido es difícil de determinar debido a las altas temperaturas involucradas. Una técnica es usar un tensiómetro rotatorio. No obstante, en ausencia de equipo sofisticado es mucho más fácil hacer dos dispersiones separadas del polímero, una modificada, la otra no modificada, usando la misma cantidad de trabajo (par motor, diseño de tornillos, temperatura) y comparar la diferencia en el tamaño de partícula promedio del material disperso.

El efecto inmediato de la reducción en la tensión interfacial puede observarse al reducir la turbidez provocada por los dominios de nailon en el artículo estirado o comparando el tamaño de partícula promedio de la poliamida de una dispersión no modificada de poliéster-poliámida con un sistema modificado de poliéster-poliámida. Comparando los tamaños de dominio promedio se determina fácilmente si se ha reducido la tensión interfacial. Se indica que algunos agentes reductores de tensión interfacial crean por sí mismos una turbidez inherente, de manera que debe tenerse cuidado al usar la turbidez como un indicador de la efectividad del agente reductor de tensión interfacial. Si el profesional usa la turbidez como el indicador, el profesional debe comparar la turbidez al variar los niveles de nailon con la turbidez de un control sin nailon.

Es necesario que la composición tenga una cantidad efectiva de agente reductor de tensión interfacial existente ya sea por separado en la composición o reaccionado dentro de la cadena polimérica del poliéster, poliamida o ambos. También se contempla una combinación del agente reductor de tensión interfacial separado y un poliéster o una poliamida, o ambos siendo modificados con un agente reductor de tensión interfacial. El agente reductor de tensión interfacial no requiere ser el mismo. También se contemplan combinaciones.

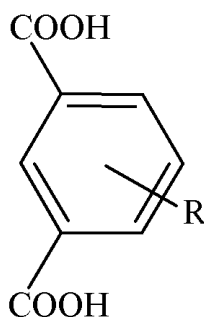
Preferiblemente, el agente reductor de tensión interfacial se deriva de un comonomero que se ha hecho reaccionar dentro de la cadena polimérica. Para ser un comonomero, el agente reductor de tensión interfacial se funcionaliza con por lo menos un grupo terminal que permite al agente reductor de tensión interfacial reaccionar con por lo menos uno de los otros polímeros o comonomeros del polímero en la composición.

En el caso de los poliésteres, éstos pueden ser los comonomeros polares usados para crear ionómeros de poliéster. En el caso de poliamidas, el agente reductor de tensión interfacial pueden ser los comonomeros usados para crear ionómeros de poliamida. Ejemplos de estos comonomeros son la sal monovalente y/o bivalente del sulfonato respectivo descrito en la patente de los Estados Unidos nº 6.500.895 (B1) las enseñanzas de la cual se incorporan en la presente. También incluidas están las sales metálicas monovalentes y bivalentes descritas en las siguientes fórmulas encontradas en la solicitud de patente japonesa 03281246 A, las enseñanzas de la cual se incorporan en la presente.

Una manera de describir las diversas sales metálicas es usar el término sulfonato metálico funcionalizado para describir un compuesto de la forma $R-SO_3M$, donde M es el ión metálico y R es un compuesto alifático, aromático o cíclico con por lo menos un grupo funcional que permite a la sal metálica funcionalizada reaccionar con el poliéster o la poliamida, o sus monómeros u oligómeros respectivos en donde M designa al ión metálico. Los sulfonatos metálicos funcionalizados incluidos en esta invención son las sales de litio y sodio de los comonomeros sulfonados, incluyendo alcoholes alifáticos y aromáticos, ácidos carboxílicos, dioles, ácidos dicarboxílicos, y alcoholes multifuncionales, ácidos carboxílicos, aminas y diaminas. En contraste, los sulfonatos metálicos no funcionalizados son aquellos de la $R-SO_3-M$, y R no tiene un grupo funcional. Por lo tanto la frase sulfonato metálico se refiere a ambos sulfonatos funcional y no funcional. Un ejemplo de este poliestireno o poliolefinas sulfonadas que son conocidas por actuar como agentes reductores de tensión interfacial en los sistemas poliéster-poliámida.

En general, el agente reductor de tensión interfacial existe en la forma funcionalizada o la forma X-R, donde X es un alcohol, ácido carboxílico o epoxi, más preferiblemente un ácido dicarboxílico o diol y R es $-SO_3M$, $-COOM$, $-OM$, $PO_3(M)_2$, siendo M un metal en un estado de valencia +1 o +2 que puede seleccionarse del grupo que consiste en Li, Na, Zn, Sn, K y Ca y X-R se copolimeriza dentro del polímero de poliéster para modificar la tensión interfacial. La cantidad de X-R requerida excederá el 0,01 por ciento en moles con respecto al número total de moles de ácido dicarboxílico o diol respectivos en la composición polimérica. Es posible que el X-R incluya ambos de un diol y ácido dicarboxílico. En ese caso, el tanto por ciento en moles se basa en el número total de moles de los dioles, ácidos dicarboxílicos, o unidades repetitivas del polímero, respectivamente.

El agente reductor de tensión interfacial funcionalizado puede contener 2 o más grupos R. R se combina directamente con el anillo aromático de X, que puede ser un diol, un ácido dicarboxílico, o una cadena secundaria tal como un grupo metileno. La siguiente estructura es un ejemplo,

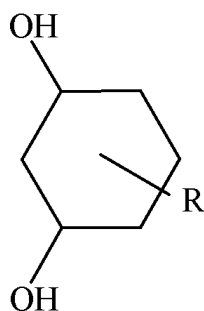


5 donde R es $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$, $-\text{OM}$, $\text{PO}_3(\text{M})_2$, designando M un metal en un estado de valencia +1 o +2 que puede seleccionarse del grupo que consiste en Li, Na, Zn, Sn, Ca y K. Cuando R es $-\text{SO}_3\text{M}$, el compuesto se conoce como sulfonato, sulfonato orgánico, o más específicamente, ácido sulfoisoftálico. Si esta entidad es el agente reductor de tensión interfacial, entonces el poliéster podría contener unidades ácidas derivadas de una sal metálica de ácido sulfoisoftálico, en donde el metal puede seleccionarse del grupo que consiste en litio, sodio, cinc, estaño, calcio y potasio.

10 Los ácidos dicarboxílicos representados mediante X puede ser cada uno orto, meta o para. Estos comprenden por ejemplo ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido difeniléter dicarboxílico, ácido difenil-4,4-dicarboxílico, etc.

15 X también puede ser alifático. En este caso, son adecuados los ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, etc. Pueden usarse los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico y una o más especies de estos. También está incluido el ácido isetiónico. También específicamente se contemplan las mezclas de los ácidos dicarboxílicos.

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



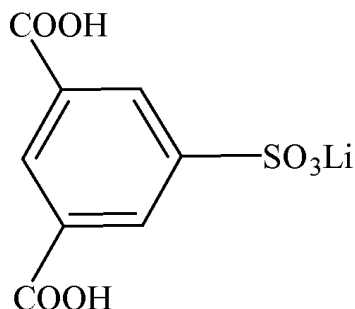
25 donde R es $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{COOM}$, $-\text{OM}$, $\text{PO}_3(\text{M})_2$ donde M es un metal en un estado de valencia +1 o +2 que puede seleccionarse del grupo que consiste en Li, Na, Zn, Sn, K y Ca.

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

35 Otros agentes reductores de la tensión interfacial funcionalizados que pueden usarse para disminuir la tensión interfacial incluyen poliéteres terminados en hidroxilo, tales como polietilenglicol (Carbowax) y amidas cíclicas tales como dimetilhidantoína etoxilada. Adicionalmente, los poliésteres pueden reaccionar con compuestos terminados en epoxi, incluyendo poliéteres terminados en epoxi, para producir una cadena secundaria de poliéter unida al polímero.

40 Mientras que muchos metales funcionan y la técnica anterior enseña que se prefieren los bimetales, se ha descubierto inesperadamente tiene el litio, un metal monovalente, tiene un rendimiento mucho mejor que el sodio. De hecho, la sal de litio produce una dispersión con los dominios promedio menores que los niveles previamente medidos. Tal como se describe en lo siguiente, el sulfoisoftalato de litio sin un compuesto de cobalto tienen mejor color que el sulfoisoftalato de sodio combinado con la misma cantidad de MXD6 en presencia de una sal de cobalto tal como se describe en el documento WO 2005/023530 A1, las enseñanzas del cual se incorporan en la presente. Por lo tanto una composición que carece de cobalto es una modalidad de la composición, artículos y procesos reivindicados. Tal como se demuestra por los resultados experimentales de esta especificación, cuando el artículo
45 que contiene la composición se estira, los dominios de poliamida dispersos en la matriz de poliéster en presencia de la sal de litio no se estiran tanto como la matriz de poliéster. Esto significa que en el artículo estirado, existen mucho

menos dominios que tienen un diámetro que se encuentra en el intervalo de la luz visible (de aproximadamente 400 nm a 700 nm).



5

Acido sulfoisoftálico de litio (LiSIPA) o ácido isoftálico modificado a la sal de litio del ácido sulfónico.

De las formas de sal, se prefieren el ácido dicarboxílico, diéster, u oligómeros de bajo peso molecular hechos reaccionar previamente tales como el bis-hidroxietyl éster del sulfoisoftalato de litio. También es posible que el agente reductor de tensión interfacial, en este caso el sulfonato de litio, exista también en la forma diol. Alternativas posibles son etilenglicol con el grupo sulfonato al extremo de la cadena colgante. Se ha propuesto colocar el sulfonato al extremo de la molécula de poliéster. Esto puede efectuarse al hacer reaccionar o copolimerizar el poliéster con la sal sulfonada del ácido benzoico u otras especies monofuncionales tales como el ácido isetiónico, en cualquiera del reactor de fusión o en un extrusor.

15

Para poderse hacer reaccionar dentro, también conocido como copolimerizado con, cualquier polímero, el agente modificador debe tener por lo menos un grupo funcional. Ejemplos de estos grupos funcionales son ácido carboxílico (-COOH), alcohol (-OH), el éster del ácido carboxílico, terminación epoxi, la diamina, o grupos terminales amina.

Debido a que un poliéster de alta I.V. podría tener dos grupos funcionales terminales, un poliéster de alta I.V. que contiene un sulfonato metálico en su estructura principal es un agente reductor interfacial cuando se combina con una poliamida y poliéster que no contienen un sulfonato metálico. Si el poliéster de alta I.V. tiene ambos extremos terminados se consideraría un agente reductor de tensión interfacial no funcionalizado.

Los agentes reductores de tensión interfacial no funcionalizado son aquellos compuestos que contienen el grupo polar, en particular la sal de litio, pero que no tiene ningún grupo terminal funcional que permita al agente reductor de tensión interfacial reaccionar con el poliéster o poliamida. La sal de litio del poliestireno sulfonado es un ejemplo. En el sistema de tres componentes, el por ciento en moles del agente reductor de tensión interfacial es el tanto por ciento en moles con base en todos los grupos ácidos del poliéster.

30

Tal como se enseña en lo siguiente, el polímero se modifica preferiblemente con el agente reductor de tensión interfacial. Esta modificación se realiza al copolimerizar al agente reductor de tensión interfacial dentro de la cadena del polímero.

La composición puede comprender los elementos críticos que existen en una forma de dos componentes. Adicionalmente a los dos componentes críticos, pueden estar presentes otros compuestos, por supuesto, en la composición. En una modalidad de la forma de dos componentes, un agente reductor de tensión interfacial se copolimeriza con el polímero de poliéster para convertir al poliéster en tanto un poliéster como un agente reductor de tensión interfacial. Entonces la molécula de poliéster simple contiene dos elementos de la invención reivindicada, un poliéster y un agente reductor de tensión interfacial. La poliamida puede carecer de un agente reductor de tensión interfacial. Alternativamente también puede incorporarse un agente reductor de tensión interfacial dentro de la poliamida. En otra modalidad de la forma de dos componentes, el agente reductor de tensión interfacial se polimeriza con el polímero de poliamida para convertir a la poliamida en tanto una poliamida como un agente reductor de tensión interfacial. Entonces la molécula simple de poliamida contiene dos elementos de la invención reivindicada, una poliamida y un agente reductor de tensión interfacial. El poliéster puede carecer de un agente reductor de tensión interfacial. Alternativamente también puede incorporarse un agente reductor de tensión interfacial dentro del poliéster.

También pueden estar presentes los elementos críticos de la composición como más de dos componentes. De nuevo, adicionalmente a los componentes críticos, otros componentes pueden por supuesto estar presentes en la composición. Por ejemplo, una modalidad es un poliéster sin un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con el polímero, un poliéster con un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con el polímero y la poliamida sin un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con la poliamida. Otra modalidad es un poliéster sin un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con el polímero y una poliamida con un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con la poliamida. Otra modalidad es un poliéster sin un agente reductor de tensión

55

interfacial copolimerizado con el polímero, un poliéster con un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con el polímero, una poliamida con un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con la poliamida y una poliamida sin un agente reductor de tensión interfacial copolimerizado con la poliamida. Tal como puede observarse por las modalidades descritas, el agente reductor de tensión interfacial puede ser un tercer componente, tal como un poliestireno sulfonado, un poliéster o una poliamida; puede copolimerizarse con el poliéster y/o la poliamida.

Se prefiere que para las poliamidas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio numérico, M_n , menor de o igual a 12.000 (R.V. menor de o igual a 1,84) que únicamente una porción del agente reductor de tensión interfacial se copolimerice con el polímero de poliamida. Visto de otra manera, por lo menos una porción del agente reductor de tensión interfacial no se copolimeriza con el polímero de poliamida cuando el peso molecular es menor de o igual a 12.000 o la viscosidad relativa del polímero de poliamida es menor de 1,84. Más específicamente, por lo menos parte de las porciones derivadas del ácido sulfoisoftálico de litio o sodio no debe copolimerizarse con el polímero de poliamida cuando el peso molecular es menor de o igual a 12.000 o la viscosidad relativa del polímero de poliamida es menor de 1,84. Las porciones no copolimerizadas con la poliamida preferiblemente se copolimerizan con el poliéster.

Mientras que a menudo no hay un límite superior para la cantidad de agente reductor de tensión interfacial, los niveles del agente reductor de tensión interfacial requeridos para disminuir la tensión interfacial varían del 0,01 por ciento en moles al 15 por ciento en moles con respecto al número total de moles de la porción del ácido o diol respectivos en la composición. Por ejemplo, un homopolímero de poliéster típico tiene el 100 por ciento en moles de tereftalato derivado del ácido tereftálico y casi el 100 por ciento en moles de etileno derivado de etilenglicol, siendo el glicol restante dietileno derivado de dietilenglicol que se deriva *in situ* durante el proceso de fabricación. Unos 100 moles de polímero con el 5 por ciento en moles del comonomero del ácido dicarboxílico iónico, tal como el ácido sulfoisoftálico de litio puede contener 95 moles de tereftalato derivados del ácido tereftálico, 5 moles de sulfoisoftalato de litio y aproximadamente 100 moles de etileno derivados de etilenglicol. De manera similar, podría ser ventajoso usar otro comonomero tal como ácido isoftálico. Por ejemplo, si se pudieran sustituir 2 moles del tereftalato con 2 moles de isoftalato y crear un polímero con 2 moles de isoftalato, 93 moles de tereftalato, 5 moles de sulfoisoftalato y aproximadamente 100 moles de etileno para hacer 100 moles de unidad repetitiva de polímero.

En el sistema de combinación de tres componentes, los moles de ácidos son los moles de ácido en el polímero modificado más los moles de ácido en el polímero compatible no modificado. Por ejemplo, si estuvieran dos polímeros presentes, uno conteniendo sulfoisoftalato, y el otro no, el tanto por ciento en moles del sulfoisoftalato serían los moles del sulfoisoftalato derivado por los moles de las porciones ácidas de los dos poliésteres añadidos conjuntamente.

También es bien sabido que el dietilenglicol se forma *in situ* en la fabricación de poliéster y aproximadamente el 1-3 por ciento de los moles totales de la unidad repetitiva derivadas del glicol sería dietileno derivado de dietilenglicol. Por lo tanto, las composiciones de poliéster son normalmente el 97 por ciento en moles de etileno y el 3 por ciento en moles de dietileno.

La cantidad del agente reductor de tensión interfacial se determina empíricamente. Generalmente, se requiere una pequeña cantidad y se acerca a una cantidad crítica más allá de la cual las cantidades adicionales no tienen efecto. En el campo de la ciencia de la superficie, esta cantidad se denomina concentración micelar crítica (CMC - por sus siglas en inglés). Como se observa en los ejemplos, una pequeña cantidad de material sulfonado tiene un efecto significativo, pero a una cierta cantidad, alrededor del 0,4 o el 0,7 por ciento en moles de las porciones ácidas en el caso del sulfoisoftalato de litio derivado del ácido sulfoisoftálico de litio, no se observan incrementos en la efectividad al incrementar las cantidades del agente reductor de tensión interfacial. Los niveles por arriba de la CMC podrían ser el equivalente funcional de la CMC en lo que se refiere a reducir la tensión interfacial del poliéster-poliamida. A diferencia de otras sales, la sal de litio, en particular muestra un nivel óptimo a aproximadamente entre 0,3 y 1,0 moles por 100 moles de unidad repetitiva de polímero. Esto también puede expresarse como del 0,4 al 1,0 por ciento en moles de la porción ácida o de glicol a la cual está unida la sal de litio.

Los niveles típicos para un sulfoisoftalato metálico derivado del ácido sulfoisoftálico metálico están en el intervalo de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 15 por ciento en moles, siendo más preferido el intervalo de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 10 por ciento en moles, prefiriéndose también el intervalo de aproximadamente el 0,1 al 5 por ciento, siendo también buenos intervalos operativos el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 4 por ciento en moles y de aproximadamente el 0,4 a aproximadamente el 2 por ciento en moles. La cantidad del sulfonato interfacial en el agente reductor de tensión interfacial se determina al medir la cantidad de azufre en el polímero y metal. Para el caso de los sulfonatos que pertenecen a la clase de isoftalatos, éstos pueden describirse como que son sulfoisoftalatos metálicos derivados del ácido o glicol sulfoisoftálico metálico, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, calcio, cinc y manganeso.

Los poliésteres modificados con el agente reductor de tensión interfacial empleados en la presente invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización. Las técnicas tradicionales pueden dividirse en los procesos de éster, ácido y modificados. En el proceso de éster, el éster dimetilico del ácido o ácidos carboxílicos se hace

reaccionar con el glicol o glicoles en presencia de calor y se elimina el metanol produciendo el bis-hidroxiéter de los ácidos. El bis-hidroxiéter se polimeriza entonces en su forma líquida al someter el material a vacío y calor para eliminar los glicoles e incrementar el peso molecular. Un proceso típico para el polímero objetivo con un agente reductor de tensión interfacial podría empezar con estas proporciones: 98 moles de tereftalato de dimetilo, 2 moles de sal de sodio de sulfoisofalato de dimetilo y 220 moles de glicol, normalmente etilenglicol. De los 220 moles de glicol, 120 son exceso que se eliminan durante el procesamiento. Deberá indicarse que es posible obtener el comonomero sulfonado en cualquiera de sus formas bis-(hidroxiéter) o éster dimetílico.

Para clarificar, la frase copolimerizado con por lo menos X por ciento de un ácido específico significa que el compuesto se considera parte del grupo ácido del polímero, tal como el ácido tereftálico o isoftálico. Proporciona la referencia para determinar cuántos moles del compuesto usar. La frase no significa que el compuesto debe añadirse al proceso como un ácido. Por ejemplo, el ácido sulfoisofáltico de litio puede copolimerizarse dentro del poli(tereftalato de etileno) como el ácido con dos grupos terminales carboxílicos, y el éster dimetílico del ácido carboxílico, como el bis-hidroxiéter del éster dimetílico, como oligómeros de muy bajo peso molecular de un polímero ácido de glicol en donde las porciones ácidas son por lo menos en parte, la sal de sulfoisofalato, o como el dialcohol.

La frase "sal copolimerizada del ácido" no debe limitar la reivindicación a únicamente el uso de la forma ácida, sino debe interpretarse en su significado de que el compuesto es uno de los grupos derivados ácidos en el polímero.

La frase "copolimerizado con" significa que el compuesto ha reaccionado químicamente con el polímero, tal como en la cadena polimérica o como un grupo colgante. Por ejemplo, un poliéster copolimerizado con sulfoisofalato de litio, o modificado mediante copolimerización de por lo menos el 0,01 por ciento en moles del sulfoisofalato dentro del poliéster, significa que el sulfoisofalato está enlazado al polímero, incluyendo enlazado dentro de la cadena polimérica, con por lo menos un enlace químico. Las frases son indiferentes a cómo el material se incorpora dentro del polímero. Un poliéster copolimerizado con sulfoisofalato de litio, o modificado al copolimerizar por lo menos el 0,01 por ciento en moles de sulfoisofalato de litio en el poliéster se refiere a un poliéster que contiene el sulfoisofalato de litio ya sea si el sulfoisofalato de litio se incorporó usando pero no limitado a ácido sulfoisofáltico de litio, ácido sulfobenzoico de litio, el éster dimetílico del ácido sulfoisofáltico de litio, el éster metílico del ácido sulfobenzoico, el dialcohol del sulfoisofalato de litio, el sulfhidroxibenceno de litio, la sal de litio del ácido hidroxibencenosulfónico, u oligómeros o polímeros que contienen el sulfoisofalato de litio.

En tanto que el párrafo anterior usó al litio como ejemplo, lo mismo puede ser verdadero para el sodio y otras sales metálicas. Deberá indicarse que las referencias al litio en esta especificación no deben limitar las reivindicaciones a sólo la sal de litio. En tanto que el litio es el material preferido, el uso de las poliamidas dentro de la proporción de grupo terminal amino a carboxilo (ácido) especificada se ha demostrado de manera efectiva con otros metales como se demuestra en los ejemplos.

Las frases "y derivados" y "y sus derivados" se refieren a las diversas formas funcionalizadas del agente reductor de tensión interfacial que pueden copolimerizarse dentro del polímero. Por ejemplo, el sulfoisofalato de litio "y sus derivados" se refiere colectivamente y no se limita al ácido sulfoisofáltico de litio, el éster dimetílico del ácido sulfoisofáltico de litio, el bis-hidroxiéter del ácido sulfoisofáltico, el dialcohol del sulfoisofalato de litio, oligómeros de bajo peso molecular, y polímeros de alta I.V. que contienen el sulfoisofalato de litio en la cadena polimérica.

La misma nomenclatura se aplica al glicol o alcohol que contiene el agente reductor de tensión interfacial.

En el proceso ácido, los materiales de inicio son los ácidos dicarboxílicos, siendo el agua el subproducto principal. La proporción de carga en un proceso ácido típico es 98 moles de ácido tereftálico, 2 moles de una sal metálica del ácido sulfoisofáltico (por ejemplo ácido sulfoisofáltico de litio - LiSIPA), y 120 moles de glicoles, normalmente etilenglicol. Después de la reacción de los glicoles con los ácidos, el material se somete a las mismas condiciones del proceso de polimerización como el proceso de éster. En la práctica, muchas de las sales se degradan y por lo tanto se añaden como una forma de bis-hidroxiéter pre-reaccionado tal como se describe en los ejemplos.

Los procesos modificados son variaciones de cualquier proceso; combinando el producto intermediario en ciertas etapas. Por ejemplo, el proceso ácido puede usarse con sólo ácido tereftálico para producir su intermediario de bajo peso molecular y el proceso de éster usarse para producir el éster bis-hidroxiélico del homopolímero sulfonado de poliéster. Estos dos intermediarios entonces se combinan y polimerizan en un copolímero más aleatorio. Otra variación es añadir el polímero modificado terminado al reactor de fundido y dejar que el proceso de fundición despolimerice al polímero modificado y entonces formar un copolímero aleatorio. En tanto que el sistema de tres componentes, de PET, PET-ionómero, y poliamida no se ha encontrado que sea tan efectivo como el copolímero más aleatorio del sistema de dos componentes (PET-ionómero, poliamida), el sistema de tres componentes se considera una parte de esta invención.

Otra técnica para la fabricación del polímero modificado es trans-esterificar completamente un poliéster modificado con una gran cantidad de porciones reductoras de tensión interfacial dentro de un poliéster no modificado para crear o polímero de bloques. Esto puede realizarse usando otras técnicas tales como mayor tiempo de residencia y/o

extrusión a alta temperatura.

Otros métodos para incorporar comonómeros se enumeran en las patentes de los Estados Unidos nº 3.936.389, nº 3.899.470, nº 5.178.950, y el registro estatutario de invención de los Estados Unidos H1760, las enseñanzas de
5 todas de las cuales se incorporan en la presente.

En el proceso para fabricar la composición, el poliéster, la poliamida, y el agente reductor de tensión interfacial se combinan en fundido mediante cualquiera de las técnicas conocidas y entonces se moldea, formando o fundiendo en un artículo. La combinación en fundido involucra el calentamiento de los materiales por separado de manera que por lo menos el poliéster y la poliamida son líquidos y exponer los líquidos a un esfuerzo cortante. Esto puede ocurrir en un extrusor o en un contenedor calentado y puede realizarse continuamente o en una operación por lotes. Si el agente reductor de tensión interfacial no se enlaza dentro de la poliamida o el poliéster, la temperatura debe ser suficiente para licuarlo también. La combinación presente puede ocurrir en un contenedor agitado o extrusor, tal como una máquina de moldeo por inyección. Después de que el material se combinó en fundido se le da la forma de un artículo.
10
15

Ejemplos de estos artículos son películas, fibras, pellas, preformas, y formas moldeadas por inyección. A menudo estos artículos se tratan posteriormente para formar un artículo diferente tal como una botella, recipiente, placa, o película estirada. En algunos casos, la composición se introduce como una capa en el artículo y se vuelve una capa en el artículo final producido.
20

Para fabricar el artículo, la mezcla fundida pasará a través de una tobera o boquilla. En el caso de películas o láminas, la composición combinada se empuja a través de una boquilla y usualmente sobre un rodillo. En el caso de una preforma o parte moldeada por inyección, la composición combinada en fundido se empuja dentro del molde y toma la forma del molde. En el caso de las pellas, la composición combinada en fundido se empuja a través de un agujero haciendo una hebra que se corta. En el caso de la fibra, la hebra permanece sin cortar y se enrolla sobre una bobina.
25

Debido a que la poliamida y el poliéster son ambos higroscópicos, es preferible secar ambos antes de la combinación en fundido. En general, ningún material debe contener más que 250 ppm de agua cuando se combina en fundido. No obstante, la cantidad final de humedad removida de los materiales antes del secado depende del practicante. Por lo tanto, para el propósito de esta especificación, el verbo secando, secar, o secando, o etapa de secado se refiere a eliminar humedad del polímero cuando el polímero está por debajo de su punto de fusión. El secado no se refiere a eliminar humedad en contacto con el polímero, tal como la humedad superficial durante la formación de pellas. El secado no se refiere a eliminar humedad o por debajo de un nivel específico. Es meramente la eliminación de humedad por debajo del punto de fusión. El secado se realiza más eficientemente al exponer el polímero, generalmente en forma de pellas, a una alta temperatura, pero por debajo del punto de fusión del polímero, en presencia de aire deshumidificado o gas inerte tal como nitrógeno.
30
35

Una técnica es secar el poliéster y/o el poliéster con el agente reductor de tensión interfacial por separado de la poliamida y entonces combinar en fundido los componentes en el mismo extrusor. Otra expresión es secar el poliéster en ausencia de cualquier poliamida, o secar el poliéster en un recipiente que carece de poliamida. En tanto que algunas poliamidas pueden tolerarse con los poliésteres, el nivel no debe exceder el 1 por ciento en peso de los polímeros en el contenedor de secado. Entonces, el poliéster puede secarse en un contenedor que carece sustancialmente de cualquier poliamida, en donde carece sustancialmente significa que hay menos del 1 por ciento de poliamida en peso del contenido del contenedor. Este tipo de secado puede realizarse en el mismo contenedor, sólo en diferentes momentos; o el secado puede realizarse en dos contenedores separados. Es aún posible secar el material en un sitio, envasar el material en recipientes herméticos a la humedad y usar el material en diferentes sitios. Esto a menudo se denomina pre-secado y es una técnica de secado contemplada.
40
45
50

Se puede secar únicamente el poliéster o secar únicamente la poliamida.

El documento WO 2005/110694 A1 enseña que la manera más eficiente de secar la poliamida y el poliéster es hacerlo conjuntamente en el mismo contenedor. No obstante, secar simultáneamente el poliéster en presencia de poliamida crea la formación de color. El documento WO 2005/110694 A1, las enseñanzas del cual se incorporan en su totalidad, enseña el uso y forma la pella compartimentada con por lo menos dos zonas, comprendiendo la primera zona los poliésteres y comprendiendo la segunda zona las poliamidas para minimizar la formación de color durante el secado. Las figuras 5 a 8 demuestran diferentes modalidades de una pella compartimentada.
55

En el sistema de tres componentes, la construcción compartimentada podría usarse colocando el poliéster en un compartimento, preferiblemente la envolvente tal como se representa por el número 2 en la figura 5 y el 22 en la figura 6, la poliamida en otro compartimento, preferiblemente el núcleo tal como se representa por el número 1 en la figura 5 y el 21 en la figura 6, con el agente reductor de tensión interfacial presente en cualquier compartimento. Los componentes se combinan entonces para producir la composición cuando la pella compartimentada se extruye en fundido. Se indica que la separación completa del poliéster y la poliamida no es esencial para la construcción compartimentada.
60
65

Para ser una pella compartimentada, el volumen del compartimiento debe ser por lo menos el 0,001 por ciento del volumen total de la pella. En la práctica, el 0,01 por ciento en volumen es más preferido, con por lo menos el 0,1 por ciento en volumen el más preferido. El porcentaje del volumen de la zona compartimentada (núcleo) con relación a la pella total es la proporción del radio del núcleo elevado al cuadrado al radio de la porción cilíndrica de la pella elevada al cuadrado.

Una modalidad preferida es el diseño núcleo-envolvente en donde el núcleo comprende m-xililenadipamida poliamida (MXD6) y la envolvente comprende un poliéster, específicamente poli(tereftalato de etileno) cristalizable con una Viscosidad Intrínseca (I.V.) de entre 0,4 y 1,2 dl/g.

El proceso preferido de combinación en fundido de los componentes comprende el secado de una pella compartimentada, en donde la pella tiene un primer compartimiento y un segundo compartimiento, en donde el primer compartimiento de la pella comprende al poliéster y el segundo compartimiento comprende la poliamida. El agente reductor de tensión interfacial, preferiblemente una sal de sulfonato metálico tal como un sulfonato de litio, sulfoisofталato de litio o sulfoisofталato de sodio puede estar presente en cualquier compartimiento, un compartimiento diferente o el agente reductor de tensión interfacial puede añadirse por separado durante la extrusión en fundido.

Si el agente reductor de tensión interfacial se incorpora dentro de la estructura principal del, o se copolimeriza con la molécula de poliéster, entonces el agente reductor de tensión interfacial podría estar presente en la pella compartimentada en el compartimiento que contiene el poliéster, debido a que el poliéster es ambos el poliéster con el agente reductor de tensión interfacial incorporado dentro de su estructura principal. Alternativamente, la pella compartimentada puede contener el poliéster en una envolvente y a la poliamida en el núcleo, estando presente el agente reductor de tensión interfacial en una forma separada. En el caso de un sistema de dos pellas, la pella que contiene el agente reductor de tensión interfacial puede secarse en un contenedor separado o en el mismo contenedor que la pella compartimentada.

Después de secar las pellas, el poliéster, la poliamida, y el agente reductor de tensión interfacial se combinan en fundido y se moldean, formando o fundiéndose en un artículo. La combinación en fundido involucra el calentamiento de los materiales por separado de manera que el poliéster, la poliamida y si no está enlazado en el polímero, el agente reductor de tensión interfacial, están, por arriba de sus respectivas temperaturas de fusión y entonces se mezclan conjuntamente bajo un esfuerzo cortante, tal como el que existe en un extrusor. El mezclado presente puede ocurrir en un contenedor agitado o extrusor, tal como una máquina de moldeo por inyección. Después de que el material se combinó en fundido se le da forma en uno de los artículos analizados antes.

Independientemente de cuándo se ha introducido la tensión interfacial dentro de la composición, el artículo moldeado generalmente no es turbio. No obstante, una vez que el artículo se estira en un artículo posterior, usualmente una pared lateral de recipiente, los dominios esféricos se alargarán, volviéndose elipsoidales, y por lo menos un diámetro de la elipse se volverá lo suficientemente larga para interferir con la luz visible. Expresado matemáticamente, uno de los diámetros de la elipse será mayor de aproximadamente 400 nm pero menor de aproximadamente 720 nm; correspondiendo al intervalo de la longitud de onda visible.

Las referencias a la pared lateral del recipiente y la pared del recipiente de esta invención también se refieren a los lados de la tapa, fondo y superiores del recipiente, y a una película que puede envolverse alrededor del producto tal como envolturas para carne. La pared del recipiente puede estar completamente estirada o tener porciones estiradas y no estiradas. Por ejemplo, una botella soplada recalentada o soplada por estirado por inyección es un recipiente con una alta porción estirada en el medio de la pared, teniendo la pared un estirado exitosamente menor hasta que la pared no se estira en el cuello y en las áreas roscadas. Para claridad, las porciones roscadas, de cuello y de sellado en donde se aplica la tapa se consideran parte de la pared de un recipiente. En una botella soplada recalentada las roscas y el área de cuello generalmente no se estiran. Una preforma o parísón también es un recipiente con por lo menos una pared. Aunque es un producto intermedio, la preforma es capaz de contener un contenido envasado.

El estiramiento ocurre cuando el artículo, película o fibra moldeados se calientan o enfrían a la temperatura de alargamiento de la composición. La temperatura de alargamiento es una temperatura a la cual el artículo puede estirarse y está usualmente en el intervalo de 10°C por debajo de la temperatura de transición vítrea del artículo y 10°C por debajo de su punto de fusión. El artículo entonces usualmente se confina a por lo menos un punto y se somete a una fuerza que tira de o alarga el artículo. Puede tirarse del artículo o estirarse en uno o dos, o en el caso de una burbuja, o botella, tres direcciones. Una fibra o una película estirada uniaxial es un ejemplo de un estiramiento uniaxial. Se tira de una fibra estirada en la dirección de su longitud para construir resistencia. Una película se colocará en una máquina denominada un marco tensor que tiene una secuencia de engranajes que se mueven progresivamente más rápido, estirando entonces la película entre cada engranaje u otro mecanismo de unión.

En el caso de las botellas, las películas orientadas biaxialmente, o películas sopladas, el artículo se estira en por lo menos dos direcciones, en el caso de una botella soplada o soplada recalentada o botella soplada por estirado

recalentado, la preforma se sostiene estacionaria en las roscas y se introduce presión tal como aire comprimido dentro del artículo, también conocido como una preforma o parisón. El aire comprimido entonces expandirá el artículo para que tome la forma del molde soplado que rodea al artículo. Dependiendo del diseño del artículo y del molde, el artículo tendrá grados variables de estiramiento en las dos direcciones.

5 En las películas, existen algunas técnicas que simultáneamente estiran el artículo en las direcciones de la máquina y transversal. No obstante, en la práctica industrial es más común estirar la película primero de una manera, y entonces de la otra.

10 Es en este artículo estirado en donde esta composición es particularmente útil. Al disminuir la tensión interfacial de manera que el diámetro de los dominios del polímero disperso sea extremadamente pequeño, el artículo puede estirarse a mayores niveles, y mantener aún una apariencia de turbidez reducida porque más de las partículas estiradas están aún por debajo de 400 nm o la longitud de onda de la luz.

15 La cantidad de estiramiento, también conocido como estirado, se describe como la proporción de estiramiento del área estirada. En el caso de un estiramiento uniaxial, la proporción es la longitud del artículo estirado dividido entre la longitud del artículo no estirado, en donde ambas longitudes se miden en la dirección de estiramiento. Un ejemplar de 2 cm estirado a 8 cm tendrá una proporción de estiramiento de 4.

20 Para un artículo estirado biaxialmente, la proporción a menudo se describe como la proporción de estiramiento de la dirección uno multiplicada por la proporción de estiramiento de la dirección dos, en donde la dirección uno es perpendicular a la dirección dos. Entonces un artículo estirado 3 veces en una dirección y 3 veces en otra dirección (perpendicular a la primera dirección) tiene una proporción de estiramiento de 3x3 o 9. No obstante, un artículo con una proporción de estiramiento de 2 en una dirección y 4,5 en la dirección perpendicular también tiene una
25 proporción de estiramiento de 9.

Otra técnica para medir la proporción de estiramiento, proporción de estirado, o proporción de descenso de nivel es trazar o escribir un círculo sobre un plano del círculo, medir el área del círculo, estirar el artículo, entonces medir la nueva área circunscrita por la circunferencia alargada del viejo artículo. La proporción de estiramiento es entonces el
30 área del nuevo círculo estirado dividido entre el área del viejo círculo no estirado. Esa proporción de estiramiento también puede determinarse al usar la proporción de los diámetros respectivos o radios respectivos.

En el caso del estiramiento en tres dimensiones, puede usarse el cambio en el volumen o área de una esfera para
35 determinar la proporción de estiramiento.

Independientemente de la técnica usada para medir la proporción de estiramiento, estirar el artículo moldeado provoca que el componente disperso también se estire. Incluso si el componente disperso no se estira, el dominio que rodea al componente disperso se alargará. Si el alargamiento del dominio ya sea si está completamente lleno con el material disperso o no es mayor de aproximadamente 400 nm pero menor de aproximadamente 720 nm,
40 entonces el artículo estirado tendrá un valor incrementado de turbidez de Hunter, en donde la turbidez es la medida de la cantidad de la desviación de luz desde la dirección de transmitancia por lo menos por 2,5 grados.

Si suficientes partículas tienen diámetros entre 400 y 720 nanómetros, entonces la turbidez será detectable por el
45 ojo humano. Tal como se analiza en lo siguiente, la desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula se vuelve importante también.

Por lo tanto es importante que el diámetro de la partícula dispersa sea suficientemente pequeño para que cuando se estire, la dimensión más larga de la partícula dispersa y el dominio que acompaña a la partícula sea menor de 400 nm. Para un artículo que se estira 3 en una dirección y 3 en otra, el tamaño de partícula máximo en el artículo no
50 estirado deberá ser 400 nm dividido entre 3, o 133 nm. Para el artículo estirado 2 x 4,5, el tamaño de partícula deberá ser menor de o igual a 400 dividido entre 4,5, u 89 nm. El diámetro promedio objetivo de las partículas dispersas en la fase de la matriz no estirada entonces puede expresarse fácilmente como 400 dividido entre la dimensión más larga de estirado. Por ejemplo, si la dimensión estirada final fue 7 x 2, entonces el objetivo será
55 modificar la tensión interfacial de manera que el diámetro de partícula promedio en el artículo no estirado sea 400 dividido entre 7, o 57 nm. No es únicamente importante que el diámetro promedio esté por debajo de un cierto tamaño, sino que la distribución sea lo suficientemente estrecha para reducir el número de partículas dispersas que existirán entre 400-700 nm después del estiramiento. El objetivo es minimizar el número de dominios en la región visible, por lo tanto reducir el tamaño del dominio promedio es importante, pero reducir la distribución amplia también es importante.

60 Debido a que las partículas existen en una distribución, se usa el diámetro de partícula promedio. Dados los intervalos de proporciones de estiramiento, el diámetro promedio de las partículas dispersas en el recipiente no estirado deberá ser menor de 125 nm, más preferiblemente menor de 100 nm, aún más preferiblemente menor de 80 nm. Para artículos que van a estirarse para dar materiales altamente estirados, de alta resistencia, deben usarse
65 diámetros de partícula promedio de menos de 90 nm, con preferencia por tamaños de partícula menores de 70 nm, y con aún mayor preferencia los tamaños de partícula menores de 60 nm, con la mejor apariencia ocurriendo con un

diámetro de partícula promedio menor de 50 nm. No todas las partículas requieren estar por debajo de 400 nm en la botella estirada para que la botella tenga una turbidez baja o aceptable. No obstante, el objetivo es tener tantos dominios como sea posible por debajo de 400 nm.

- 5 Cuando la composición de un poliéster cristalizable, una poliamida con una baja proporción de grupo terminal amino a carboxilo, y un agente reductor de tensión interfacial de sulfoisofalato de litio, se estira, los dominios de la poliamida se estiran mucho más que el estiramiento del artículo.

- 10 El espesor de la pared del recipiente de esta invención puede variar de 0,01 nm en el caso de una película al espesor de una preforma que usualmente es menor de 6,5 nm. En el caso de la botella, la pared estirada usualmente tiene un espesor de 0,2 a 0,9 nm. Un recipiente puede también consistir en capas de espesor variable, el espesor de las capas está usualmente entre 0,02 y 0,2 nm. Una monocapa, que es la pared preferida del recipiente, consiste en una capa. Una monocapa de la dispersión de poliéster-poliamida consistirá en una capa. Esto no significa que la monocapa no tendrá una etiqueta envuelta alrededor de ella. Seguirá siendo aún una botella de monocapa. En contraste, la botella de múltiples capas contendrá por lo menos una capa de la composición.

- 15 El análisis de la dispersión en este punto muestra la poliamida dispersa dentro de la fase de la matriz de poliéster. Existen muchas técnicas para analizar las características de dispersión. No obstante, la ubicación de la medición en el artículo es crítica. Las características de dispersión, incluyendo el tamaño del dominio de la poliamida dispersa, en el artículo no estirado pueden medirse en el área no estirada del artículo estirado. El área no estirada puede existir en un área no estirada de la pared, tal como la rosca, el cuello, y ciertas superficies de sellado o puede medirse en el artículo antes del estiramiento. La medición del tamaño de las partículas dispersas en el artículo antes del estiramiento del artículo produce el mismo valor que medir el tamaño en la porción no estirada después del estiramiento. Por lo tanto, si la pared estirada no tiene una porción no estirada, se usará el tamaño de las partículas dispersas antes del estiramiento. En muchos casos, la medición en los ejemplos se realizó en la preforma o parición antes del estiramiento.

- 20 La medición de los dominios en una sección estirada de la pared es evidente por sí misma y usualmente se hace en el área del mayor estiramiento porque es más probable que esa área tenga el mayor número de dominios en la región de la luz visible.

- 25 En la técnica SEM, una muestra fracturada se trata con ácido fórmico frío para eliminar la poliamida del PET y la muestra se somete a microscopía electrónica de barrido (SEM). Con base en el contraste, los dominios donde la poliamida estuvo una vez pueden fácilmente determinarse y medirse. (Véanse las figuras 1 y 3). Las figuras 1 y 3 demuestran el contraste entre las matrices. Los dominios pueden medirse a mano o por técnicas de computadora.

- 30 Debido a que la muestra moldeada no está estirada, las partículas están presentes como esferas. El dibujo SEM puede analizarse ya sea manualmente o con diversos programas de cómputo. El tamaño de partícula promedio puede calcularse fácilmente a partir del dibujo. El promedio se determinará al sumar los diámetros de todas las partículas en el dibujo y dividiendo entre el número de partículas en el dibujo.

- 35 De manera similar, puede realizarse un análisis de distribución tal como se muestra en las figuras 2 y 4, al hacer un histograma del número de partículas correspondientes a un diámetro dado. Los datos pueden también normalizarse para hacer una función de la densidad de partículas. Dicha normalización puede hacerse al tomar el número de partículas por el área observada y entonces multiplicar o dividir entre el factor deseado para normalizar los resultados.

- 40 Por ejemplo, si se desea normalizar la observación de 250 partículas por 100 nanómetros cuadrados al número de partículas para 1000 nanómetros cuadrados, se puede multiplicar 250 por 10, que es el factor de 1000 nanómetros cuadrados dividido entre 100 nanómetros cuadrados.

El porcentaje de estiramiento definido por la proporción de estiramiento del dominio dividida entre la proporción de estiramiento del poliéster en la misma dirección puede determinarse como sigue.

- 45 La proporción de estiramiento del dominio es la longitud promedio de los dominios después del estiramiento en la dirección medida dividido entre la longitud promedio de los dominios antes del estiramiento. Debido a que el dominio no estirado es esférico, puede usarse cualquier radio o dirección.

- 50 Para algunos recipientes, no es esencial medir el diámetro del dominio en el eje del estiramiento debido a que el estiramiento en otro eje produce el mismo resultado. En la pared lateral de la botella, el análisis puede realizarse en el dominio que corre paralelo al borde de la pared, o perpendicular a la línea de visión. El estiramiento más largo es probable en el collarín o en la dirección radial hacia afuera. Obsérvese, que se obtendría la misma medición si el análisis observara al dominio perpendicular a la línea de visión, paralelo a la dirección axial. Esto se debe a que la parte del dominio más larga es la misma en ambos ángulos de visión. Únicamente si el análisis se tomara perpendicular a la línea de visión, pero paralelo a la dirección del collarín sería diferente el diámetro del dominio máximo.

5 La proporción de estiramiento del poliéster o de la matriz es el cambio en la cantidad de la matriz que se ha estirado coincidente en el área aproximada en donde se midió el dominio. La manera más fácil de medir la proporción de estiramiento para el cálculo del porcentaje de estiramiento es colocar una línea en el artículo de una longitud conocida. El artículo se estira, presumiblemente en la dirección de la línea y entonces se mide la nueva longitud. La proporción de estiramiento del poliéster es la longitud de la línea estirada dividida entre la longitud de la línea no estirada.

10 El porcentaje de estiramiento es entonces la proporción de estiramiento del dominio dividida entre la proporción de estiramiento de la matriz o poliéster. Tal como se muestra en la Serie 9, el porcentaje de estiramiento del agente reductor de tensión interfacial del isoftalato de sodio tradicional fue 91 mientras que el porcentaje de estiramiento usando la sal de litio fue 71.

15 El color y el brillo de un artículo termoplástico puede observarse visualmente, y puede también determinarse cuantitativamente mediante un espectrómetro HunterLab ColorQuest. Este instrumento usa la designación de color y brillo 1976 CIE, a^* , b^* y L^* . Una coordenada a^* define un eje de color en donde los valores positivos están hacia el extremo rojo del espectro de color y los valores negativos están hacia el extremo verde.

20 La coordenada b^* define un segundo eje de color, en donde los valores positivos están hacia el extremo amarillo del espectro visible y los valores negativos están hacia el extremo azul del espectro visible.

Los valores de L^* altos indican un brillo incrementado del material.

25 Con base en el análisis anterior, la composición preferida es un poliéster modificado con sulfoisofalato de litio, en particular un poli(tereftalato de etileno) cristalizable o sus copolímeros, mezclados con un polímero de poliamida, preferiblemente MXD6 o nailon 6 que tiene una proporción de grupo terminal amino a carboxilo menor de 0,06 y una viscosidad relativa de aproximadamente 1,695.

30 Otra modalidad preferida es una combinación de un poli(tereftalato de etileno) cristalizable o sus copolímeros, una poliamida (en particular MXD6 con nailon 6) con una proporción de grupo terminal amino a carboxilo menor de 0,06 y una viscosidad relativa de aproximadamente 1,695 y un agente reductor de tensión interfacial separado. Dicho agente reductor de tensión interfacial separado puede ser una sal metálica de poliestireno sulfonado o poliéster sulfonado.

35 El artículo preferido es la pared estirada en monocapa de un recipiente. Esta pared puede estirarse a partir de una preforma, un tubo hueco con un extremo cerrado o un proceso de soplado por extrusión en donde la composición se extruye en un tubo continuo y un molde que rodea el tubo, perforando el tubo cerrado en un extremo. Entonces se inyecta aire dentro del otro extremo expandiendo y estirando el tubo en la forma del recipiente.

40 La turbidez de la pared estirada es un atributo crítico. En ningún punto en la pared estirada la turbidez de Hunter debe exceder cierta turbidez preferida expresada como % de turbidez de Hunter, o tanto por ciento de turbidez de Hunter por milímetro de espesor de pared. Preferiblemente la pared debe tener menos del 20 por ciento de turbidez de Hunter por mm, siendo incluso más preferido menos del 16 por ciento de turbidez de Hunter por milímetro, siendo incluso más preferido menos del 14 por ciento de turbidez de Hunter por milímetro, siendo incluso más preferido menos del 12 por ciento de turbidez de Hunter por milímetro, siendo incluso más preferido menos del 10 por ciento de turbidez de Hunter por milímetro, siendo incluso más preferido menos del 9 por ciento de turbidez de Hunter por milímetro, y siendo lo más preferido menos del 8,5 por ciento de turbidez de Hunter por mm.

50 Parte experimental

Los siguientes ejemplos demuestran la funcionalidad de esta invención. En los ejemplos 1 a 3, 100 g de pellas de poliamida con el grupo terminal y pesos moleculares proporcionados en la tabla 1 se secaron por separado y se combinaron en fundido con 1900 gramos de un poliéster cristalizable que tiene las características demostradas en la tabla 1. Obsérvese que el poliéster cristalizable en los ejemplos 2 y 3 contenía el agente reductor de tensión interfacial en los tantos por ciento en moles indicados polimerizado dentro de la estructura principal del polímero. Los ejemplos 2A y 2B son Crystar 3919/089 disponible de E.J. Dupont Nemours, EE.UU. El poliéster cristalizable con el agente reductor de tensión interfacial, sulfoisofalato de litio, copolimerizado dentro de la estructura principal usada en los ejemplos 3A y 3B se prepararon de la siguiente manera.

60 Los poliésteres cristalizables que contienen diversas cantidades de sulfonato de litio en forma de isoftalato de litio derivadas del ácido sulfoisofáltico de litio (LiSIPA) se fabricaron al colocar 7567 gms de ácido tereftálico, 157 gms de ácido isoftálico, y 2974 gms de etilenglicol en un contenedor de oligómeros pre-reaccionados del lote anterior. El contenido se mantuvo bajo una presión de 338 kPa a 262°C. Después de 35 minutos, 45,4 gms de litio al 1% en peso de mezcla de acetato de litio en etilenglicol y 18,1 gms de fósforo al 1% en peso de mezcla de ácido fosfórico diluido en etilenglicol se cargaron en el reactor. El contenido se mantuvo en este contenedor bajo agitación durante 3 horas con una temperatura de aceite de 271°C, el contenido de temperatura se incrementó de 248°C a 263°C, a 338

kPa. Durante el tiempo el agua se eliminó del contenedor.

Después de reaccionar durante 3 horas, una porción del contenido se transfirió a un segundo contenedor. La cantidad remanente en el primer contenedor fue aproximadamente la misma cantidad que en el contenedor cuando los materiales en bruto se cargaron por primera vez. Una vez en el segundo contenedor, 146 gms de una disolución del 5% de éster bis-hidroxiétilico del ácido sulfoisoftálico de litio - el 95% de etilenglicol y 1044 gms de etilenglicol se añadieron al material transferido del primer contenedor al segundo contenedor. El contenido del segundo contenedor se agitó a presión atmosférica y 244°C. Después de 30 minutos se añadieron otros 146 gms del éster bis-hidroxiétilico del ácido sulfoisoftálico de litio, 1044 gms de etilenglicol al segundo contenedor. Después de 30 minutos de mezclado, 38,6 gms de una mezcla de cobalto al 0,47% en peso de acetato de cobalto y etilenglicol se añadieron al segundo contenedor. Después de 3 minutos de mezclado se añadieron 206 gms de una mezcla de antimonio al 1% en peso de óxido de antimonio en etilenglicol al contenedor. Después de 45 minutos la presión se redujo a 13,33 kPa y después de otros 26 minutos, la presión se redujo a 0,13 kPa. 40 minutos después la presión fue de 0,026 kPa y se mantuvo durante 20 minutos antes de descargar los ingredientes y formar en pellas el material.

Este material amorfo se combinó con varios otros lotes producidos de manera similar y entonces se polimerizó la fase sólida en un contenedor rotatorio a vacío por lotes a 0,01 kPa y 232°C hasta que se alcanzó una I.V. de 0,802 (dl/gm). La cantidad de sulfoisoftalato de litio se varió a los porcentajes molares resultantes. La cantidad de sulfoisoftalato de litio notificada en las tablas se basa en la medición de la cantidad de azufre en el polímero usando RAYOS-X y no en la cantidad cargada.

Los ejemplos 1A y 1B son los ejemplos comparativos que demuestran los efectos nocivos de disminuir la proporción de grupo terminal amino a carboxilo sin usar un agente reductor de tensión interfacial. 1A y 1B muestran que la turbidez se incrementó drásticamente a medida que se redujo la proporción de grupo terminal amino a carboxilo. Esto es cierto, aún cuando el peso molecular de la poliamida con la menor proporción también es menor. El impacto opuesto de la presencia del agente reductor de tensión interfacial se demuestra al comparar los ejemplos 2A con 2B y 3A con 3B ambos de los cuales demuestran que independientemente del tipo del metal, se reduce la turbidez cuando se reduce el grupo terminal amino a carboxilo. La superioridad de la sal de Li se demuestra comparando el color del litio (serie 3) y el sodio (serie 2).

Tabla I - Impacto de un agente reductor de tensión interfacial sobre el poliéster combinado con poliamidas de proporción de grupo terminal amino a carboxilo variable (AEG/CEG)

Ejemplo	1A	1B	2A	2B	3A	3B
Poliamida (% en p., de los componentes del polímero)	5	5	5	5	5	5
R.V.	2,3-2,5 ^(a)	1,695	2,3-2,5 ^(a)	1,695	2,3-2,5 ^(a)	1,695
Grupo terminal amino (AEG) (mmoles/kg)	16	12	16	12	16	12
Grupo terminal carboxilo (CEG) (mmoles/kg)	68	196	68	196	68	196
AEG/CEG (proporción de grupo terminal amino a carboxilo)	0,24	0,0612	0,24	0,0612	0,24	0,0612
Mn basado en el grupo terminal amino (TEG)	23810	9615	23810	9615	23810	9615
Poliéster y agente reductor de tensión interfacial (% en p., de los componentes del polímero)	95	95	95	95	95	95
% en moles de TPA ^(b)	97,5	97,5	98,2	98,2	98,3	98,3
% en moles de IAP ^(b)	2,5	2,5	0		1,2	1,2
% en moles de LiSIPA ^(b)	0	0	0		0,5	0,5
% en moles de Na SIPA ^(b)	0	0	1,72	1,72		
Cobalto (ppm)	0	0	40	40	25	25
Preforma						
Tamaño de dominio promedio (nm)	239	405	71,9	58,6	47,6	44,93
Pared lateral de botella estirada						

ES 2 628 316 T3

Proporción de polímero estirado en la dirección del collarín	2,91	3,09	3,36	3,36	2,73	2,73
Hunter b*	11,83	12,96	10,59	8,35	8,3	5,7
Espesor (mm)	0,3	0,29	0,28	0,28	0,29	0,31
Tamaño del dominio (nm)	799	1146	220	234	93,2	68
Proporción de estiramiento del dominio en la dirección del collarín	3,34	2,8	3,06	4,0	1,96	1,5
Proporción de estiramiento del polímero en la dirección del collarín	2,91	3,09	3,36	3,36	2,73	2,73
Porcentaje de estiramiento	115	90	91	119	71	55
Turbidez (%)	12,09	21,6	5,7	3,9	6,1	4,9
% de turbidez/mm	40	74	20	14	21	16

(a) Valores Medidos Típicos para MXD6 6007

(b) % en moles de los grupos ácidos referidos a la porción ácida derivada de la abreviatura. Por ejemplo, % en moles de TPA se refiere al número de moles de tereftalato (derivados del ácido tereftálico (TPA) en el polímero. Lo mismo es verdadero para los otros monómeros y cuando esta nomenclatura se encuentra en las otras tablas. La Serie 4, (tabla II) establece que no es necesario el cobalto. En el ejemplo 4A un poliéster modificado con agentes reductores de tensión interfacial de sulfo-isoftalato de sodio se produjo en un tren de reactores de dos contenedores. Lo siguiente demuestra cómo se produjo el polímero que contiene el 0,5 por ciento en moles de sulfoisofalato de sodio. Se usó el mismo procedimiento para el 2,0 por ciento en moles.

- 5
- 10 8933,0 gms de tereftalato de dimetilo, 69,7 gms de sulfoisofalato de dimetilo sódico, 7175 gms de dietilenglicol y 261 g de acetato de manganeso se añadieron al primer contenedor. Los ingredientes se calentaron a 214°C a una velocidad de 0,4°C por minuto y se eliminó el metanol. Después de la eliminación de 3660 ml de metanol, los ingredientes se transfirieron al segundo contenedor y la temperatura del lote se incrementó hasta 226°C. Se añadieron 67 gms de estabilizador de fosfito y se mezcló durante 5 minutos. Entonces se añadieron 140 gms de ácido isoftálico al lote. Después de agitar durante 15 minutos, se añadieron 77 gms de acetato de cobalto, y 173 gms de óxido de antimonio glicolado y el contenedor se colocó bajo vacío de 13 kPa. El lote se agitó continuamente y se incrementó la temperatura hasta 256°C. El polímero resultante se descargó y formó en pellas después de alcanzar la viscosidad intrínseca deseada. El polímero producido en este lote particular tenía una I.V. de 0,53 dl/gm, 14 de número de grupos terminales carboxilo (equivalente de miligramos por gramo de polímero) y un punto de fusión de 246,9°C.
- 15
- 20

El peso molecular del material se incrementó al polimerizar en fase sólida numerosos lotes de fundido en un contenedor rotatorio a vacío. La polimerización en fase sólida se efectuó al colocar 5 lotes fundidos de la misma constitución molecular dentro del contenedor. La presión del contenedor se redujo hasta 13 kPa, la temperatura se ajustó a 225°C, y el contenedor se giró lentamente de manera que el material se revoliera a sí mismo. Después de 25 12 horas de revolviendo, la temperatura se incrementó hasta 230°C durante 6 horas, y entonces se incrementó hasta 235°C durante 2 horas. Las pellas entonces se enfriaron y descargaron. La viscosidad intrínseca final fue de 0,82 dl/gm.

- 30 El ejemplo 4B es muy similar al 4A, excepto porque la formulación se ajustó para producir un polímero que tenía el 2 por ciento en moles de isoftalato de sodio.

En el ejemplo 4C, no se usó cobalto. El poliéster que contenía 0,5 por ciento en moles de sulfonato de litio se produjo de la misma manera que el ejemplo 3, excepto porque el acetato de cobalto se reemplazó por un envase de color no de cobalto. El envase de color se añadió al inicio de la reacción y consistió en 3,03 ppm en la base del rendimiento del polímero final de SB138 (Disolvente Azul 138) y 1,60 ppm en la base del rendimiento del polímero final SV50 (Disolvente Violeta 50). Ambos colorantes están disponibles de Colorchem International como Amaplast Violet PC y Amaplast Blue HB. Estos niveles de colorantes se seleccionaron para producir el L*, a*, b* similar como el acetato de cobalto.

35

40

Los poliésteres modificados de 4B y 4C se secaron por separado, entonces se combinaron en fundido con el 7% en peso de nailon MXD6 (Grado 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Japón) y se moldearon por inyección para dar preformas y posteriormente se soplaron para dar una botella. El ejemplo 4A se combinó con nailon MXD6 (Grado 6001 de Mitsubishi Gas Chemical, Japón) y se formó en una botella de una manera similar. El ejemplo 4D usó un MXD6 con mucho menor peso molecular y proporción de grupo terminal amino a carboxilo con una composición de poliéster que contenía los siguientes aditivos adicionalmente a los enumerados en la tabla: 12 ppm de P (como ácido fosfórico), 250 ppm de Sb, 30 ppm de FeP (fosfuro de hierro), 50 ppm de Li (como acetato), SB138 (2,42 ppm) y SV50 (1,60 ppm). No solamente tiene una superioridad medida con respecto a los otros, se consideró las mejores botellas estéticas por todos aquellos que examinaron visualmente las botellas.

45

Tabla II Eliminación de cobalto

Ejemplo	4A	4B	4C	4D
Poliamida (% en p de los componentes del polímero)	6001,7%	6007,7%	6007,7%	5
R.V.	2,1 ^(a)	2,3-2,5 ^(a)	2,3-2,5 ^(a)	1,72
AEG (mmoles/kg)	38 ^(a)	14	14	11
CEG (mmoles/kg)	98 ^(a)	64	64	162
AEG/CEG (proporción de grupo terminal amino/carboxilo)	0,388	0,219	0,219	0,0612
Mn con base en los grupos terminales totales	14,706	25,641	25,641	11,560
Poliéster (% en p de los componentes del polímero)				
% en moles de TPA	97,71	95,55	98,3	98,3
% en moles de IPA	1,79	2,45	1,2	1,2
% en moles de LiSIPA	0	0	0,5	0,5
% en moles de NaSIPA	0,5	2,0	0	0
Cobalto (ppm)	25-40 ^(c)	25-40 ^(c)	0,0	0,0
Hunter b* de botella	14,91	15,58	12,49	4,73 ^(b)

^(a) Valores típicos

^(b) Promedio de tres botellas

5 ^(c) El cobalto varía dependiendo del color final de la resina antes de combinarse con MXD6.

Ejemplo serie 5: El efecto total de la baja proporción de grupo terminal amino a carboxilo.

10 En 5A, 94,6 partes de la resina fabricada de una manera similar al ejemplo 3 con 20 ppm de cobalto añadido como acetato de cobalto se combinaron en fundido con 5,4 partes de nailon MXD6 y se inyectó en una preforma. El nailon MXD6 tenía una viscosidad relativa de 1,599, 9 mmoles/kg de Grupos Terminales Amino (AEG), 228 mmoles/kg de Grupos Terminales Carboxilo (Acido) (CEG), (AEG/CEG=0,395) y un peso molecular promedio numérico de 8.439. El diámetro promedio de los dominios en la preforma no estirada fue 53,8 +/- 20,4 nm. Inexplicable y sorprendentemente el diámetro promedio de los dominios en la porción estirada fue de 89,9 +/- 40,2 nm.

15 El ejemplo 5B repitió el 5A, pero con un MXD6 diferente que tenía una viscosidad relativa de 1.989,9 mmoles/kg de Grupos Terminales Amino, 133 mmoles/kg de Grupos Terminales Carboxilo (Acido), (AEG/CEG=0,0677) y un peso molecular promedio numérico de 14.598. El diámetro promedio de los dominios en la preforma no estirada fue de 49,6 +/- 22,5 nm. El diámetro promedio de los dominios en la porción estirada fue de 94,3 +/- 77,3 nm.

20 El ejemplo 5C es un ejemplo comparativo de acuerdo con las enseñanzas de la técnica anterior. Un MXD6 de bajo peso molecular, una proporción de grupo terminal amino a carboxilo alta se combinó en fundido con un poliéster sin el agente reductor de tensión interfacial. La poliamida MXD6 con viscosidad relativa de 1.687,199 mmoles/kg de Grupos Terminales Amino, 33 mmoles/kg de Grupos Terminales Carboxilo (Acido), (AEG/CEG=6,03) y peso molecular promedio numérico de 8,621. El poliéster fue Cleartuf® MAX, un poli(tereftalato de etileno) cristalizable de 0,84 I.V. que contenía el 1,7-1,8 por ciento en moles de isoftalato derivado del ácido isoftálico e inyectado en una preforma. El diámetro promedio de los dominios en la preforma no estirada fue de 87,37 +/- 24,9 nm. El diámetro promedio de los dominios en la porción estirada fue de 308,8 +/- 83,23 nm. Este es el resultado esperado observando que $308/87 = 3,54$, es el estiramiento aproximado en una dirección experimentada por la preforma.

25 Los ejemplos 5E y 5F muestran la superioridad de usar la poliamida con la baja proporción de grupo terminal amino a carboxilo opuesto a la alta proporción de grupo terminal amino a carboxilo tal como se enseña en la técnica anterior. El ejemplo 5E es el ejemplo comparativo de acuerdo con la técnica anterior. En 5E la poliamida de 5C (AEG/CEG=6,03) se mezcló con un poliéster que contenía el 0,5% en moles de sulfoisoftalato de litio. En 5F, la poliamida con un AEG/CEG=0,0647 (menos de 1,0) se añadió al poliéster de 5E. La mejora en la turbidez con la misma cantidad de poliamida demuestra que la baja AEG/CEG es superior a la alta AEG/CEG cuando se usa en presencia de un agente reductor de tensión interfacial.

40 La serie 6 demuestra el uso de la composición en la pella compartimentada. En el ejemplo 6A, el poliéster y la poliamida que tienen la misma caracterización del ejemplo 5F se colocaron en la construcción de pella

compartimentada. La poliamida estaba en el núcleo y el poliéster en la envolvente. Las pellas compartimentadas se calentaron entonces hasta de 210 a 215°C en un contenedor agitado con nitrógeno pasando a través de las pellas. Las pellas se mantuvieron en esta condición hasta que la viscosidad intrínseca de las pellas totales alcanzó aproximadamente 0,81 dl/g. En la práctica esto fue aproximadamente 10-14 horas. Las pellas se moldearon entonces por inyección para dar una preforma y se estiraron para dar una botella. En la Serie 6B, se usó una poliamida de mucho mayor viscosidad relativa. Tal como puede observarse en la tabla III, la turbidez de la botella producida a partir de la estructura compartimentada tenía una turbidez equivalente a los componentes añadidos por separado.

10 Tabla III - Ejemplos de soporte y pella compartimentada

Ejemplo	5A	5B	5C	5D	5E	5F	6A	6B
Poliamida (% en p de los componentes del polímero)	5,4	4,9	5	5	5	5	5	5
R.V.	1,599	1,989	1,687	2,38-2,5 ^(a)	1,687	1,68	1,68	2,428
AEG (mmoles/kg)	9	9	199	14	199	13	13	13
CEG (mmoles/kg)	228	133	33	64	33	201	201	89
AEG/CEG (proporción de grupo terminal amino/carboxilo)	0,0395	0,0677	6,03	0,219	6,03	0,0647	0,0647	0,146
Mn con base en los grupos terminales totales	8,439	14,598	8,621	25,641	8,621	9,346	9,346	19,608
Poliéster (% en p de los componentes del polímero)	94,6	95,1	95	95	95	95	95	95
% en moles de TPA	98,3	98,3	98,3 ^(b)	98,3	98,3	98,3	98,3	98,3
% en moles de IPA	1,2	1,2	1,7 ^(b)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
% en moles de LiSIPA	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
% en moles de NaSIPA	0	0	0	0	0	0	0	0
Cobalto (ppm)	20	20	0	25	25	25	25	25
Pared lateral de botella estirada								
Turbidez (%)	3,47	5,19	5,4	5,4	3,7	2,6	2,8	4,44
(%) Turbidez/mm		15,26	16,8	16,9	11,6	8,13	8,8	16,4

(a) Intervalo de valores medidos para varios lotes

(b) Valores típicos del tipo de resina usada.

MÉTODOS DE PRUEBA

15

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de etileno) de peso molecular intermedio y baja cristalinidad y polímeros relacionados que son solubles en fenol/tetracloroetano 60/40 puede determinarse al disolver 0,1 gms de polímero o pella triturada en 25 ml de disolución de fenol/tetracloroetano 60/40 y determinando la viscosidad de la disolución a 30°C +/- 0,05 con relación al disolvente a la misma temperatura usando un viscosímetro Ubbelohde 1B. La viscosidad intrínseca se calcula usando la ecuación de Billmeyer con base en la viscosidad relativa.

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de etileno) de peso molecular alto y alta cristalinidad y polímeros relacionados que no son solubles en fenol/tetracloroetano se determinó al disolver 0,1 gms de polímero o pella triturada en 25 ml de ácido trifluoroacético/diclorometano 50/50 y determinando la viscosidad de la disolución a 30°C +/- 0,05 con relación al disolvente a la misma temperatura usando un viscosímetro Ubbelohde Tipo OC. La viscosidad intrínseca se calcula usando la ecuación de Billmeyer y se convirtió usando una regresión lineal para obtener los resultados que son consistentes con aquellos obtenidos usando el disolvente de fenol/tetracloroetano 60/40. La regresión lineal es:

$$I.V. \text{ en fenol/tetracloroetano } 60/40 = 0,8229 \times IV \text{ en ácido trifluoroacético/diclorometano } 50/50 + 0,0124$$

% en moles de las porciones ácidas y de glicol en el polímero

5 El % en moles de las porciones ácidas y de glicol puede determinarse al digerir el polímero en sus constituyentes y derivatizando los monómeros en una disolución de metanol que contenía un patrón interno y acetato de cinc como catalizador. Los ácidos se derivatizaron al éster dimetílico del ácido carboxílico, con las porciones de glicoles existiendo como el glicol. La cuantificación se determina entonces usando la técnica del patrón interno.

10 La disolución de derivatización se prepara al disolver 0,30 g de acetato de cinc en una disolución de 3,0 g de grado reactivo de Tetraetilenglicol Dimetil Éter y aproximadamente 500 ml de metanol en un matraz volumétrico de 1000 ml. Después de la disolución, el matraz se llena hasta la marca con metanol y se agita para un mezclado completo.

15 La mezcla se digirió al pesar 0,2 +/- 0,02 g de polímero y transfiriéndolo a un reactor que contenía 4 ml de la disolución derivatizante. Se colocó un sello seguro al reactor en un horno o se calentó de otro modo hasta 220°C +/- 5°C durante 2 horas, máximo de 2,5 horas. Se retiró el reactor del horno o calor del reactor y se permitió enfriar hasta temperatura ambiente. Se transfirió la disolución a un matraz volumétrico de 10 ml, se enjuagaron las paredes del reactor dos veces con cloroformo o diclorometano hasta que todos los cristales estuvieron en la disolución. Se llenó el matraz hasta la marca con cloroformo o diclorometano.

20 Las técnicas para el método de patrón interno son conocidas en la técnica del uso de la cromatografía. En tanto que el número de muestras depende del equipo, normalmente se hacen 4 disoluciones patrón de composiciones variables de los ácidos y glicoles. Estos patrones se colocan entonces en la máquina de cromatografía y se establece una curva de calibración. Después de que se estableció la curva de calibración, la muestra desconocida se analiza mediante el cromatógrafo.

25 Una vez determinada la cantidad de ácidos y glicoles que usualmente están en tanto por ciento en peso de la muestra, la cantidad de tanto por ciento en moles de los componentes en el polímero es meramente una conversión matemática convencional.

30 Por ejemplo, el tanto por ciento en moles de las porciones ácidas derivadas del ácido tereftálico será el peso del tereftalato de dimetilo (DMT) medido en el cromatógrafo dividido entre el peso molecular del DMT dividido entre los moles totales de los ésteres dimetílicos de los ácidos dicarboxílicos en la muestra. Los moles de cada éster dimetílico de un ácido dicarboxílico en la muestra es meramente el peso medido dividido por su peso molecular respectivo.

35 Por lo tanto,

$$\% \text{ en moles}_{DMT} = \frac{Moles_{DMT}}{Moles_{TOTAL}}$$

donde:

40 $\% \text{ en moles}_{DMT}$ = tanto por ciento en moles de DMT (esto también es igual a los moles equivalentes del TPA antes de la derivatización de la muestra).

Y

$$45 \quad Moles_{TOTAL} = \sum_{\text{TODOS LOS ÉSTERES METÍLICOS}} Moles_A$$

donde:

50 $Moles_{TOTAL}$ = El total del número de moles de los ésteres dimetílicos (equivalente a los moles de ácido) en la muestra,

$Moles_A$ = Número de moles de los ésteres dimetílicos individuales que es equivalente al número de moles de cada ácido.

55 Viscosidad relativa

60 La viscosidad relativa de la poliamida, incluyendo MXD6, se midió con las muestras de 1 g de poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% en p con relación al disolvente de ácido sulfúrico al 96% en p mediante el uso de un viscosímetro Ubbelohde 2 Tipo 50120 (Schott) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 e ISO 307-1984. El baño estático en donde se sumergió el viscosímetro debe estar a 25 +/- 0,05°C. La disolución de la poliamida en el ácido sulfúrico debe ocurrir a temperaturas no mayores de 30°C. Cuando se termina la disolución, enfriar hasta aproximadamente 25°C y diluir la disolución hasta la marca volumétrica con el disolvente y mezclar bien. La

temperatura de la disolución durante la dilución debe estar entre 23 y 27°C.

La medición de la turbidez de Hunter

- 5 Las mediciones se tomaron a través de las paredes laterales de la botella. Puede usarse un sistema de espectrofotómetro HunterLab ColorQUEST Sphere con sujetadores de ejemplares clasificados, y tubos de calibración verde, gris y blanco, y trampa de luz para medir turbidez y color. El espectrocolorímetro HunterLab que integra un detector de esferas es un instrumento de medición de color y apariencia. La luz de la lámpara se difunde por la esfera integradora y pasa a través de cualquiera de (se transmite) o se refleja (reflectancia) fuera del objeto hasta una lente. La lente recolecta la luz y la dirige a una rejilla de difracción que la dispersa en sus longitudes de onda componentes. La luz dispersa se refleja sobre una matriz de diodos de silicio. Las señales de los diodos pasan a través de un amplificador a un convertidor y se manipulan para producir los datos. Los datos de turbidez se proporcionan mediante el software. Se calcula la proporción de la transmitancia de la luz difundida a la transmitancia de la luz total multiplicada por 100 para producir un “% de turbidez” (siendo 0% un material transparente, y siendo 100% un material opaco). Las muestras preparadas para cualquiera de transmitancia o reflectancia deben estar limpias y libres de cualquier abrasión o ralladura superficial. El tamaño de la muestra debe ser consistente con la geometría de la abertura de la esfera y en el caso de la transmitancia; el tamaño de la muestra se limita por la dimensión del compartimento. Cada muestra se prueba en cuatro lugares diferentes, por ejemplo en la pared lateral de la botella o área de película representativa.
- 10
- 15
- 20 Puede emplearse un calibrador de espesor de efecto Hall Panametrics Magna-Mike 8000 para medir el espesor de la pared lateral de la botella.

Separación de componentes y determinación de la cantidad de componentes en la pella compartimentada

- 25 La cantidad de cada componente en la pella puede determinarse al disolver aproximadamente un componente lejos del otro. Para separar la poliamida del poliéster, se coloca un gramo de pellas en un matraz con 50 ml de ácido fórmico y se coloca en un baño ultrasónico. La disolución del matraz se sacude por el baño ultrasónico mantenido a 30°C de temperatura con una frecuencia de sonicación de 110 hz por lo menos durante 15 minutos para disolver el componente de poliamida. Posteriormente, el material se lava entonces dos veces con agua desionizada durante la filtración a vacío. Debe revisarse el pH del agua, y si es ácido, la etapa de lavado se repite hasta que no sea ácido. La cantidad de PET puede pesarse directamente y la cantidad de poliamida determinarse por diferencia. Si el núcleo de poliamida contiene otros compuestos que no son solubles en el ácido fórmico, se puede filtrar la disolución y precipitarse la poliamida a partir del ácido fórmico añadiendo agua. La muestra entonces se seca y la cantidad de poliamida se determina por pesaje directo.
- 30
- 35
- Una vez separados entre sí, puede determinarse la cristalinidad individual o la viscosidad intrínseca del componente. En el caso de la I.V., la I.V. notificada debe ser el promedio de seis análisis.

40 Análisis del tamaño del dominio disperso

Microscopía electrónica de barrido

- 45 La muestra se prepara al cortar la preforma o pared del recipiente y colocando la pieza cortada en nitrógeno líquido durante cinco minutos. Las piezas entonces se rompen con un soplado agudo. Una pieza de la preforma o pieza de la pared se corta en una rebanada a un ángulo específico. La rebanada se coloca en un vaso de precipitados de 50 cc y se cubre con aproximadamente 25 cc de ácido fórmico $\geq 96\%$ (disponible como reactivo ACS [64-18-6] de Fluka, Aldrich o Merck) y se agita a temperatura ambiente. La muestra se retira después de una hora y la rebanada se lava con agua hasta que el agua está a un pH neutro. La muestra entonces se lava con acetona.
- 50
- Después de lavar con acetona, el ejemplar se coloca en un auto recubridor de metalizado por bombardeo iónico de agar (modelo 108 A, n.s. A10S) y se electrodeposita oro para hacerlo conductor. Las condiciones típicas para el auto recubridor de metalizado por bombardeo iónico de agar son usar un flujo de argón, a 20 mA de corriente durante 30 segundos usando oro metálico.
- 55
- El ejemplar recubierto entonces se coloca en un sujetador de SEM y se toma la fotografía. Una máquina de SEM típica es SEM Leo Electronic Microscopy Ltd, modelo LEO 1450 VP, n.s. 01-22 usado en la modalidad de cámara de vacío con un sistema de adquisición de Detección Electrónica Secundaria 1. Otros ajustes son:
- 60 Tensión EHT: 20KV
- Distancia focal, también conocida como distancia de trabajo o WD: 10-11 mm
- Tamaño de la mancha (sin dimensiones): 200-300 disminuyendo a 80 a grandes ampliaciones
- 65 Corriente del filamento: 3-2,5A dependiendo de la edad del filamento.

Las dimensiones y distribución de los dominios de poliamida se miden usando el software Lucia M (disponible de Nikon, Japón) en modo manual o automático. Normalmente, se miden más de 250 dominios a lo largo de aproximadamente 10 diferentes dibujos, incrementándose el número de dominios analizado por dibujo con mejores dispersiones. Un análisis estadístico de los dominios se realiza entonces para determinar la media, la mediana y la distribución de los dominios como en la figura 4, y la frecuencia de los dominios a un intervalo de tamaño dado por unidad de área para cada muestra.

Análisis de grupo terminal

La poliamida contiene un grupo terminal carboxilo y un grupo terminal amino. La abreviatura a menudo se expresa como AEG = contenido de grupo terminal amino, CEG = contenido del grupo terminal carboxílico (o ácido).

Las concentraciones del grupo terminal se definen como la cantidad de grupos terminales (en moles) por unidad de masa de poliamida, por ejemplo "X" mmoles de grupos terminales por kg de poliamida. La conversión a diferentes unidades de expresión es bien conocida en la técnica. Para los propósitos de cálculo de la proporción únicamente es importante que ambos AEG y CEG se expresen en las mismas unidades. Las siguientes pruebas analíticas proporcionan el número de grupos terminales en las unidades indicadas. Deberá puntualizarse que para ambas mediciones, la poliamida debería tener menos del 0,3% de agua. Si no, es necesario un secado a 70°C a vacío. El equipo usado en el análisis también debe estar seco sin ácidos o bases residuales en sus superficies.

La medición de los grupos terminales amino (AEG) se desarrolla por valoración de una disolución de la poliamida en presencia de un indicador. La poliamida se disuelve al calentar una mezcla de fenol y metanol (por ejemplo el 75% en p de fenol y el 25% en p de metanol) y entonces se añade una cantidad conocida de poliamida a la disolución y se mantiene hasta que se disuelve.

La disolución indicadora se forma al disolver 65 mg de anaranjado de bencilo y 35 mg de azul de metileno a 50 ml de etanol en un matraz volumétrico de 100 ml. Después de la disolución, se añade el metanol hasta alcanzar la marca de 100 ml en el matraz.

La disolución de valoración es un metanol que contiene una disolución de ácido perclórico en etilenglicol. Se prepara al pipetear 1,72 ml de ácido perclórico en un matraz volumétrico de 1000 ml seguido por 100 ml de metanol. El matraz de 1000 ml entonces se llena hasta la marca de 1000 ml con etilenglicol y se sacude para proporcionar un buen mezclado.

La disolución estándar se forma al disolver 0,04 g de 6-aminohexanoico en aprox. 50 ml de la disolución de fenol/metanol a 50-60°C en un vaso de precipitados de 250 ml. La disolución se transfiere entonces cuantitativamente a un matraz volumétrico de 250 ml y el matraz se llena hasta la marca de 250 ml con la mezcla de disolvente.

El factor "f" de la ecuación cuantitativa se determina al pipetear 25 ml de la disolución patrón en un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se coloca una barra de agitación magnética en el matraz y un tubo de ascensión unido al matraz. El matraz se coloca entonces en una placa de agitación magnética calentada precalentada hasta 105°C. La disolución se calienta entonces a ebullición bajo reflujo durante 20 minutos. La temperatura de ebullición de la disolución es de aproximadamente 90°C. Después de eso la disolución se enfría hasta temperatura ambiente (23°C) y se añaden 3 gotas de la disolución indicadora. La disolución se valora entonces con la disolución del ácido perclórico bajo agitación hasta que el color cambia de verde a rojo.

La cantidad de disolución del ácido perclórico consumido en ml es V1.

El consumo de la disolución de disolvente sin el patrón entonces se procesa tal como sigue: 25 ml en la disolución de disolvente se pipetea dentro de un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se coloca una barra de agitación magnética dentro del matraz y un tubo de ascensión se une al matraz. El matraz entonces se coloca en una placa de agitación magnética calentada precalentada a 105°C. La disolución entonces se calienta a ebullición bajo reflujo durante 20 minutos. La temperatura de ebullición de la disolución es de aproximadamente 90°C. Posteriormente la disolución se enfría hasta temperatura ambiente (23°C) y se añaden 3 gotas de la disolución indicadora. La disolución entonces se valora con la disolución del ácido perclórico bajo agitación hasta que el color cambia de verde a rojo.

La cantidad de la disolución del ácido perclórico consumida en ml es V0. Si el consumo es mayor de 0,1 ml, la mezcla de disolvente debe reemplazarse y todos los materiales formarse usando también la mezcla de disolvente reemplazada.

El factor "f" de la disolución del ácido perclórico es:

$$f = (W_s/MW)/(1000*(V_1-V_0)); \text{ mmoles de NH}_2/\text{ml de disolución}$$

donde:

Ws es el peso exacto del ácido 6-aminohexanoico en g

5 MW es el peso molecular del ácido 6-aminohexanoico (131,18 g/mol).

Los grupos terminales amino de la poliamida se determinan al colocar aproximadamente 1 g de poliamida cuyo peso (Wp) se conoce hasta 0,0001 g dentro de un matraz Erlenmeyer de 100 ml y pipeteando 25 ml de la disolución de disolvente dentro del matraz. Se coloca una barra de agitación magnética dentro del matraz y un tubo de ascensión se une al matraz. El matraz entonces se coloca en una placa de agitación magnética calentada precalentada a 105°C. La disolución se calienta entonces a ebullición bajo reflujo durante 20 minutos. La temperatura de ebullición de la disolución es aproximadamente 90°C. Posteriormente la disolución se enfría hasta temperatura ambiente (23°C) y se añaden 3 gotas de la disolución indicadora. La disolución se valora entonces con la disolución del ácido perclórico bajo agitación hasta que el color cambia de verde a rojo. La cantidad del ácido perclórico consumida en ml es V2.

El número de grupos amino (AEG) es:

$$20 \quad \text{AEG} = [(V2-V0) * "f" 1000/Wp] \text{ (mmoles NH}_2\text{/kg de poliamida)}$$

donde:

V2 es el volumen de la disolución del ácido perclórico consumido por la valoración de la muestra

25 V0 es el volumen de la disolución de ácido perclórico consumido por el disolvente

"f" es el factor determinado previamente

30 Wp es el peso exacto de la muestra hasta el 0,0001 g más cercano.

La concentración de grupos terminales amino puede calcularse a partir del consumo del ácido perclórico.

La medición de los grupos terminales carboxílicos también puede realizarse mediante la valoración de una disolución de la poliamida mediante el uso de un indicador también. La poliamida se disuelve en alcohol bencílico (fenilmetanol) por calentamiento, por ejemplo ebullición (aprox. 245°C) bajo un reflujo de nitrógeno.

40 Un indicador o mezcla de indicadores adecuada (por ejemplo disolución propanólica de rojo cresol) se añade a la disolución en caliente (180°C). Esta disolución se valora inmediatamente con una disolución de hidróxido de potasio alcohólica (KOH disuelto en una mezcla de metanol, 1-propanol y 1-hexanol), hasta que cambie el color. La concentración de grupos terminales carboxílicos puede calcularse a partir del consumo del hidróxido de potasio.

45 La disolución valoradora se prepara al disolver 5,51 KOH en un matraz volumétrico con el metanol lleno hasta la marca de 100 ml. 20 ml de la disolución de KOH-metanol se pipetea dentro del matraz volumétrico de 1000 ml. El matraz entonces se llena con 430 ml de 1-propanol y 550 ml de 1-hexanol. La concentración de esta disolución es aproximadamente 0,02 N.

La disolución indicadora se produce al disolver 100 mg de rojo cresol en 100 ml de 1-propanol.

50 Las disoluciones se someten a prueba al pipetear 25 ml de alcohol bencílico dentro del matraz Erlenmeyer con una barra de agitación. Un tubo de ascensión (para reflujo) con una conexión para nitrógeno se une al matraz Erlenmeyer y el sistema se lava a presión con nitrógeno. El alcohol bencílico en el matraz Erlenmeyer se calienta entonces en un agitador magnético a una ebullición ligera (245°C) durante 25 minutos. Entonces se retira el matraz del agitador, se retira el tubo de ascensión, se permite enfriar hasta 180°C y se añaden 6 gotas de la disolución indicadora. La disolución se valora inmediatamente con la disolución de KOH hasta que el color cambia de amarillo a violeta. La temperatura de la disolución durante la valoración no debe ser menor de 140°C. El consumo de la disolución de KOH es V0 (ml) y debe ser menor de 0,4 ml. Si el consumo es mayor de 0,4 ml, los disolventes deben reemplazarse por unos nuevos.

60 El factor "f" debe determinarse para la disolución valoradora. Esto se realiza el usar un patrón de poliamida de un COOH conocido. En este caso, Ultramid AS2503 de BASF, DE se usó como COOH de 80,5 mmoles/kg. Aproximadamente 1 g, (exactamente hasta 0,0001 g) de la poliamida patrón se coloca dentro de un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se pipetea 25 ml de alcohol bencílico dentro del matraz con una barra de agitación. Un tubo de ascensión (para reflujo) con una conexión para nitrógeno se une al matraz Erlenmeyer y el sistema se lava a presión con nitrógeno. El alcohol bencílico-poliamida se calienta entonces en un agitador magnético a una ebullición ligera (245°C) durante 25 minutos. Entonces se retira el matraz del agitador, se retira el tubo de ascensión, se permite enfriar hasta 180°C y se añaden 6 gotas de la disolución indicadora. La temperatura de la disolución durante

ES 2 628 316 T3

la valoración no debe ser menor de 140°C. La disolución se valora inmediatamente con la disolución de KOH hasta que el color cambia de amarillo a violeta.

El factor "f" es entonces:

5

$$"f" = \text{CEG} * W / (V1 - V0)$$

donde:

10 "f" = factor de la disolución valoradora

CEG = mEq./kg de los grupos terminales COOH de la poliamida, en este caso AS2503

15 V1 = consumo de la disolución valoradora en ml

V0 = consumo de la disolución valoradora en el sistema

W = peso exacto de la muestra AS2503.

20 Ejemplo, usando el valor de 80,5 mmoles/kg para la poliamida patrón

$$W = 1,0100 \text{ g}$$

$$V1 = 4,16 \text{ ml}$$

25

$$V0 = 0,14 \text{ ml}$$

$$"f" = 80,5 * 1,0100 / (4,16 - 0,14) = 20,33$$

30 El valor de "f" está en el intervalo entre 18 y 22, en caso contrario la medición debe repetirse.

Los grupos terminales COOH (CEG) de la poliamida de muestra se determinan al colocar aproximadamente 1 g, (exactamente hasta 0,0001 g) de la poliamida en un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Se pipetea 25 ml de alcohol bencílico dentro del matraz con una barra de agitación. Un tubo de ascensión (para reflujo) con una conexión para nitrógeno se une al matraz Erlenmeyer y el sistema se lava a presión con nitrógeno. El alcohol bencílico-poliamida se calienta entonces en un agitador magnético a una ebullición ligera (245°C) durante 25 minutos. Entonces se retira el matraz del agitador, se retira el tubo de ascensión, se permite enfriar hasta 180°C y se añaden 6 gotas de la disolución indicadora. La disolución se valora inmediatamente con la disolución de KOH hasta que el color cambia de amarillo a violeta. La temperatura de la disolución durante la valoración no debe ser menor de 140°C. La cantidad de disolución valoradora consumida es V2 en ml.

40

Entonces los grupos terminales COOH son:

45

$$"f" = \text{CEG} * W / (V1 - V0)$$

$$\text{CEG} = [(V2 - V0) * "f"] / W$$

donde:

50 "f" = factor de la disolución valoradora determinado antes

CEG = mmoles/kg

55

V2 = consumo de la disolución valoradora en ml por la muestra

V0 = consumo de la disolución valoradora en el sistema (ml)

W = peso exacto de la muestra de poliamida (g).

60 **Ejemplo**

$$W = 1,0150 \text{ g}$$

$$V2 = 4,11 \text{ ml}$$

65

$$V0 = 0,16 \text{ ml}$$

ES 2 628 316 T3

"f" = 20,23 determinado previamente

$$\text{CEG} = [(4,11 - 0,16) * 20,23] / 1,015 = 78,3 \text{ mmoles/kg}$$

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero que comprende un polímero de poliamida, un poliéster cristalizabile y un agente reductor de tensión interfacial,
5 en la que el agente reductor de tensión interfacial comprende litio o se selecciona del grupo que consiste en sulfonatos metálicos,
en la que el polímero de poliamida es nailon MXD6,
10 en la que la proporción de grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida es menor de 0,20, y
al menos el 85% de las unidades ácidas del poliéster cristalizabile se derivan del grupo que consiste en ácido tereftálico y el éster dimetílico del ácido tereftálico.
15
2. Pared estirada de un recipiente compuesta por al menos una capa estirada, comprendiendo dicha capa estirada una composición de polímero según la reivindicación 1.
3. Proceso para fabricar una pared estirada de un recipiente que comprende las etapas de:
20 A) seleccionar un artículo compuesto por un polímero de poliamida, un poliéster cristalizabile y un agente reductor de tensión interfacial,
en donde el agente reductor de tensión interfacial comprende litio, o se selecciona del grupo que consiste en sulfonatos metálicos,
25 en donde el polímero de poliamida es nailon MXD6,
en donde la proporción del grupo terminal amino a carboxilo en el polímero de poliamida es menor de 0,20, y
30 en donde por lo menos el 85% de las unidades ácidas del poliéster cristalizabile se derivan del grupo que consiste en ácido tereftálico y el éster dimetílico del ácido tereftálico, y en donde la poliamida está presente de 1 a 15 partes por 100 partes de poliamidas más poliésteres cristalizables más agentes reductores de tensión interfacial en la composición;
35 B) ajustar la temperatura del artículo de manera que la temperatura del artículo esté dentro del intervalo de la temperatura de transición vítrea del poliéster cristalizabile y 10°C por debajo del punto de fusión del poliéster cristalizabile; y
40 C) aplicar una fuerza al artículo para incrementar la dimensión del artículo en por lo menos una dirección.
4. Proceso para fabricar un artículo que comprende las etapas de:
A) secar un poliéster cristalizabile, en donde por lo menos el 85% de las unidades ácidas del poliéster cristalizabile se derivan del grupo que consiste en ácido tereftálico y su éster dimetílico;
45 B) secar un polímero de poliamida que es nailon MXD6, en donde la proporción del grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida es menor de 0,20;
50 C) combinar en fundido el poliéster cristalizabile, el polímero de poliamida y un agente reductor de tensión interfacial, en donde el agente reductor de tensión interfacial comprende litio, o se selecciona del grupo que consiste en sulfonatos metálicos; y
55 D) formar el líquido para dar un artículo seleccionado del grupo que consiste en una lámina, una película, una preforma y un tubo.
5. Proceso de conformidad con la reivindicación 4, en el que la poliamida y el poliéster se secan en el mismo contenedor al mismo tiempo.
- 60 6. Proceso de conformidad con la reivindicación 4, en el que la poliamida y el poliéster se secan en el mismo contenedor al mismo tiempo en forma de una pella compartimentada que tiene por lo menos dos compartimientos en donde el primer compartimiento está compuesto por el poliéster y el segundo compartimiento está compuesto por la poliamida.
- 65 7. Proceso para fabricar un artículo compuesto por un poliéster cristalizabile en donde por lo menos el 85% de las unidades ácidas del poliéster cristalizabile se derivan del grupo que consiste en ácido tereftálico y su éster dimetílico,

una poliamida, en donde el polímero de poliamida es nailon MXD6, en donde la proporción del grupo terminal amino a carboxilo del polímero de poliamida es menor de 0,20, y un agente reductor de tensión interfacial, en donde el agente reductor de tensión interfacial comprende litio o se selecciona del grupo que consiste en sulfonatos metálicos, en donde el proceso comprende las etapas de:

- 5
- A) secar el poliéster cristalizable en un contenedor de secado, en donde el contenedor de secado carece sustancialmente de la poliamida;
- 10
- C) combinar en fundido el poliéster cristalizable, el polímero de poliamida y el agente reductor de tensión interfacial en una combinación en fundido líquido; y
- D) formar la combinación de fundido líquido para dar un artículo seleccionado del grupo que consiste en una lámina, una película, una preforma y un tubo.

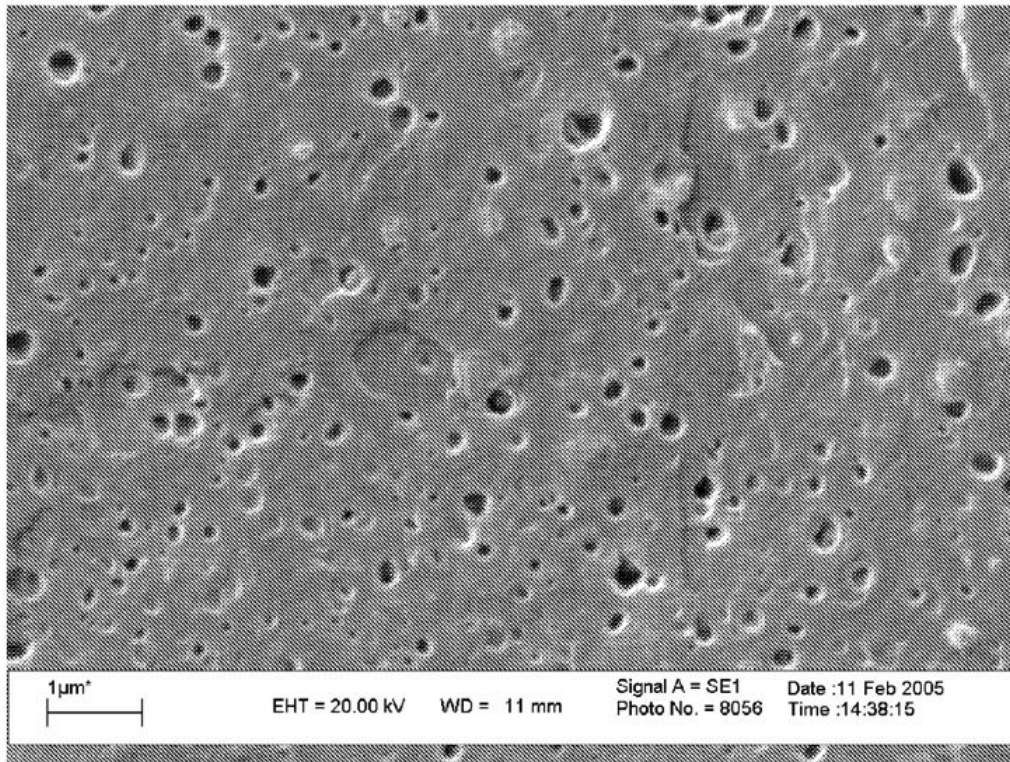


FIGURA 1

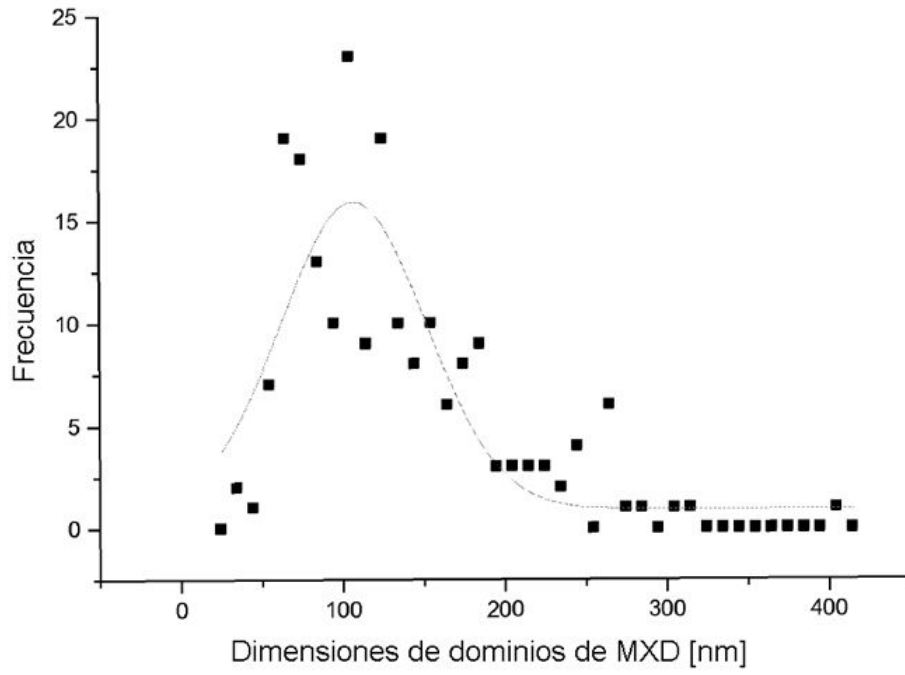


FIGURA 2

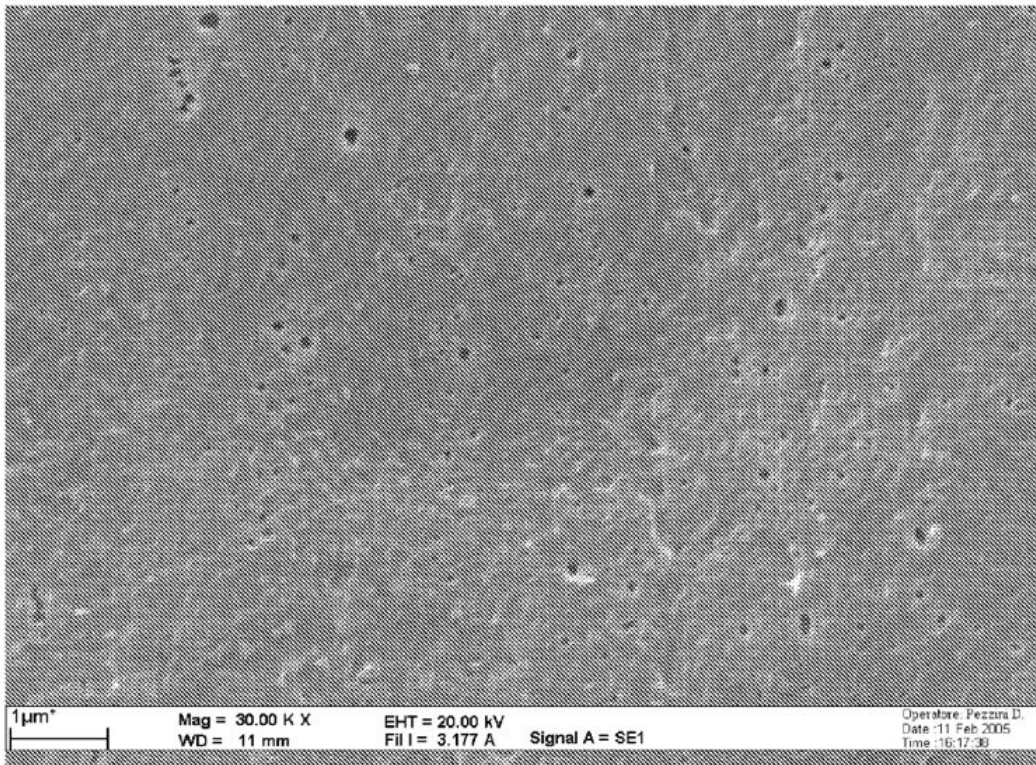


FIGURA 3

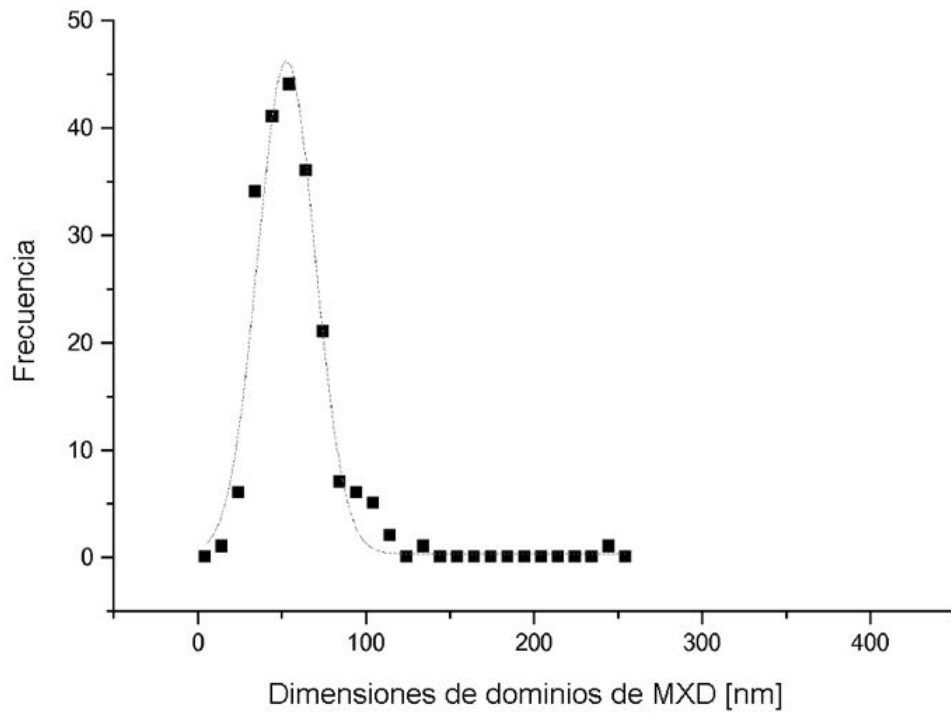


FIGURA 4

