

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 210**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2011 PCT/GB2011/052516**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12085548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11808293 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2655484**

54 Título: **Materiales poliméricos**

30 Prioridad:

21.12.2010 US 201061425540 P

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

27.09.2017

73 Titular/es:

**COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
Corporation Service Company 2711 Centerville
Road Suite 400
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**GOULBOURN, JOHN;
OVEREND, ANDREW y
LEEMING, JAMES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 210 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

Materiales poliméricos

Esta invención se refiere a materiales poliméricos, y particularmente, aunque no exclusivamente, se refiere a la incorporación de aditivos en materiales poliméricos, por ejemplo poliésteres, tal como en la producción de fibras de poliéster.

Se sabe cómo incorporar aditivos (por ejemplo, colorantes, estabilizantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, auxiliares del procesamiento, etc.) en la post-producción de fibras, mediante el teñido en baño o el teñido en hilado. Sin embargo, desventajosamente, algunos métodos requieren grandes volúmenes de formulaciones de aditivo líquido para permitir que el aditivo permee la fibra; el procedimiento puede consumir tiempo; y la fibra se debe secar tras el proceso de permeación.

También se sabe cómo usar una mezcla madre que contiene aditivos para introducir los aditivos en un polímero. Por ejemplo, peletes de la mezcla madre y peletes del polímero se pueden introducir en una extrusora vía su boca de alimentación, y los dos componentes se pueden procesar juntos en estado fundido. Desventajosamente, sin embargo, la limpieza de la extrusora consume tiempo, puesto que toda la longitud de la extrusora necesita ser limpiada entre, por ejemplo, cambios de color; y la dosificación y manipulación de la mezcla madre peletizada sólida pueden ser un reto. Además, algunas propiedades de los materiales, por ejemplo la fibra hilada, obtenida usando mezclas madre, pueden verse afectadas perjudicialmente.

Un método preferido para incorporar aditivos sería la incorporación de un líquido en una masa fundida polimérica. Esto se puede lograr usando una formulación que comprende un medio portador o vehículo en el que el aditivo se dispersa antes de la inyección en la masa fundida. Sin embargo, desventajosamente, se encuentra que el uso de la formulación puede conducir a la degradación del polímero y/o del vehículo, a una caída de presión del cabezal de la matriz, formación de humos en el cabezal de la matriz, y/o malas propiedades del material polimérico tras la incorporación del aditivo.

Es un objeto de la presente invención abordar los problemas mencionados anteriormente.

El documento WO2004/094122 A1 describe un método continuo que mezcla masas fundidas poliméricas con aditivos, especialmente masas fundidas de policarbonato con aditivos en forma líquida.

El documento WO2010/117268 A1 describe un portador líquido a base de un éster (trimetilolpropano) y un aditivo para la adición a un polímero, por ejemplo poliéster.

El documento US2006/293416A describe una mezcla maestra a base de poliéster y dianhídrido piromelítico, siendo la mezcla maestra para modificar un poliéster.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para introducir un aditivo en un material polimérico como se describe en la reivindicación 1.

Para evaluar si un compuesto activo incrementa la viscosidad en estado fundido del material polimérico durante el procesamiento en estado fundido, puede hacerse una comparación entre una formulación líquida que incluye el compuesto activo y aquella que no incluye el compuesto activo pero es una formulación líquida de otro modo idéntica. La viscosidad en estado fundido, en cada caso, se puede evaluar para confirmar si la viscosidad en estado fundido del material polimérico es mayor cuando se usa el compuesto activo en comparación a cuando no se usa tal compuesto activo.

Dicho poliéster se puede seleccionar de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(naftalato de etileno) (PEN), politereftalato de (1,4-ciclo-hexilendimetileno) (PCT), poli(tereftalato de etileno-co-1,4-ciclohexilendimetileno) (PETG), copoli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno/etileno) (PCTG), poli(tereftalato-co-isoftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno) (PCTA), poli(tereftalato-co-isoftalato de etileno) (PETA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), y sus mezclas de copolímeros. Dicho material polimérico comprende preferiblemente, más preferiblemente consiste esencialmente en PET.

Un polímero de condensación hilable típico, tal como poliéster, por ejemplo PET, puede tener hasta 250 o hasta 200 unidades repetidas (por ejemplo peso molecular de hasta 25.000, o hasta 20.000). El número de unidades repetidas puede estar en el intervalo de 50-200, adecuadamente 75-200, preferiblemente 75-125 unidades repetidas. Un polímero hilable típico puede tener alrededor de 100 unidades repetidas. El polímero de condensación puede ser lineal, y puede ser capaz de alcanzar los niveles elevados de orientación y cristalinidad que se inducen durante los procedimientos de hilado y estirado.

Los poliésteres hilables típicos tienen una IV en el intervalo de 0,62 a 1 dl/g. Los poliésteres preferidos tienen una IV en el intervalo de 0,5 a 1,2 dl/g cuando se miden usando técnicas estándar (por ejemplo, ASTM D4603 - 03).

Dicho aditivo se puede seleccionar de colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores

ópticos, auxiliares del procesamiento, aditivos que reflejan la luz, aditivos contra la suciedad, modificadores de la fricción, antioxidantes, insecticidas y aditivos contra la inflamabilidad. Dicho aditivo comprende preferiblemente un colorante. Un dicho colorante puede ser un tinte o pigmento. Un tinte puede ser especialmente preferido.

5 Dicha formulación líquida puede incluir menos de 80% en peso, adecuadamente menos de 70% en peso, preferiblemente menos de 65% en peso, más preferiblemente menos de 60% en peso de dicho aditivo (por ejemplo, un colorante). Típicamente, dicha formulación incluye 5-80% en peso de dicho aditivo (por ejemplo un colorante). La cantidad total de aditivos (seleccionados de colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, auxiliares del procesamiento, aditivos que reflejan la luz, aditivos contra la suciedad, modificadores de la fricción, antioxidantes, insecticidas y aditivos contra la inflamabilidad) en dicha formulación
10 puede ser mayor que 1% en peso, adecuadamente mayor que 2% en peso, preferiblemente mayor que 5% en peso; típicamente, la cantidad total de aditivos está en el intervalo de 5-80% en peso. En una realización, la cantidad total de aditivos puede estar en el intervalo de 39-60% en peso. Para evitar dudas, el % en peso se refiere al % en peso del aditivo, excluyendo cualquier vehículo (o similar) con el que el aditivo se puede formular antes de ser incorporado en la formulación líquida.

15 Se puede requerir (e incluir en dicha formulación) más de un aditivo. Por ejemplo, se puede requerir una mezcla de tintes y/o pigmentos a fin de proporcionar un emparejamiento de color a petición del usuario. Otros aditivos que se añaden normalmente a la fibra pueden incluir aditivos que reflejan la luz, especies antiestáticas o contra la suciedad, modificadores de la fricción, antioxidantes y aditivos contra la inflamabilidad. Éstos se pueden añadir solos o en un paquete junto con una especie coloreada.

20 El método puede incluir introducir menos de 10% en peso, más adecuadamente menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 4% en peso de dicho aditivo, seleccionado de aquellos descritos anteriormente (preferiblemente un colorante), en dicho material polimérico vía dicha formulación líquida. Al menos 1% en peso de dicho aditivo (preferiblemente un colorante) se puede introducir vía dicha formulación líquida. La cantidad total de aditivos, seleccionados de los descritos anteriormente, introducida en dicho material polimérico vía dicha formulación
25 líquida, puede ser menor que 10% en peso, más preferiblemente menor que 5% en peso. Las cantidades típicas de aditivos introducidas usando el método descrito están típicamente en el intervalo de 0,05-3% en peso.

Dicha formulación líquida puede incluir al menos 20% en peso de vehículo, por ejemplo un único tipo de vehículo. Dicha formulación puede incluir 60% en peso o menos de vehículo, por ejemplo un único tipo de vehículo.

30 Preferiblemente, el vehículo tiene buena compatibilidad con dicho material polimérico. La compatibilidad del vehículo con poliéster se puede evaluar examinando el nivel de turbidez que se crea cuando se forman los moldes. En los ejemplos específicos que siguen se proporcionan detalles adicionales. El nivel de turbidez se puede evaluar como se describe en el Ejemplo 7(v) aquí en lo sucesivo. El vehículo puede ser tal que, cuando se mide como se describe en el ejemplo mencionado anteriormente (a 1% en peso) el nivel de turbidez es menor que 50%, es adecuadamente menor que 30%, es preferiblemente menor que 20%, es más preferiblemente menor que 10%, y especialmente es
35 menor que 5%. En algunos casos, se pueden usar portadores relativamente incompatibles (por ejemplo, dosificados a menos de 1% en peso en el material polimérico). Éstos se pueden usar cuando se estén produciendo fibras con colores más claros. Cuando se examinan polímeros termoplásticos alternativos, se pueden usar otras medidas de la compatibilidad.

40 Los vehículos preferidos tienden a no migrar excesivamente desde los moldes del polímero una vez que se enfrían hasta la temperatura ambiente.

Los portadores preferidos dan una opacidad baja o mínima, por ejemplo menor que 50% de turbidez a niveles de hasta 5% en peso en el material polimérico.

45 El método puede comprender introducir menos de 10%, preferiblemente menos de 6%, y más preferiblemente menos de 4% de vehículo en el material polimérico, vía dicha formulación. La cantidad introducida puede ser menor que 3% en peso.

La información de la solubilidad se puede extraer a partir de la estructura de los vehículos. Para descubrir cuáles son los tipos de vehículo más preferidos para uso en el método, se puede usar la división de parámetros de Hildebrand en parámetros de Hansen de tres componentes para medir las fuerzas de dispersión, polares y de enlazamiento de hidrógeno. Se puede calcular un parámetro de solubilidad total según lo siguiente:

$$50 \quad \delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

en la que δ_t representa el parámetro de solubilidad total, δ_d representa la contribución de la dispersión hecha por los grupos funcionales individuales en la estructura química idealizada, δ_p representa la contribución polar hecha por los grupos funcionales individuales en la estructura química idealizada, y δ_h representa la contribución del enlazamiento de hidrógeno hecha por los grupos funcionales individuales en la estructura química idealizada. Los componentes de
55 los grupos químicos individuales se pueden tomar de varios libros de referencia, por ejemplo Van Krevelin D.W. y Hoftzyer P.J. Properties of polymer correlations with chemical structure Elsevier 1972 y Hansen C.M. Handbook-

“Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook”, CRC Press 1999].

Entonces se puede calcular la diferencia entre el parámetro de solubilidad total del vehículo y del propio material polimérico, y el valor de la diferencia da una medida de la “compatibilidad”. Una diferencia menor que 10, preferiblemente menor que 8, preferiblemente menor que 5, da al vehículo el potencial para ser compatible con el material polimérico. Obsérvese que la diferencia se calcula tomando el mayor parámetro de solubilidad y restando el menor parámetro de solubilidad.

También se pueden usar los valores de HLB para determinar los tipos de vehículos más preferidos. Un valor de HLB que se encuentra entre 1 y 22 da el vehículo más preferido. Los valores de HLB se calculan midiendo el peso molecular de la estructura química idealizada de la especie y midiendo entonces el porcentaje de peso molecular del elemento hidrófilo de la estructura. La división de este valor en porcentaje entre 5 da el valor de HLB.

El vehículo puede ser de un tipo que es capaz de interaccionar, por ejemplo reaccionar, con dicho material polimérico en un estado fundido (por debajo de su temperatura de descomposición) para reducir su peso molecular y/o reducir la viscosidad relativa y/o intrínseca del material polimérico. Cuando el material polimérico es un poliéster (como se prefiere), el vehículo y el material polimérico pueden ser capaces de sufrir una reacción de transesterificación, por ejemplo cuando el material polimérico está en un estado fundido y el vehículo se pone en contacto con el material polimérico cuando está en tal estado.

Los vehículos típicos pueden ser aquellos que son capaces de plastificar PVC. Dicho vehículo puede ser adecuadamente no acuoso. Puede ser a base de aceite mineral o vegetal. Preferiblemente, el vehículo no se degrada sustancialmente durante el procesamiento en estado fundido tras el contacto de dicha formulación líquida con dicho material polimérico. Dicho vehículo puede tener un punto de ebullición en el intervalo de 200-500°C, y adecuadamente el punto de ebullición es al menos ligeramente mayor que la temperatura de procesamiento del polímero.

Dicho vehículo se puede seleccionar de:

- polímeros de ácido adípico;
- derivados (por ejemplo derivados de ácidos carboxílicos) de polímeros de ácido adípico, por ejemplo polímeros de éster de adipato;
- citratos, por ejemplo citratos de alquilo, tales como citratos de tributilo;
- ésteres de fosfato, por ejemplo fosfato de tris(2-etilhexilo) y fosfato de 2-etilhexildifenilo;
- ftalatos, por ejemplo ftalatos de C₄ a C₁₃, tales como ftalato de di(2-etilhexilo) o ftalato de dioctilo;
- sebacatos;
- azelatos;
- parafinas cloradas con un nivel de cloración entre 20-70%;
- aceites epoxidados (por ejemplo aceites de origen natural), por ejemplo aceite de soja epoxidado o aceite de linaza epoxidado;
- aceites de ricino hidrogenados acetilados.

En la formulación se puede usar una mezcla de los vehículos anteriores.

Los vehículos preferidos se seleccionan de polímeros de ácido adípico y sus derivados, ésteres de fosfato, ésteres de ftalato y estructuras de tipo éster de ftalato, y aceites epoxidados.

Los vehículos especialmente preferidos son polímeros de ácido adípico o derivados de polímeros de ácido adípico, prefiriéndose especialmente los polímeros de éster de adipato.

La formulación puede incluir opcionalmente un dispersante que se usa para mejorar la duración y prevenir la sedimentación de cualesquiera materiales en partículas sólidos. Dicho dispersante puede comprender una cadena principal, cuya función es proporcionar compatibilidad con la fase del portador, y un grupo de cabeza que ancla al dispersante sobre la superficie del aditivo. Dicho dispersante se puede seleccionar de una única molécula o de especies poliméricas con un intervalo de funcionalidades dentro de los grupos de cadena principal y de anclaje moleculares.

Dicha formulación líquida puede incluir menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, especialmente menos de 5% en peso de dicho dispersante. Un dispersante puede no ser necesario si el aditivo es un tinte.

Dicho compuesto activo se dispone adecuadamente para reaccionar y/o interactuar con el material polimérico para modificar su perfil de viscosidad al incrementar la viscosidad en estado fundido del material polimérico, y/o para estabilizar un procedimiento de extrusión e hilado, y/o mejorando las propiedades de las fibras obtenidas usando dicha formulación y dicho aditivo.

5 Cuando dicho compuesto activo es un anhídrido, puede ser un anhídrido multifuncional. Los ejemplos incluyen anhídridos de ácidos aromáticos, anhídridos alifáticos cíclicos, anhídridos de ácidos halogenados, dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido benzofenonetetracarboxílico, dianhídrido ciclopentanotetracarboxílico, dianhídrido difenilsulfonatetracarboxílico, dianhídrido 5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)éter, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)tioéter, dianhídrido de biséter de bisfenol-A, dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalentetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido de ácido 1,2,5,6-naftalentetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de biséter de hidroquinona, dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, dianhídrido de ácido 3,4-dicarboxi-1,2,3,4-tetrahydro-1-naftalen-succínico, dianhídrido de ácido biciclo(2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxílico, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA), y dianhídrido de ácido etilendiaminotetracético (EDTAh).

Los anhídridos preferidos incluyen dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, y dianhídrido de ácido tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxílico. Lo más preferible, el anhídrido de ácido polifuncional es dianhídrido piromelítico.

Las estructuras poliepoxicas podrían incluir éter diglicidílico de bisfenol A, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), N,N-diglicidilbenzamida (y especies relacionadas), N,N-diglicidilaniolina y estructuras relacionadas, N,N-diglicidilhidantoína, ácido barbitúrico, ácido isocianúrico o especies de uracilo, N,N-diglicidil di-imidas, N,N-diglicidil imidazolonas, novolacas epoxídicas, éter fenilglicidílico, éter diglicidílico de dietilenglicol, o productos Epikote, por ejemplo Epikote 815 o Epikote 828. Adecuadamente, la especie usada tiene una estabilidad adecuada a temperatura elevada para no degradarse a las temperaturas de procesamiento del polímero. Para poliéster, esta está típicamente entre 260 y 300°C.

Sorprendentemente, se encuentra que el uso de, por ejemplo, el anhídrido de ácido reduce la caída de presión del cabezal de la matriz asociada con la adición de portador líquido, y permite la producción de materiales de fibras poliméricas, que incorporan aditivos en formulaciones líquidas, con propiedades de tracción aceptables.

En el método, la formulación líquida se dosifica preferiblemente a dicho material polimérico cuando dicho material polimérico está en un estado fundido. Dicho material polimérico se puede fundir en una extrusora, y dicha formulación líquida se puede poner en contacto con el material polimérico en dicha extrusora, o aguas abajo de la misma. Dicha formulación líquida se inyecta preferiblemente a una presión relativamente elevada (5-120 bares) en el material polimérico. Para facilitar el mezclamiento de la formulación líquida y del material polimérico se proporciona adecuadamente un medio de mezclamiento. El medio de mezclamiento se puede proporcionar usando mezcladoras ya sea estáticas o dinámicas. Las mezcladoras dinámicas son las preferidas en aplicaciones en las que las formulaciones líquidas se añaden a la fase fundida del polímero, es decir, en las que pequeñas cantidades de fluido de baja viscosidad requieren el mezclamiento con grandes volúmenes de fluido de alta viscosidad. Se prefieren especialmente las mezcladoras de transferencia por cavidades, debido a las fuerzas de mezclamiento distributivas elevadas que se aplican a lo largo de la longitud de la mezcladora, permitiendo que se aplique de manera controlable el procedimiento de cizallamiento elevado requerido. Aguas abajo del punto de contacto de la formulación líquida y del material polimérico puede haber medios de hilado para hilar el material polimérico en fibras definidas. Se podría usar el mismo montaje general para obtener otros artículos a partir de polímeros termoplásticos, por ejemplo una lámina o película – el medio de salida sería a través de los cabezales de matriz pertinentes.

Dicho material polimérico, que se pone en contacto en el método, se puede suministrar directamente de un reactor en el que el material polimérico se obtiene en una reacción de polimerización. De este modo, dicho material polimérico usado adecuadamente no comprende peletes o gránulos u otro material polimérico aislado, sino que comprende adecuadamente material polimérico fundido procedente de un reactor de polimerización que está acoplado a un aparato para poner en contacto dicho material polimérico con la formulación líquida como se describe.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una formulación líquida para añadir a un material polimérico como se describe en la reivindicación 12, comprendiendo dicha formulación líquida un vehículo, un aditivo (por ejemplo un colorante) y un compuesto activo añadido para incrementar la viscosidad en estado fundido del material polimérico, en la que dicho vehículo es un éster, dicho aditivo es un tinte, y dicho compuesto activo comprende dianhídrido piromelítico. El compuesto activo puede actuar por lo tanto como un estabilizador del proceso y/o como modificador de la viscosidad de un material polimérico tras poner en contacto el compuesto activo y el material polimérico en un aparato de procesamiento en estado fundido.

Dicha formulación líquida puede tener cualquier característica de la formulación líquida del primer aspecto. Preferiblemente comprende un vehículo que puede comprender un polímero de ácido adípico o un derivado de un

polímero de ácido adípico, prefiriéndose especialmente un polímero de éster de adipato.

5 Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de un compuesto activo como se describen en la reivindicación 13, por ejemplo de un anhídrido de ácido multifuncional, en una formulación líquida que también comprende un aditivo y un vehículo, para reducir la caída de presión del cabezal de la matriz cuando la formulación líquida se incorpora en un material polimérico en un aparato de procesamiento en estado fundido.

Según un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un producto como se describe en la reivindicación 15.

El material polimérico, el aditivo y el compuesto activo pueden tener cualquier característica de las descritas anteriormente según el primer aspecto.

10 Refiriéndose a (a) en la reivindicación 15, dicho residuo se puede detectar mediante extracción y análisis posterior del extracto, por ejemplo vía espectrometría de masas o una técnica cromatográfica. Cuando dicho compuesto activo usado en la preparación del producto comprende dianhídrido piromelítico, se puede detectar como se describió ácido libre, por ejemplo tetraácido libre, para confirmar el uso de dianhídrido en la fabricación del producto. Como alternativa, el ácido libre, por ejemplo tetraácido libre, se puede detectar mediante digestión del artículo polimérico final, seguido del análisis.

15 Haciendo referencia a (b) en la reivindicación 15, el vehículo libre, por ejemplo un polímero de ácido adípico o derivado de un polímero de ácido adípico tal como un polímero de éster adípico, se puede detectar mediante una técnica adecuada, por ejemplo extracción del producto seguido de espectrometría de masas o una técnica cromatográfica.

20 Dicho compuesto activo puede mejorar las propiedades de procesamiento del material polimérico de varias maneras. Por ejemplo, el compuesto activo puede actuar combinando químicamente los productos de ruptura provocados por la reacción de transesterificación. Este incremento en el peso molecular (y en la viscosidad en estado fundido) se puede producir a través del desarrollo de especies poliméricas lineales o ramificadas.

Dicho producto del cuarto aspecto es preferiblemente una fibra, especialmente una fibra de poliéster.

25 Dicho producto del cuarto aspecto es preferiblemente un producto de película, lámina o tubería, especialmente un producto polimérico que contiene éster. En una realización, el producto puede comprender una lámina o película de carbonato.

Un artículo puede incorporar un producto del cuarto aspecto. El producto del cuarto aspecto se puede tejer para definir al menos parte del artículo. El artículo puede ser una prenda de vestir.

30 En una realización, un método para producir una fibra comprende introducir un aditivo en un material polimérico como se describió según el primer aspecto, e hilar el material polimérico que incluye el aditivo para producir una fibra, adecuadamente una longitud sustancialmente continua de fibra, por ejemplo de más de 5 m o 10 m.

El método puede incluir el suministro de dicho material polimérico a una extrusora directamente desde un reactor en el que se produce el material polimérico.

En una realización, se proporciona un montaje que comprende:

- 35
- (a) una extrusora para extruir material polimérico;
 - (b) un receptáculo que contiene una formulación líquida como se describe según el primer aspecto;
 - (c) medios de inyección conectados operativamente al receptáculo, para inyectar la formulación líquida extraída del receptáculo al material polimérico en o aguas abajo de la extrusora;
 - (d) medios de mezclamiento para mezclar la formulación líquida y el material polimérico.

40 El montaje puede incluir además un reactor de polimerización para producir dicho material polimérico en una reacción de polimerización, adecuadamente a partir de monómeros, estando dicho reactor conectado operativamente a la extrusora para suministrar material polimérico desde el reactor a la extrusora.

45 El montaje puede comprender además medios de hilado aguas abajo de la extrusora, y medios de inyección para recibir material polimérico que se ha puesto en contacto con dicha formulación líquida e hilar el material polimérico para producir fibra.

Ahora se describirán, a título de ejemplo, realizaciones específicas de la invención, con referencia a la figura 1, que es una representación esquemática de una línea de fibras piloto.

En lo sucesivo se hace referencia a los siguientes materiales:

Anhídrido piromelítico (PMDA) – en forma de polvo obtenido de Lonza CA

Edenol-1215 – un vehículo líquido de polímero de éster de adipato (usado típicamente en aplicaciones plastificantes) obtenido de Emery Oleochemicals.

Cithrol 2DE – un vehículo líquido de polímero de diéster de PEG.

- 5 C93 PET - con $IV \pm 0,02$ dl/g, usado típicamente en aplicaciones de botellas. Este material da fibra con propiedades físicas adecuadas para análisis y comparación entre los efectos de diferentes aditivos. P.f. 247°C y T_g 78°C.

Haciendo referencia a los ejemplos en lo sucesivo, el ejemplo 1 (i) define la preparación de un concentrado que se puede dejar para preparar formulaciones B y C descritas en los ejemplos 1 (ii) y (iii).

Ejemplo 1 – Preparación de formulaciones A a D

- 10 (i) Se mezclaron 4 kg de dianhídrido piromelítico (Lonza CA) bajo cizallamiento elevado con 6 kg de polímero de éster de adipato (Edenol-1215) antes de molerlos usando perlas de 0,8 mm cargadas al 70% hasta que se logró el tamaño requerido de partículas. Para las formulaciones descritas más abajo, por ejemplo para incrementar la duración de las formulaciones y evitar la sedimentación durante el almacenamiento, se requirió un tamaño de partículas de $\sim 10 \mu\text{m}$.

- 15 (ii) Preparación de Formulación B

La Formulación B tuvo 42 g de EDENOL-1215 añadida a 10,5 g de Formulación A y 47,5 g de Solvent Blue 104, seguido del mezclamiento a velocidad elevada hasta homogeneidad. El compuesto activo (PMDA) estaba presente en una cantidad de 4,2% en peso. (Como alternativa a lo mencionado anteriormente, los vehículos usados en las formulaciones A y B pueden ser diferentes).

- 20 (iii) Preparación de la Formulación C

La Formulación C tuvo 43,5 g de EDENOL-1215 añadida a 12,5% de Formulación A y 43 g de Solvent Blue 104, seguido de mezclamiento a velocidad elevada hasta homogeneidad. El compuesto activo (PMDA) estaba presente en una cantidad de 5% en peso.

- (iv) Preparación de la Formulación D

- 25 Se mezclaron 5 kg de dianhídrido piromelítico (Lonza) bajo cizallamiento elevado con 5 kg de un polímero de diéster de PEG (Cithrol 2DE) antes de ser molidos usando perlas de 0,8 mm cargadas al 70% hasta que se logró el tamaño requerido de partículas. Para las formulaciones descritas más abajo, se requirió un tamaño de partículas de $\sim 10 \mu\text{m}$. (Aunque no se describen aquí ejemplos específicos de uso de esta formulación, se puede usar como para las formulaciones B y C).

- 30 **Ejemplo 2 – Métodos generales para la incorporaciones de las formulaciones en PET para la producción de fibras**

- El aparato para uso en los métodos se muestra en la figura 1, que muestra una tolva 1 para alimentar aditivo, en la boca de alimentación, en una extrusora que contiene PET. Como alternativa, el aditivo se puede inyectar en la masa fundida de PET en la posición 2, usando el aparato 4 de inyección. La presión del cabezal de la matriz se puede evaluar en la posición 3. La mezcla se hila vía un cabezal 6 de hilatura.

- En los ejemplos descritos a continuación, las formulaciones líquidas se incorporaron en la fibra de PET usando dos métodos: en la boca de alimentación y vía inyección en estado fundido. En cada caso, se usó una línea de fibra piloto (línea piloto de FET, número de serie C0037) usando un solo tornillo $\varnothing 30$ mm Relación L/D 24:1, con una relación de compresión en la punta de mezclamiento retirable de 2,5:1 a un rendimiento de 3 kg/h usando una hilera de 72 orificios a una relación de estirado de 3:1 con velocidades de rodillos de 300 m/min. (parte inferior) 600 m/min. (parte central) 900 m/min. (parte superior). Esto dio un diámetro final de la fibra de $\sim 20 \mu\text{m}$.

- Las formulaciones líquidas se añadieron a la corriente de la masa fundida (posición 2) usando una bomba de alta presión Netzsch Nemo calibrada usando una unidad controladora CM3000. Las formulaciones se dosificaron a través de un cable trenzado de alta presión en el sistema de inyección, y entonces se mezclaron en la corriente de la masa fundida usando una mezcladora de transferencia por cavidades.

- Las formulaciones líquidas se añadieron a la extrusora en la boca de alimentación (posición 1) en una escala de laboratorio revistiendo manualmente una cantidad fija de peletes poliméricos con la formulación y mezclando para proporcionar peletes uniformemente revestidos. Estos peletes revestidos se añadieron a la tolva en la boca de alimentación. En una escala de producción, el mezclamiento de las formulaciones líquidas con los peletes poliméricos se puede lograr mediante el uso de una premezcladora.

Las propiedades de tracción de la fibra producida se midieron usando un tensiómetro Hounsfield HTE Serie M. Una muestra de hebra de 4 x 72 filamentos (135 mm de longitud) se extendió a 150 cm/min. usando una celda de carga

de 100N.

Ejemplo 3 – Ensayo de formulaciones

Las propiedades de tracción de las formulaciones seleccionadas se ensayaron como se describen en el Ejemplo 2. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1. “EAB” se refiere a extensión en la ruptura.

- 5 Las propiedades de tracción de la fibra se proporcionan en la Tabla 1. (FT significa añadido en la boca de alimentación, MI significa añadido mediante inyección en estado fundido):

Tabla 1

Material ensayado	Fuerza en la ruptura/N	Resistencia a la tracción (cN/dtex)	EAB/%
Sin formulación líquida añadida - PET virgen ensayado	46,4	1,5	45
Formulación que comprende 1% en peso de vehículo	22,9		68
(Edenol 1215) añadido solamente en la boca de alimentación		0,7	
2% en peso de Formulación B añadida en la boca de alimentación.	39,1	1,3	65
3% en peso de Formulación B añadida en la boca de alimentación.	44	1,5	54
2% en peso de Formulación B añadida mediante inyección en estado fundido.	45,9	1,5	58
3% en peso de Formulación B añadida mediante inyección en estado fundido.	46,5	1,6	59

- 10 Los resultados en la Tabla 1 muestran que la adición de vehículo solo provoca una caída significativa en la resistencia a la tracción de la fibra formada, y el alargamiento en la ruptura aumenta sustancialmente. La adición de la formulación B provoca una recuperación en el valor de la resistencia a la tracción, y también una rigidez de la fibra nuevamente a la del polímero virgen. Este efecto positivo se observó cuando el material activo se añadió tanto en la boca de alimentación como también vía inyección en estado fundido.

Ejemplo 4 – Preparación de mezclas madre

- 15 Éstas se prepararon mediante procedimientos estándar que implicaron extraer un tinte seleccionado (Solvent blue 104 y Solvent Red 135) con un PET seleccionado, seguido de la peletización usando una extrusora de doble tornillo Prism TSE 24 con baño de agua y seguido de la peletización con un cortador Prism. Para añadir la mezcla de polímero y tinte a la boca de alimentación de la extrusora, se usó un alimentador de doble tornillo KTRON K-SFS-24. Nivel de carga de tinte: 50%.

- 20 **Ejemplo 5 – Comparación de las propiedades de tracción de la fibra hilada coloreada usando mezclas madre o formulaciones líquidas**

Se dosificaron formulaciones (mezclas madre o formulaciones líquidas) a PET (en la boca de alimentación), y se hiló la fibra. Se evaluaron las propiedades de tracción. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2

Material ensayado (añadido en la boca de alimentación a polímero virgen)	Fuerza en la ruptura/N	EAB/%
PET virgen C93	44,5	44
Mezcla madre de PET que comprende 50% en peso de Solvent Blue 104 añadido a 1% en peso	44,3	48
Mezcla madre de PET que comprende 50% en peso de Solvent Blue 104 añadido a 2% en peso	40,7	46
Mezcla madre de PET que comprende 50% en peso de Solvent Blue 104	38,1	39

Material ensayado (añadido en la boca de alimentación a polímero virgen)	Fuerza en la ruptura/N	EAB/%
añadido a 3% en peso		
Formulación C añadida a 1,075% en peso	44,8	45
Formulación C añadida a 2,15% en peso	43,5	49
Formulación C añadida a 3,25% en peso	41,9	49

A medida que se incrementa la cantidad de mezcla madre añadida, disminuyen los valores de la fuerza en la ruptura. También se observa una disminución del alargamiento en la ruptura. Las muestras de la mezcla madre roja también demuestran las mismas tendencias en comportamiento.

- 5 Los valores de la fuerza en la ruptura del sistema líquido son mayores que la mezcla madre a una carga de tinte equivalente. Los valores del alargamiento en la ruptura también son mayores y permanecen próximos al del material virgen que los de la mezcla madre. Los valores de la fuerza en la ruptura están relacionados con la resistencia de la muestra de hilo. Una caída en el valor de la fuerza en la ruptura equivale a una fibra más débil que se podría romper cuando se aplican las fuerzas que se usan durante el hilado y el procesamiento. Un valor bajo del alargamiento en la ruptura no es deseable ya que el hilo tiende a alargarse durante los procesos de estirado secundarios, y podría romperse si el valor cae demasiado bajo. Un valor elevado del alargamiento en la ruptura equivale normalmente a una fibra que se puede estirar, pero débil, que puede causar problemas durante el procesamiento. Un valor de la fuerza en la ruptura y del alargamiento en la ruptura que es aproximadamente el mismo que el material virgen es una ventaja con respecto a un aditivo que tiene un impacto significativo sobre las propiedades físicas de la fibra.

15 **Ejemplo 6 – Comparación de la presión del cabezal de la matriz de las formulaciones**

Se insertó una sonda Dynisco® PT4624-5M-6/18 en la masa fundida del polímero tras la bomba de la masa fundida, por ejemplo en una de las posiciones 3 (Figura 1), pero antes de la hilera, para obtener los valores de la presión del cabezal de la matriz.

- 20 Se realizó una serie de relaciones de EDENOL-1215 a PMDA usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, y se obtuvieron los siguientes resultados.

Cantidad de EDENOL-1215 (% en peso) en la formulación	Cantidad de PMDA (% en peso) en la formulación	Cambio de presión del cabezal de la matriz (DHP) / bares (comparado frente al virgen)
0 (Virgen)	0	0
2	0	-37
2	0,1	-31
2	0,2	-27
2	0,3	-2
2	0,4	10

- 25 La relación de vehículo (por ejemplo EDENOL) a extendedor de la cadena (PMDA) es importante para optimizar el efecto del extendedor de la cadena. La adición de demasiado poco extendedor de la cadena en relación con el vehículo no contrapesa el efecto del propio vehículo a la hora de reducir el peso molecular del PET. La adición de demasiado extendedor de la cadena provoca una rigidez significativa de la fibra de PET hasta que el procedimiento se vuelve impracticable.

En base a los resultados, se puede concluir que una relación de vehículo:PMDA de entre 1 y 100, más preferiblemente entre 1 y 40, y lo más preferible entre 5 y 7, da como resultado una recuperación en la DHP frente a cuando se añade el vehículo puro al polímero.

- 30 Aunque las formulaciones citadas en este ejemplo no incluyen colorante, los estudios por el Solicitante han mostrado que los tintes afectan al polímero en un grado mucho menor que el efecto del vehículo.

Ejemplo 7 – Intervalos de evaluación

Se ha desarrollado un intervalo practicable de trabajo. La “ventana” de la formulación es relativamente estrecha ya

que el vehículo provoca de forma bastante rápida problemas de procesamiento significativos. La adición de PMDA provoca la recuperación de los parámetros del procesamiento, pero a una cierta velocidad de adición de la formulación, el efecto lubricante del vehículo supera el impacto del PMDA para estabilizar los procesos de extrusión e hilado.

- 5 La tabla a continuación describe el examen (o producción) de la estabilidad del procedimiento usando diferentes relaciones de EDENOL1215:PMDA, en la que: \checkmark = se llevó a cabo de manera exitosa, X = ruptura del filamento, \neq = deslizamiento excesivo del tornillo.

PMDA añadido (%)									
EDENOL añadido (% en peso)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
	1	\checkmark	\checkmark	\checkmark	X	X	X	X	X
	2	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	X	X	X
	3	\neq	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	X	X	X
	4	\neq	\neq	\neq	\neq	\neq	\neq	\neq	\checkmark

Más abajo se discuten otras características relevantes para las realizaciones de la invención.

10 (1) Tamaños de las partículas de PMDA

El PMDA tiene un punto de fusión de 286°C y, en consecuencia, se debe fundir antes de que sea capaz de reaccionar para incrementar la viscosidad en estado fundido del material polimérico. Suponiendo que el anhídrido reacciona tan pronto como se haya fundido, la reducción del tamaño de las partículas aumenta la velocidad a la que el anhídrido se funde en el polímero, incrementando de ese modo la velocidad a la que comienza a reaccionar. El tamaño de partículas puede ser menor que 100 micrómetros, es preferiblemente menor que 50 micrómetros, es más preferiblemente menor que 20 micrómetros, y en la forma más preferida, es menor o igual a 10 micrómetros. Esto da un tiempo de reacción de ~3 minutos. El tamaño reducido de las partículas también proporciona una mayor duración a la formulación líquida, ya que previene la sedimentación de los materiales en partículas.

- 15 El tamaño de partículas puede ser menor que 100 micrómetros, es preferiblemente menor que 50 micrómetros, es más preferiblemente menor que 20 micrómetros, y en la forma más preferida, es menor o igual a 10 micrómetros. Esto da un tiempo de reacción de ~3 minutos. El tamaño reducido de las partículas también proporciona una mayor duración a la formulación líquida, ya que previene la sedimentación de los materiales en partículas.

20 El tamaño de las partículas se evalúa midiendo visualmente el tamaño máximo de partículas de una muestra a través de un análisis por microscopio. Se diluye una pequeña muestra de producto con el vehículo principal de la formulación en un tubo de ensayo. La muestra se evalúa entonces visualmente a un aumento de 200x, y se mide el tamaño máximo de partículas en el portaobjetos. Si el tamaño máximo de partículas medido supera la especificación, entonces continúa el procesamiento hasta que se alcanza la especificación.

(ii) Tiempo de residencia

25 De forma ideal, el tiempo de residencia debería ser tan corto como sea posible, para limitar el tiempo durante el cual el vehículo líquido permanece a la temperatura elevada de la masa fundida del polímero. El tiempo de residencia (τ_R) es el tiempo en el cual la formulación líquida se mantiene a la temperatura de procesamiento del polímero. En el caso de la adición vía la boca de alimentación, se supone que esto ocurre cuando los peletes de polímero (revestidos con la formulación) entran en la extrusora, hasta el punto de salida a través del cabezal de hilado en el que se aplica enfriamiento. En el caso de la inyección en estado fundido, se supone que esto ocurre una vez que se inyecta la formulación líquida en la corriente de polímero hasta el punto de salida a través del cabezal de hilado en el que se aplica el enfriamiento. El tiempo de residencia para la inyección en estado fundido es significativamente más corto que aquél para la adición en la boca de alimentación. El tiempo de residencia debería ser menor que 20 minutos, idealmente menor que 10 minutos, y lo más preferible menor que 5 minutos. Sin embargo, el tiempo de residencia viene dictado típicamente por el montaje y la configuración del equipo.

- 30 que se aplica enfriamiento. En el caso de la inyección en estado fundido, se supone que esto ocurre una vez que se inyecta la formulación líquida en la corriente de polímero hasta el punto de salida a través del cabezal de hilado en el que se aplica el enfriamiento. El tiempo de residencia para la inyección en estado fundido es significativamente más corto que aquél para la adición en la boca de alimentación. El tiempo de residencia debería ser menor que 20 minutos, idealmente menor que 10 minutos, y lo más preferible menor que 5 minutos. Sin embargo, el tiempo de residencia viene dictado típicamente por el montaje y la configuración del equipo.

(iii) Viscosidad de la formulación líquida

La formulación líquida debería tener una viscosidad de 100.000 cP y 1.000 cP, más preferiblemente entre 50.000 cP y 2.000 cP, y lo más preferible entre 5.000 y 30.000 cP, según se mide usando un viscosímetro de Brookfield usando un husillo número 7 a temperatura ambiente a un torque de ~50%. La formulación es adecuadamente tanto bombeable como estable a la sedimentación de cualesquiera materiales en partículas sólidos que puedan estar presentes.

- 40 bombeable como estable a la sedimentación de cualesquiera materiales en partículas sólidos que puedan estar presentes.

(iv) Formación de humos

La volatilidad de los vehículos portadores se evaluó usando un dispositivo de análisis termogravimétrico en el que los sistemas portadores se calentaron y se mantuvieron a una temperatura máxima durante un período de tiempo establecido. Este tiempo de retención se usó para modelar del tiempo de residencia de la formulación líquida en un

- 45 La volatilidad de los vehículos portadores se evaluó usando un dispositivo de análisis termogravimétrico en el que los sistemas portadores se calentaron y se mantuvieron a una temperatura máxima durante un período de tiempo establecido. Este tiempo de retención se usó para modelar del tiempo de residencia de la formulación líquida en un

proceso dado, y dio una indicación en cuanto al nivel de formación de humos que se observaría. Una mayor pérdida de peso corresponde a un mayor nivel de formación esperada de humos. Una pérdida de peso de < 25% cuando se mantiene a 280°C durante 20 minutos es preferida para portadores adecuados para este tipo de aplicación.

(v) Compatibilidad

- 5 Para evaluar la compatibilidad del vehículo en PET, se moldeó una cantidad dada de vehículo en PET (C93) usando una BOY 22M con un molde de placas de dos etapas (perfil de 26 mm), usando los siguientes parámetros:

Temps °C - 285, 280, 275, 275

Velocidad del tornillo – 300 rpm

Contrapresión – 50 BARES

- 10 Presión máxima de inyección – 160 BARES

Las placas resultantes se miden para determinar el % de turbidez en un espectrofotómetro Minolta CM-3700d usando el programa de turbidez mediante spectromatch (ASTM D1003), que implica iluminar mediante destellos la parte delgada de la placa frente a un fondo blanco y negro para obtener una cifra de turbidez en %:

Vehículo añadido a PET	Cantidad de vehículo añadida % en peso	Nivel de turbidez/%
Edenol 1215	1	3,8
Homopolímero hidrogenado de 1-deceno	1	93,5

- 15 Los vehículos compatibles dieron una cifra de turbidez de <50% a un nivel de adición de 1% en peso, y típicamente se pueden añadir a niveles de hasta 3% en peso antes de que se pueda detectar una turbidez de >50%. Los vehículos incompatibles dan típicamente un valor elevado de turbidez en %, incluso a velocidades de adición lentas – como se destaca anteriormente.

Ejemplo 8 – Analizando la fibra hilada

- 20 La fibra hilada se puede analizar para mostrar si se ha obtenido o no en procedimientos y/o usando materiales descritos aquí. Por ejemplo, si se usa PMDA, puede crear puntos de ramificación. Estos puntos de ramificación adicionales, comparados con PET virgen, se pueden detectar usando técnicas tales como GPC-SEC. El uso de PMDA también puede disminuir la cristalinidad en la estructura de la fibra, y por lo tanto dar como resultado una disminución en la tenacidad comparado con el material virgen. También se pueden usar XRD y SAXS para examinar el grado de cristalinidad presente en la fibra. Por lo tanto, se puede determinar el uso de compuestos activos (por ejemplo PMDA) añadidos para incrementar la viscosidad en estado fundido. La extracción y el análisis posterior vía espectrometría de masas o alguna otra técnica cromatográfica para detectar la presencia de especies residuales, por ejemplo el tetraácido libre (subproducto del PMDA tras la reacción con cualquier agua) y/o vehículo libre, también se pueden usar para determinar el uso de estas especies durante el procedimiento de producción.
- 30 El producto de fibra también se podría digerir para buscar las especies de tetraácido que estarían presentes si se usara en la fabricación un estabilizante del procedimiento tal como PMDA.

Además, la incorporación de una especie creadora de ramificaciones, tal como PMDA, puede influir en la uniformidad de la orientación de las fibras. La uniformidad de la orientación de las fibras se puede evaluar analizando el nivel de birrefringencia de las fibras hiladas. La uniformidad de la orientación influye en la resistencia del hilo, y por lo tanto en las propiedades de tracción del hilo en estado no tejido/tricotado, y tiene cierto impacto sobre las propiedades del producto final.

El procedimiento de adición y los requisitos de formulación descritos en esta solicitud se pueden aplicar a cualquier polímero de condensación termoplástico. Sin embargo, muy preferiblemente es adecuado a polímeros de grado de fibra, y tiene uso específico en un procedimiento en el que el polímero se hila directamente desde el reactor. El polímero producido de esta manera tiende a tener una IV baja (-0,65), y la adición de líquido provoca la degradación de la estructura del polímero, lo que hace muy difícil el hilado de la fibra. El procedimiento y la formulación descritos en esta solicitud permiten la recuperación de las características del polímero, y por lo tanto la capacidad de hilado y las propiedades de tracción.

REIVINDICACIONES

1. Un método para introducir un aditivo en un material polimérico, que comprende:
 - seleccionar una formulación líquida que comprende un aditivo, un vehículo y un compuesto activo añadido para incrementar la viscosidad en estado fundido del material polimérico; y
- 5 poner en contacto la formulación líquida con dicho material polimérico en un aparato de procesamiento en estado fundido;
 - en el que dicho material polimérico es un poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de etileno); y
 - en el que dicho compuesto activo se selecciona de anhídrido, epoxi, melamina, oxazolina, oxazolinona, lactama, carbodiimida, poliepóxido, isocianato, poliácil-lactama y fosfonato.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho poliéster tiene una IV en el intervalo de 0,62 a 1 dl/g antes de ponerlo en contacto con dicha formulación líquida.
- 15 3. Un método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que dicho aditivo se selecciona de colorantes, estabilizantes, deslustrantes, agentes antiestáticos, abrillantadores ópticos, auxiliares del procesamiento, aditivos que reflejan la luz, aditivos contra la suciedad, modificadores de la fricción, antioxidantes, insecticidas y aditivos contra la inflamabilidad; en el que dicho aditivo es preferiblemente un tinte.
- 20 4. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha formulación líquida incluye menos de 60% en peso de dicho aditivo, y la cantidad total de aditivos en dicha formulación está en el intervalo de 39 a 60% en peso; y el método comprende introducir menos de 10% en peso de dicho aditivo en dicho material polimérico vía dicha formulación líquida.
- 25 5. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha formulación líquida incluye al menos 20% en peso de vehículo y 60% en peso o menos de vehículo, en el que dicho vehículo se selecciona de polímeros de ácido adípico, derivados de polímeros de ácido adípico, citratos, ésteres de fosfato, ftalatos, sebacatos, azelatos, parafinas cloradas con un nivel de cloración entre 20-70%, aceites epoxidados, y aceites de ricino hidrogenados acetilados.
- 30 6. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la diferencia entre el parámetro de solubilidad total del vehículo y del material polimérico es menor que 10; y/o el valor de HLB de dicho vehículo está entre 1 y 22.
- 35 7. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el vehículo es tal que la turbidez es menor que 50% cuando se mide como se describe en la descripción.
- 40 8. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho material activo es un anhídrido, por ejemplo un anhídrido de ácido polifuncional tal como dianhídrido piromelítico.
- 45 9. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha formulación líquida se dosifica en dicho material polimérico cuando el material polimérico está en un estado fundido, y dicha formulación líquida se inyecta a una presión en el intervalo de 0,5 MPa a 12 MPa en el material polimérico, en el que se proporciona un medio de mezclamiento para facilitar el mezclamiento de la formulación líquida y el material polimérico, en el que, opcionalmente, dicho medio de mezclamiento comprende una mezcladora de transferencia por cavidades.
- 50 10. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que aguas abajo del punto de contacto de la formulación líquida y del material polimérico se proporciona un medio de hilatura para hilar el material polimérico para definir fibras.
11. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende además producir una fibra, en el que el método comprende hilar el material polimérico que incluye el aditivo para producir una fibra de más de 5 m.
12. Una formulación líquida para añadir a un material polimérico, comprendiendo dicha formulación líquida un vehículo, un aditivo y un compuesto activo añadido para incrementar la viscosidad en estado fundido del material polimérico, en la que dicho vehículo es un éster, dicho aditivo es un tinte, y dicho compuesto activo comprende dianhídrido piromelítico.
13. El uso de un compuesto activo que es capaz de incrementar la viscosidad en estado fundido de un material polimérico en una formulación líquida, que también comprende un aditivo y un vehículo, para reducir la caída de presión del cabezal de la matriz cuando la formulación líquida se incorpora en un material polimérico en un aparato de procesamiento en estado fundido.
14. El uso según la reivindicación 13, en el que dicho compuesto activo es un anhídrido de ácido multifuncional, dicho vehículo es un polímero de ácido adípico o un derivado de un polímero de ácido adípico, y dicho aditivo es un tinte.

15. Un producto que comprende un material polimérico que incorpora un aditivo que es un tinte, en el que dicho producto incluye:

(a) un residuo derivado de un compuesto activo añadido para incrementar la viscosidad en estado fundido del material polimérico, en el que dicho residuo deriva de dianhídrido piromelítico; y

5 (b) vehículo libre en el material polimérico, en el que dicho vehículo se usó para suministrar el aditivo al material polimérico durante la fabricación del producto; en el que dicho vehículo es un éster.

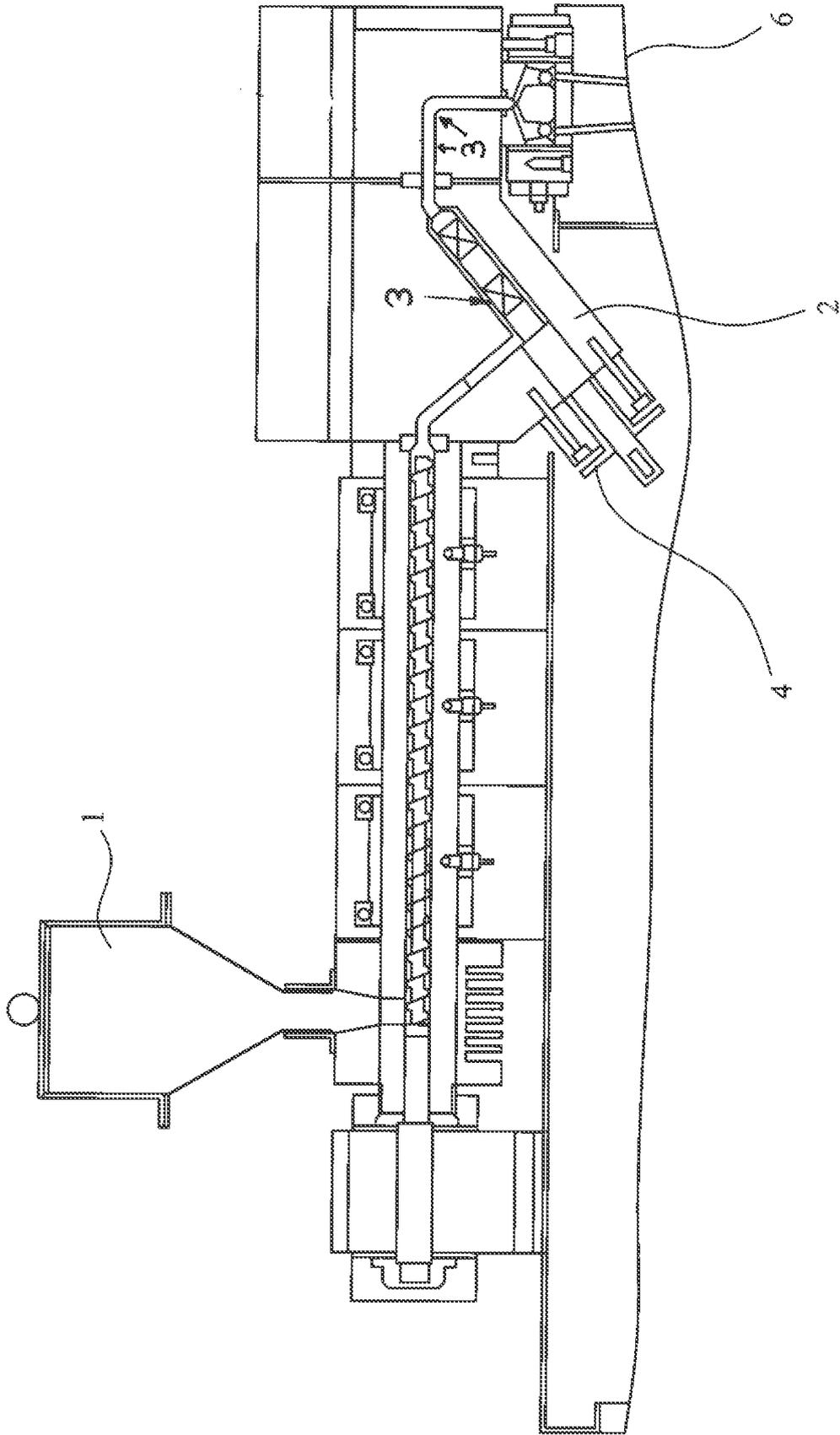


FIG. 1