



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 772**

51 Int. Cl.:

B29D 22/00 (2006.01)	B29D 23/00 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)	C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/18 (2006.01)	C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)	C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04780147 .7**

96 Fecha de presentación : **05.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1663630**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54

Título: **Procedimiento de fabricación de botellas de PET de una sola capa con alta barrera y claridad mejorada.**

30

Prioridad: **26.08.2003 US 498311 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2010

73

Titular/es: **INVISTA Technologies S.à.r.l.**
Talstrasse 80
8001 Zürich, CH

72

Inventor/es: **Mehta, Sanjay;**
Liu, Zhenguo;
Huang, Xiaoyan y
Schiraldi, David, A.

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 335 772 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).

ES 2 335 772 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de botellas de PET de una sola capa con alta barrera y claridad mejorada.

5 Antecedentes de la invención

1) Campo de la invención

10 La invención se refiere a mezclas compatibilizadas de poliamidas en poliésteres, a un procedimiento para formar tales composiciones, y a recipientes preparados a partir de tales composiciones. Específicamente las composiciones tienen menos amarillamiento que las mezclas anteriores. Las mezclas se pueden usar como barreras de gas pasivas, o inactivadores de oxígeno activos con la adición de un catalizador metálico de transición.

15 2) Técnica anterior

Los materiales de plástico han estado reemplazando a los materiales de envase de vidrio y metálicos debido a su menor peso, disminución de rotura comparado con el vidrio, y potencialmente menor coste. Una deficiencia principal con los poliésteres es su permeabilidad al gas relativamente alta. Esto restringe la vida útil de refrescos carbonatados y materiales sensibles al oxígeno tales como cerveza y zumo de frutas.

20 Las botellas de capas múltiples que contienen un polímero de baja permeabilidad al gas como capa interna, con poliésteres como las otras capas, se han comercializadas. Las mezclas de estos polímeros de baja permeabilidad al gas dentro del poliéster no han sido exitosas debido a la turbidez formada por los dominios en el sistema de dos fases. La poliamida preferida es una poliamida parcialmente aromática que contiene grupos meta-xilileno, especialmente poli (m-xilileno adipamida), MXD6.

25 El boletín MXD6 (TR No. 0009-E) de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Tokio Japón, muestra de manera clara que la turbidez de una botella de múltiples capas que contienen una capa de 5% en peso de MXD6 es ~ 1% comparado con 15% para una mezcla del mismo 5% en peso.

30 Sin embargo, el uso de poliamidas parcialmente aromáticas como el polímero de baja permeabilidad al gas proporciona un incremento en el amarillamiento del recipiente resultante.

35 La Patente de Estados Unidos Nº 4.501.781 de Kushida *et al.* desvela un recipiente en forma de botella orientada de manera biaxial moldeada por soplado hueca que comprende una mezcla de resina de polietileno tereftalato (PET) y una resina de poliamida que contiene grupo xilileno. Se describen tanto los recipientes monocapa o de capas múltiples, pero no existe información sobre el color de las botellas.

40 La Patente de Estados Unidos Nº 5.650.469 de Long *et al.* desvela el uso de un poliéster a base de ácido tereftálico mezclado con bajos niveles (0,05 a 2,0% en peso) de una poliamida para reducir el nivel de acetaldehído del recipiente. Estas mezclas producían recipientes menos amarillentos que una mezcla correspondiente hecha de un poliéster a base de un poliéster a base de tereftalato de dimetilo, pero son todavía insatisfactorios para los mayores niveles requeridos para reducir de manera significativa (disminuir) la permeabilidad del gas.

45 Las Patentes de Estados Unidos Números 5,258.233, 5.266.413 y 5.340.884 de Milis *et al.* describen una composición de poliéster que comprende 0,05 a 2,0% en peso de poliamida de bajo peso molecular. A un 0,5% en peso de la mezcla de MXD6 la turbidez de la botella aumentaba de 0,7 a 1,2%. No se proporcionan datos de permeación de gas o de color.

50 La Patente de Estados Unidos Nº 4.837.115 de Igarashi *et al.* desvela una mezcla de poliamidas terminadas en amino con PET para reducir los niveles de acetaldehído. No hay ningún incremento en la turbidez con la adición de adición de 0,5% en peso MXD6, pero a 2% en peso la turbidez aumentó de 1,7 a 2,4%. No se proporcionan datos de permeación de gas o de color.

55 La Patente de Estados Unidos Nº 6.239.233 de Bell *et al.* desvela una mezcla de poliamidas terminadas en ácido con PET que tiene reducida el amarillamiento comparado con las poliamidas terminadas en amino. No se proporcionan datos de permeación de gas.

60 La Patente de Estados Unidos Nº 6.346.307 de A1 Ghatta *et al.* desvela el uso de un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico para reducir el tamaño del dominio dispersado de una mezcla de MXD6 en PET. Los ejemplos no proporcionaron datos de color, pero a un 10% en peso de mezcla del nivel de mezcla de MXD6 la permeabilidad del oxígeno se redujo de 0,53 a 0,12 ml/botella/día/atm y la permeabilidad de dióxido de carbono se redujo de 18,2 a 7,02 ml/botella/día/atm.

65 La Patente de Estados Unidos Nº 6.444.283 de Turner *et al.* desvela que las poliamidas MXD6 de bajo peso molecular tienen menos turbidez que las MXD6 de alto peso molecular cuando se mezclan con PET. Los ejemplos no proporcionaron datos de color, pero a un 2% en peso de MXD6 (Mitsubishi Chemical Company calidad 6007) la

ES 2 335 772 T3

permeabilidad del oxígeno de una película orientada se redujo de 8,1 a 5,7 cc-mil/100 pulgadas (2,5 cm²) -atm-día comparado con 6,1 para la MXD6 de bajo peso molecular.

5 La Patente de Estados Unidos N° 4,957.980 de Koyayashi *et al.* desueta el uso de copolíesteres injertados de anhídrido maleico para hacer compatibles las mezclas de poliéster-MXD6.

10 La Patente de Estados Unidos N° 4.499.262 de Fagerburg *et al.* desueta poliésteres modificados por sulfa que proporcionan una velocidad mejorada de generación de acetaldehído y una relación menor de estiramiento planar crítico. No se describieron las mezclas con poliamidas.

15 La Patente Japonesa N° 2663578 B2 de Katsumasa *et al.* desueta el uso de 0,5 a 10% en moles de copolímeros 5-sulfoisofalto para hacer compatible las mezclas de poliéster-MXD6. No se proporcionaron datos de color.

El uso de un catalizador de metal de transición para promover la inactivación de oxígeno en recipientes de múltiples fases de poliamida, y mezclas con PET, se han descrito en las siguientes patentes, por ejemplo.

20 Las Patentes de Estados Unidos números 5.021.515, 5.639.815 y 5.955.527 de Cochran *et al.* desuelan el uso de una sal de cobalto como el catalizador de metal de transición preferido MXD6 como la poliamida preferida. No existen datos sobre el color o turbidez de las mezclas de poliamida.

25 Las Patentes de Estados Unidos Números 5.281.360 y 5.866.649 de Hong, y la Patente de Estados Unidos N° 6.288.161 de Kim desuelan mezclas de MXD6 con PET y un catalizador de sal de cobalto. No existen datos sobre el color o turbidez de las mezclas de poliamida.

La Patente de Estados Unidos N° 5.623.047 de You *et al.* desueta el uso de una composición de catalizador que contiene un acetato de metal alcalino, preferiblemente 30 ppm acetato de cobalto para enmascarar el amarillamiento en poliésteres polimerizados a partir de ácido tereftálico.

30 La Solicitud de patente de Estados Unidos 2003/0134966 A1 de Kim *et al.* desueta el uso de poliamidas que contienen grupo octoato de cobalto y xileno para uso en el moldeado por soplado de extrusión de capa múltiple para una mejora de la claridad. El moldeado por soplado de extrusión minimiza la orientación del tamaño del dominio de poliamida comparado con los recipientes de moldeado por soplado del estiramiento de inyección. No se proporcionan datos de color.

35 No existe una necesidad de una composición de poliéster de barrera de gas mejorada que puede estar moldeada por soplado del estiramiento de inyección como un recipiente de una sola capa que ha reducido el amarillamiento y turbidez adecuados. Esto se requiere particularmente para los recipientes que requieren una vida útil larga, tales como una cerveza y cualesquiera otros materiales sensibles al oxígeno. Ninguna de estas patentes desueta cómo se puede lograr este equilibrio de propiedades.

40 Sumario de la invención

La presente invención es una mejora sobre las mezclas de poliéster/poliamida conocidas en la técnica ya que estas composiciones tienen amarillamiento reducido.

45 En el sentido más amplio de la presente invención comprende una mezcla compatibilizada de poliéster y una poliamida parcialmente aromatizada con un compatibilizador iónico y una sal de cobalto.

50 El ámbito más amplio de la presente invención también comprende un recipiente que tiene propiedades tanto de barrera de oxígeno activa y pasiva y como barrera de dióxido de carbono en un color y una claridad mejorados que los recipientes conocidos en la técnica.

55 En el sentido más amplio la presente invención también comprende un recipiente en el que el equilibrio de las propiedades de la barrera de gas y color se puede equilibrar de manera independiente.

En el sentido más amplio la presente invención es un procedimiento para mezclar poliéster y poliamidas con un compatibilizador iónico y una sal de cobalto.

60 Breve descripción de los dibujos

El dibujo es para ayudar a los expertos en la técnica en el entendimiento de la invención y no significa que limite el ámbito de la invención de ninguna manera más allá del ámbito de las reivindicaciones.

65 La Figura 1 muestra un gráfico de la velocidad de permeación de oxígeno de los ensayos seleccionados del Ejemplo 3.

La Figura 2 muestra un gráfico de la velocidad de permeación de oxígeno de los ensayos seleccionados del Ejemplo 4.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de la presente invención comprende: poliéster, poliamida parcialmente aromática, compatibilizador iónico, y una sal de cobalto.

En general los poliésteres se pueden preparar mediante uno o dos procedimientos, a saber: (1) el procedimiento de éster (2) el procedimiento de ácido. El procedimiento de éster es cuando un éster dicarboxílico (tal como tereftalato de dimetilo) se hace reaccionar con etilen glicol u otro diol en una reacción de intercambio de éster. Debido a que la reacción es reversible, es en general necesario retirar el alcohol (metanol cuando se emplea el tereftalato de dimetilo) para convertir completamente las materias primas en monómeros. Son bien conocidos ciertos catalizadores para uso en la reacción de intercambio de éster. En el pasado, se secuestraba después la actividad catalítica introduciendo un compuesto de fósforo, por ejemplo ácido polifosfórico, al final de la reacción de intercambio de éster. Principalmente el catalizador de intercambio de éster se secuestraba para evitar que el amarillamiento se produjera en el polímero.

Después el monómero se somete a policondensación y el catalizador empleado en esta reacción es en general compuesto de antimonio, germanio o titanio, o una mezcla de éstos.

En el segundo procedimiento para preparar poliéster, un ácido (tal como ácido tereftálico) se hace reaccionar con un diol (tal como etilen glicol) mediante una reacción de esterificación directa produciendo monómero y agua. Esta reacción es también reversible como el procedimiento éster y de esta manera para conducir la reacción hasta la finalización se debe retirar el agua. La etapa de esterificación directa no requiere un catalizador. Después el monómero se somete a policondensación para formar poliéster justo como en el procedimiento de éster, y el catalizador y condiciones empleadas son en general las mismas que las del procedimiento de éster.

Para la mayoría de las aplicaciones del recipiente este poliéster de fase de mezcla se polimeriza adicionalmente hasta un peso molecular mayor mediante una polimerización en estado sólido.

En resumen, en el procedimiento de éster existen dos etapas, a saber: (1) un intercambio de éster, y (2) policondensación. En el procedimiento de ácido existen también dos etapas, a saber: (1) esterificación directa, y (2) policondensación.

Los poliésteres adecuados se producen a partir de la reacción de un componente diácido o diéster que comprende al menos 65% en mol de ácido tereftálico o dialquiltereftalato C1-C4, preferiblemente al menos 70% en mol, más preferiblemente al menos 75% mol, incluso más preferiblemente, al menos 95% en mol, y un componente diol que comprende al menos 65% en mol de etilen glicol, preferiblemente al menos 70% en mol, más preferiblemente al menos 75% en mol, incluso más preferiblemente al menos 95% en mol. También es preferible que el componente diácido sea ácido tereftálico y el componente diol sea etilen glicol, formando por lo tanto polietilen tereftalato (PET). El porcentaje en moles para todos los totales de componente diácido 100% en mol, y el porcentaje en moles para todos los componentes diol 100% en mol.

Cuando se modifican los componentes poliéster por uno o más componentes diol distintos de etilen glicol, los componentes diol adecuados del poliéster descrito se puede seleccionar entre 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol (2MPDO) 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, y dioles que contienen uno o más átomos de oxígeno en la cadena, por ejemplo, dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol o mezclas de éstos, y similares. En general, estos dioles contienen 2 a 18, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. Se pueden emplear dioles cicloalifáticos en su configuración cis o trans o como mezcla de ambas formas. Los componentes diol modificadores preferidos son 1,4-ciclohexanodimetanol o dietilen glicol, o una mezcla de éstos.

Cuando los componentes poliéster se modifican por uno o más componentes de ácido distintos de ácido tereftálico, los componentes de ácido adecuados (ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos, o aromáticos) del poliéster lineal se puede seleccionar, por ejemplo, entre ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico acid, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanedioico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido bibenzoico, o mezclas de éstos y similares. En la preparación de polímero, a menudo es preferible usar un derivado de ácido funcional del mismo tal como dimetil, dietil, o dipropil éster del ácido dicarboxílico. Los anhídridos o haluros de ácido de estos ácidos se pueden emplear cuando sea práctico. Estos modificadores de ácido en general retrasan la velocidad de cristalización comparada con ácido tereftálico.

También contemplado particularmente por la presente invención es un poliéster modificado preparado haciendo reaccionar al menos 85% en mol de tereftalato de cualquier ácido tereftálico o dimetil-tereftalato con cualquiera de los comonómeros anteriores.

Además del poliéster preparado a partir del ácido tereftálico (o tereftalato de dimetilo) y etilen glicol, o un poliéster modificado como se ha establecido anteriormente, la presente invención también incluye el uso de 100% de un diácido aromático tal como ácido 2,6 naftaleno dicarboxílico o ácido bibenzoico, o sus diésteres, y un poliéster modificado preparado a partir de la reacción de al menos 85% en mol del dicarboxilato de estos diácidos/diésteres aromáticos con cualquiera de los comonómeros anteriores.

ES 2 335 772 T3

Preferiblemente la poliamida usada como el componente de barrera de gas de la mezcla se selecciona entre el grupo de poliamidas parcialmente aromáticas es que el enlace amida contiene al menos un anillo aromático y una especie no aromática. Las poliamidas parcialmente aromáticas incluyen: poli(m-xilileno adipamida); poli(hexametileno isoftalamida); poli(hexametilen adipamida-co-isoftalamida); poli(hexametilen adipamida-co-tereftalamida); poli (hexametilen isofthalamida-co-tereftalamida); o mezclas de dos o más de éstos. La más preferida es poli(m-xilileno adipamida).

El intervalo preferido de poliamida es 1 a 10% en peso de la composición dependiendo de la barrera de gas deseada para el recipiente.

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

Preferiblemente, el núcleo de ácido aromático es ácido sulfoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoisofthálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, y sus ésteres. Lo más preferiblemente, el sulfomonómero es ácido 5-sodio-sulfoisofthálico o ácido 5-cincsulfoisofthálico y lo más preferiblemente sus estrés dialquilo tales como el dimetil éster (SIM) y glicol éster (SIPEG). El intervalo preferido de ácido 5-sodiosulfoisofthálico o 5-cincsulfoisofthálico para reducir la turbidez del recipiente es 0,1 a 2,0% en mol.

Los compuestos de cobalto adecuados para uso con la presente invención 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, (etilen glicolato) de cobalto, y mezclas de dos o más de éstos, entre otros. Como un catalizador de metal de transición para la inactivación de oxígeno activo, se prefiere una sal de ácido graso de cadena larga, siendo los más preferidos octoato o estearato de cobalto. Para el control de color de mezclas de barrera de gas pasiva se puede usar cualquier compuesto de cobalto, siendo preferido con acetato de cobalto.

Se ha encontrado sorprendentemente que el compatibilizador iónico, además de mejorar las propiedades de barrera de gas y mejorar el la turbidez, en combinación con una sal de cobalto reduce de manera significativa el amarillamiento de la resina, preforma y recipiente. El intervalo preferido de Co para las mezclas que contienen 1 a 10% en peso de poliamidas parcialmente aromáticas y 0,1 a 2,0% en mol de un compatibilizador iónico es 0,1 a 500 ppm.

Aunque no se requiera, se pueden usar aditivos en la mezcla de poliéster/poliamida. Los aditivos conocidos convencionales, pero no se limitan a un aditivo de un tinte, pigmento, carga, agente de ramificación, agente de recalentamiento, agente antibloqueante, antioxidante, agente antiestático, biocida, agente de soplado, agente de acoplamiento, retardador de llama, estabilizador de calor, modificador de impacto, estabilizador de luz UV y visible, adyuvante de cristalización, lubricante, plastificante, adyuvante de procesamiento, acetaldehído y otros inactivadores, y agente de desplazamiento, o una mezcla de los mismos.

La mezcla de poliéster, compatibilizador iónico, sal de cobalto y poliamidas parcialmente aromáticas se prepara de manera conveniente mediante la adición de los componentes son la garganta de la máquina de moldeado por inyección que produce una preforma que se puede moldear por soplado en un estiramiento en la forma del recipiente. Si se usa una resina a base de poliéster convencional diseñada para los recipientes de poliéster, después un procedimiento es preparar un lote maestro de un poliéster que contiene el compatibilizador iónico, y opcionalmente un catalizador de metal de transición para la inactivación activa, conjuntamente con poliamida parcialmente aromática usando un alimentador gravimétrico para los tres componentes. De manera alternativa la resina de poliéster se puede polimerizar con el compatibilizador iónico, y opcionalmente un catalizador de metal de transición para la inactivación activa, para formar un copolímero. Este copolímero se puede mezclar en la máquina de moldeado por inyección con el nylon parcialmente aromático. Como alternativa todos los componentes de mezcla se pueden mezclar conjuntamente, o como una mezcla de lotes maestros, y alimentarse como un solo material al extrusor. La sección de mezclado del extrusor debe ser de un diseño para producir una mezcla homogénea. Esto se puede determinar midiendo las propiedades térmicas de la preforma y observando una sola una única temperatura de transición vítrea en contraste con dos temperaturas de transición vítrea de la poliamida parcialmente aromática y poliéster.

Estas etapas de procesamiento funcionan bien para formar botellas de refrescos carbonatados, agua o de cerveza, y recipientes para aplicaciones de llenado en caliente, por ejemplo. La presente invención se puede emplear en cualquiera de los procedimientos conocidos convencionales para producir un recipiente de poliéster.

Procedimientos de ensayo

1. Permeabilidad de Oxígeno y Dióxido de Carbono de películas, pasiva

Flujo de Oxígeno de las muestras de película, a cero por ciento de humedad relativa, a una atmósfera de presión (101,33 kPa), y a 25°C se midió con un Mocon Ox-Tran modelo 2/20 (MOCON Minneapolis, MN). Una mezcla de 98% de nitrógeno con 2% de hidrógeno se usó como el gas vehículo, y 100% de oxígeno se usó como el gas de

ES 2 335 772 T3

ensayo. Antes de ensayo, se acondicionaron los especímenes en nitrógeno dentro de la unidad durante un mínimo de veinticuatro horas para retirar las cantidades pequeñas de oxígeno atmosférico disuelto en la matriz PET. Se continuó el acondicionamiento hasta que se obtuvo una línea base constante cuando el flujo de oxígeno cambió en menos de uno por ciento durante un ciclo de treinta minutos. Posteriormente, se introdujo oxígeno a la celda de ensayo. El ensayo terminó cuando el flujo alcanzó un estado constante donde el flujo de oxígeno cambió en menos de 1% durante un ciclo de ensayo de 30 minutos. El cálculo de la permeabilidad del oxígeno se realizó de acuerdo con un procedimiento de la bibliografía para los coeficientes de permeación para los copolímeros de PET, a partir de la segunda ley de difusión de Fick con condiciones de contorno adecuadas. Los documentos de la bibliografía son:

10 **Sekelik et al.**, *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 1999, Volumen 37, Páginas 847-857. El Segundo documento de la bibliografía es **Qureshi et al.**, *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 2000, Volumen 38, Páginas 1679-1686. El tercer documento de la bibliografía es **Qureshi et al.**, *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 2000 Poliakova, et al., *Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 2001, Volumen 39, Páginas 1889-1899.

15 La permeabilidad de dióxido de carbono de las películas se midió de la misma manera, reemplazando el gas oxígeno con dióxido de carbono y usando en instrumento Mocon Permatran-C 4/40.

20 Todos los valores de permeabilidad de película se reseñaron en unidades de $(\text{cm}^1(\text{STP})\cdot\text{cm})/(\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{día})$.

2. Permeabilidad de Oxígeno de películas, inactivador activo

25 Se usó el mismo procedimiento que para la permeabilidad de oxígeno pasivo anterior con la excepción de que el flujo de oxígeno no se equilibraban necesariamente hasta un estado constante. Después de la introducción del oxígeno en la celda, la reducción en la cantidad de oxígeno se midió a partir de 0 a al menos 350 horas. El tratamiento de los datos generó un Coeficiente de Permeación Aparente (APC), como una función del tiempo con la exposición de oxígeno $(\text{cc}(\text{STP})\cdot\text{cm})/(\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{día})$. Los datos de APC generados no tienen un valor de estado constante en los coeficientes de permeación normales. APC son los datos generados que describen la permeación de oxígeno en un punto fijo en el tiempo, incluso aunque este coeficiente, está cambiando lentamente. Estos cambios son demasiado pequeños para que se detecten durante el tiempo necesario para la medición de su valor en cualquier punto fijado en el tiempo. El cálculo de APC se realizó de acuerdo con un procedimiento de la bibliografía para los coeficientes de permeación para los copolímeros de PET, a partir de la segunda ley de difusión Fick con condiciones de contorno adecuadas, de la misma manera que se ha descrito para la permeabilidad de barrera pasiva.

3. Permeabilidad de Dióxido de carbono de botellas

40 La permeabilidad de dióxido de carbono de botellas se midió usando un Sistema de permeación MOCON Permatran C-200 CO₂. Los ensayos se llevaron a cabo a 22°C. Las botellas se purgaron con nitrógeno y después se presurizaron con CO₂ a una presión de 60 psi (4,01 MPa). Las botellas se dejaron en condiciones ambientales durante 3 días y se midió la presión. Las botellas en las que la presión cayó por debajo de 56 psi (3,75 Mpa) se rechazaron, de otra manera las botellas se volvieron a presurizar hasta 60 psi (4,01 MPa) y se colocaron en la cámara de ensayo, que se había purgado con nitrógeno durante al menos 5 horas. Después de un día, las mediciones de CO₂ en la cámara de ensayo se recogieron durante períodos de tiempo de 30 minutos, durante un período de tiempo de ocho horas. El caudal de nitrógeno al sensor era de 100 cm³/min, y la corriente portadora era 460 cm³/min. Los resultados se reseñan como cm³/botella/día.

4. Viscosidad intrínseca (IV)

50 La viscosidad intrínseca (IV) se determina disolviendo 0,2 gramos de una composición de polímero amorfo en 20 mililitros de ácido dicloroacético a una temperatura de 25°C y usando un viscosímetro Ubbelohde para determinar la viscosidad relativa (RV). RV se convierte en IV usando la ecuación: $IV = [(RV - 1) \times 0,691] + 0,063$.

5. Color

60 La turbidez de la preforma y paredes de la botella se midió con un instrumento Hunter Lab ColorQuest II. Se usó el iluminante D65 con un observador convencional CIE 1964 10°. La turbidez se define como el porcentaje de la CIE Y que difunde transmitancia a la CIE y transmisión total. El color de la preforma y paredes de la botella se midió con el mismo instrumento y se reseña usando la escala de color CIELAB, L* es una medición de la luminosidad, a* es una medición de la rojez (+) o verdor (-) y b* es una medición del amarillamiento (+) o coloración azul (-).

65

ES 2 335 772 T3

6. Dietilen glicol (DEG)

El contenido en DEO (dietilen glicol) del polímero se determina mediante la hidrólisis del polímero con una solución acuosa de hidróxido de amonio en un recipiente de reacción a escala a $220 \pm 5^\circ\text{C}$ durante aproximadamente dos horas. La parte líquida del producto hidrolizado se analiza después mediante cromatografía de gas. El aparato de cromatografía de gas es un detector de FID (HP5890, HP7673A) de Hewlett Packard. El hidróxido de amonio es de 28 a 30% en peso de hidróxido de amonio de Fisher Scientific y es de calidad reactiva.

7. Ácido isoftálico y naftalen dicarboxílico

El porcentaje de ácido isoftálico y naftalen dicarboxílico presente en el polímero amorfo se determinó a 285 nanómetros usando un aparato de cromatografía líquida Hewlett Packard (HPLC) con un detector ultravioleta. Se hidrolizó una muestra de polímero amorfo en ácido sulfúrico diluido (10 ml de ácido en 1 litro de agua desionizada) en una bomba de acero inoxidable a 230°C durante 3 horas. Después de enfriar, una solución acuosa de la bomba se mezcló con tres volúmenes de metanol (calidad HPLC grade) y una solución estándar convencional. La solución mezclada se introdujo en el HPLC para análisis.

8. Contenido en metal

El contenido en metal de las muestras de polímero molidas se midió con un espectrógrafo de emisión Atom Scan 16 ICP. La muestra se disolvió calentando en etanolamina, y con enfriamiento se añadió agua destilada para cristalizar el ácido tereftálico. Se centrifugó la solución, y se analizó el líquido sobrenadante. La comparación de emisiones atómicas de la muestra bajo análisis con las soluciones de concentraciones de ion metálico conocidas se usó para determinar los valores experimentales de metales retenidos en las muestras de polímero. Se usó la concentración de azufre para calcular la concentración de sulfonato de metal en el compatibilizador iónico.

9. Procedimiento de Preforma y de botella

Después de la polimerización en estado sólido, la resina de la presente invención se seca típicamente durante 4-6 horas a $170\text{-}180^\circ\text{C}$, se funde y se extrude en preformas. Cada preforma para una botella de refresco de 0,59 litros, por ejemplo, emplea aproximadamente 24 gramos de la resina. La preforma se calienta después hasta aproximadamente $100\text{-}120^\circ\text{C}$ y se moldea por soplado en una botella de contorno de 0,59 litros a una relación de estiramiento de aproximadamente 12,5. La relación de estiramiento es el estiramiento en la dirección radial que multiplica el estiramiento en la dirección longitudinal (axial). De esta forma si se preforma en una botella, se puede estirar aproximadamente dos veces en longitud y aproximadamente seis veces su diámetro proporcionando una relación de alargamiento de doce (2 x 6). Ya que el tamaño de la botella es fijo, se pueden usar diferentes tamaños de preforma para obtener diferentes relaciones de estiramiento.

10. Microfotografía electrónica de barrido

Se prepararon películas mediante moldeado por compresión calentando a 275°C en una prensa durante 3 minutos sin presión, después la presión se cicló varias veces entre 0 y 300 psi (2068,4 kPa) y después se mantuvo a 300 psi (2068,4 kPa) durante 4 minutos. La película se inactivó en agua de hielo. A estas películas se le hicieron muescas con una cuchilla de afeitar sobre la superficie de la película para facilitar un fallo de fragilidad, se sumergió en nitrógeno líquido durante 15 minutos, se retiró y se fracturó a mano perpendicular a la dirección de mayor grosor. Las superficies de fractura se revistieron con 100 ángstrom de oro y se observaron usando un microscopio electrónico de barrido JEOL 840A.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, y se debe entender que estos ejemplos están para los propósitos de ilustración y no se pretende que limiten el ámbito de la invención.

Ejemplos

Se produjeron diversas resinas de poliéster (PET) que reflejan recetas comerciales típicas. Los comonomeros incluían ácido isoftálico (o su dimetil éster) (IPA) y dietilen glicol (DEG) como retrardantes de cristalización y ácido naftalen dicarboxílico (o su dimetil éster) (NDC) para mejorar la temperatura a la que se puede llenar un recipiente.

ES 2 335 772 T3

Primero se produjo poliéster amorfo con una IV de aproximadamente 0,6, esto después se polimerizó en fase sólida a la resina final IV. Los aditivos usados fueron, acetato de manganeso, acetato de zinc, acetato de cobalto, trióxido de antimonio y ácido poli fosfórico. Los análisis de estas resinas se establecen en la Tabla 1.

5

TABLA 1

10

15

20

25

Identificación de resina	A	B	C	D
Procedimiento	TA	DMT	DMT	DMT
IV,	0,83	0,82	0,84	0,81
IPA, % en peso	2,5	3,1	0	0
NDC, % en peso	0	0	5	5
DEG, % en peso	1,5	0,7	0,6	0,6
Cobalto, ppm	30	40	100	0

30

Se preparó una serie de copoliésteres que contenían diversas cantidades de ácido 5-sulfoisoftálico (SIPA), se usó o bien el éster o el glicolato de SIPA. La polimerización de fase fundida se llevó a cabo en la forma normal, pero la resina amorfa no se polimerizó en estado sólido para la resina S3. En el caso de la resina S1, se usó acetato de zinc en lugar de acetato de manganeso como el catalizador de intercambio de éster. Los análisis de estas resinas se establecen en la Tabla 2.

35

TABLA 2

40

45

50

Identificación de resina	S1	S2	S3
Procedimiento	DMT	DMT	DMT
IV	0,84	0,82	0,56
SIPA, % en moles	0,11	1,3	1,7
Cobalto, ppm	0	0	40

55

Un lote maestro de la sal de cobalto a usar como el catalizador de metal de transición para la inactivación del oxígeno activo se realizó mediante la adición posterior de 2% en peso de octoato de cobalto a un poliéster preparado usando 75 ppm de Zn (como acetato de zinc), 250 ppm de Sb (como trióxido de antimonio), 60 ppm de P (como ácido poli-fosfórico) y 2,5% en peso de IPA. Este material tenía una IV de 0,35-0,40.

60

Salvo que se establezca de otra manera el nylon parcialmente aromático usado en la mezcla era de Tipo 6007 de Mitsubishi Gas Chemical, Tokio Japón. Tipo 6007 tiene un peso molecular medio de número de 25.900 y su viscosidad de fusión a 271°C y 1000 sec⁻¹ es 280 Pa.s.

65

Salvo que se establezca de otra manera las preformas se prepararon en una máquina de moldeado por inyección Arburg usando 24 g de material, y se sopló en una botella de contorno de 0,59 litros sobre una máquina de moldeado por soplado de estiramiento Sidel SBO2. El espesor de pared lateral de la botella es aproximadamente 0,25 mm.

ES 2 335 772 T3

Ejemplo 1

El efecto de la interacción de SIPA con Co sobre el amarillamiento de las preformas y botellas se estudió mediante mezcla de o bien la resina de poliéster D o S1 con el lote master de cobalto y MXD6. El valor de amarillamiento (b*) de las preformas y las paredes laterales de la botella se establecen en la Tabla 3 (valores más bajos o negativos de b* corresponden a menor amarillamiento).

TABLA 3

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Preforma b *	Delta ¹	Botella b *	Delta ²
1	D	0	0	0	11	Control	3,6	Control
2	D	0	5	0	19,3	8,3	7,1	3,5
3	D	100	0	0	0,7	-10,3	1	-2,6
4	D	200	5	0	4,2	-6,8	3,5	-0,1
5	S1	0	0	0,11	16,3	Control	4,6	Control
6	S1	0	5	0,11	17,5	1,2	5,5	0,9
7	S1	100	0	0,11	-0,8	-17,1	1,1	-3,5
8	S1	200	5	0,11	-6,6	-22,9	2	-2,6
¹ Diferencia en b * de la preforma comparada con el control. ² Diferencia en b * de la botella comparada con el control.								

35

Esta tabla muestra que la sal de cobalto, a un nivel de 200 ppm, será más que el desfase del amarillamiento debido a una mezcla con 5% en peso de MXD6, pero de manera más importante, en la presencia de 0,11% en mol de SI PA, existe un efecto sinérgico y la sal de Co es notablemente más eficaz en el desfase del amarillamiento.

40

Ejemplo 2

Se llevó a cabo un ensayo similar usando la resina C como el control y los resultados se establecen en la Tabla 4.

45

TABLA 4

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Preforma b *	Delta ¹
9	C	100	0	0	-0,1	1,2
10	C	200	5	0	3,6	5,7
11	S1	200	5	0,11	-3,5	3,6

50

55

60

65

ES 2 335 772 T3

La turbidez de estas preformas y las paredes laterales de la botella se establecen en la Tabla 5.

TABLA 5

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Turbidez de Preforma %	Turbidez de botella, %
9	C	100	0	0	9,5	1,3
10	C	200	5	0	16,4	13,9
11	S1	200	5	0,11	14,3	8,2

Los resultados de nuevo muestran el efecto sinérgico del compatibilizador iónico sobre la sal de cobalto como medio para reducir el amarillamiento, además el compatibilizador iónico redujo la turbidez de las paredes laterales de la botella que contienen 5% en peso de MXD6.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo otro ensayo en el que la cantidad de MXD6 se varió a un nivel constante de SIPA de 0,11% en mol, y los resultados se establecen en la tabla 6.

TABLA 6

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Preforma b *	Botella, b *
12	C	100	0	0	0,4	0,8
13	S1	100	0	0,11	-1,8	1,1
14	C	200	3	0	1,4	2,4
15	S1	200	3 0,	11	-7,4	1,9
16	C	200	4	0	1,0	2,8
17	S1	200	4	0,11	-7,8	2,0
18	C	200	5	0	3,2	3,2
19	S1	200	5	0,11	-6,1	2,6

A todos los niveles de MXD6 la incorporación de un compatibilizador iónico redujo el amarillamiento.

La permeabilidad de oxígeno de las paredes laterales de la botella se midió y los resultados se representan gráficamente en la Figura 1. Esta muestra que el compatibilizador iónico disminuye la permeabilidad en cada concentración de MXD6. De manera sorprendente existe una relación no lineal de permeabilidad de oxígeno con concentración de MXD6 con valores extremadamente bajos a 5% en peso de MXD6.

Ejemplo 4

Con el fin de definir mejor la permeabilidad de oxígeno en función de una concentración de MXD6 se prepararon una serie de mezclas usando poliéster A como la resina base. La concentración de MXD6 usada fue 1, 2, 3, 4, 4,5 y 5% en peso, conteniendo cada una 100 ppm de octoato de cobalto. La permeabilidad de oxígeno de las paredes laterales de la botella se midió y los resultados se muestran en la Figura 2.

ES 2 335 772 T3

Ésta ilustra que existe una sorprendente reducción en la permeabilidad de oxígeno entre 4,5 y 5% en peso de MXD6.

Ejemplo 5

Se desarrolló otro ensayo en el que el nivel de MXD6 se mantenía constante a 5% en peso y la concentración de SIPA cambiaba, los resultados se establecen en la Tabla 7. En estos ensayos la resina de poliéster base era A y se usó el lote maestro de polímero S2 de SIPA.

TABLA 7

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Preforma b *	Botella, b *
20	A	30	0	0	3,8	1,0
21	A	130	5	0	0,5	4,1
22	A/S2	130	5	0,13	-2,5	3,6
23	A/S2	130	5	0,26	-2,9	3,7
24	A/S2	130	5	0,65	-3,6	3,3
25	S2	100	5	1,3	-9,1	2,8

Estos resultados muestran que el compatibilizador iónico se puede usar como un lote maestro para obtener la reducción sinérgica del amarillamiento con cobalto, así como un copolímero que se usó en los Ejemplos 1-3 anteriores.

Ejemplo 6

En lugar de usar sodio como la sal de SIPA, se preparó un copoliéster usando el éster de zinc divalente usando el procedimiento que se usó para el copolímero S1. Ya que este copoliéster Zn era más Amarillo que S1 no se puede proporcionar comparación de la diferencia relativa entre Na-SIPA y Zn-SIPA. Sin embargo la turbidez de las paredes laterales de la botella fabricada con resina A de PET A como el control, usando 0,11% en mol de SIPA (los ensayos que contienen MXD6 contenían 100 ppm de Co) se comparan en la Tabla 8 a continuación.

TABLA 8

Nº de ensayo	MXD6, % en peso	Tipo de S1PA	Turbidez, %
26	0	none	5,5
27	5	none	14,2
28	5	Na	12,0
29	5	Zn	9,6

Parece que el compatibilizador iónico divalente es más eficaz que el monovalente en la reducción de la turbidez de las paredes laterales de la botella.

Ejemplo 7

Se prepara un MXD6 de bajo peso molecular. Una mezcla de 438 g de ácido adípico, 428,4 g de m-xililendiamina y 500 g de agua desionizada se cargaron en un autoclave de 2 litros en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 15 minutos después se calentó a reflujo durante 30 minutos. Se retiró por destilación el agua y la temperatura se aumentó hasta 275°C durante un período de 60-90 minutos. La mezcla se agitó a 275°C durante 30 minutos antes de la extrusión. Este polímero tenía una viscosidad de 9,5 Pa.s a 1000 sec⁻¹ y 271°C (comparado con 280 Pa.s para el comercial 6007).

ES 2 335 772 T3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 3, usando el MXD6 de bajo peso molecular (LMW) comparado con el comercial 6007. Los resultados se establecen en la Tabla 9.

5

TABLA 9

10

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	Tipo de MXD6	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Preforma b*	Botella b*
32	C	200	6007	3	0	2,0	2,5
33	C	200	LMW	3	0	3,4	2,1
34	C	200	6007	5	0	4,2	3,5
35	C	200	LMW	5	0	1,1	3,6
36	S1	200	6007	5	0,11	-6,1	2,6
37	S1	200	LMW	5	0,11	-6,6	2,0

15

20

25

Ésta ilustra que el color es mejor (menos amarillo) con el MXD6 de bajo peso molecular que 6007.

30

La turbidez de estos se midió también y los resultados se establecen en la Tabla 10 a continuación.

TABLA 10

35

Nº de ensayo	Resina	Co, ppm	Tipo de MXD6	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Turbidez de la Preforma, %	Turbidez de la Botella, %
32	C	200	6007	3	0	50,3	10,9
33	C	200	LMW	3	0	48,3	7,7
34	C	200	6007	5	0	50,1	14,0
35	C	200	LMW	5	0	49,9	11,8
36	S1	200	6007	5	0,11	49,3	11,1
37	S1	200	LMW	5	0,11	45,4	7,4

40

45

50

55

El uso de MXD6 de menor peso molecular junto con SIPA reduce de manera notable la turbidez de las paredes laterales de la botella.

60

65

ES 2 335 772 T3

Ejemplo 7

Con el fin de determinar el efecto del compatibilizador iónico en el tamaño del dominio MXD6, se prepararon una serie de películas y se fracturaron. Se usó la resina B de PET conjuntamente con las mezclas con el copoliéster S3 SIPA y 6007 MXD6. Se midió el tamaño del dominio y los resultados se establecen en la Tabla 11.

TABLA 11

MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Tamaño de dominio, μm
10	0	0,8 - 1,5
20	0	2,2 - 4,5
20	1,35	0,2 - 0,5
10	0,03	0,5 - 1,5
10	0,08	0,5 - 1,5
10	0,16	0,2 - 0,5

Esta muestra que a un nivel bajo de SIPA, menos de 0,2% en mol, el tamaño del dominio de una mezcla que contiene 10% en peso de MXD6 se reduce hasta menos de 0,5 μm .

Ejemplo 8

Se produjeron una serie de botellas usando C como la resina de base de PET, el copoliéster S3 SIPA y 6007 MXD6. Se midió la permeabilidad de oxígeno pasiva, a 0% de humedad relativa, de las paredes laterales de la botella y los resultados se establecen en la Tabla 12.

TABLA 12

Ensayo N°	MXD6, % en peso	SIPA, % en mol	Permeabilidad de O_2 (cc(STP).cm)/(m ² .atm.día)
38	0	0	0,180
39	2,5	0	0,181
40	2,5	0,3	0,164
41	5	0	0,138
42	5	0,3	0,131
43	5	0,6	0,145
44	10	0	0,079
45	10	0,3	0,054
46	10	0,6	0,051

Esto muestra que el compatibilizador iónico mejora la barrera de gas oxígeno a un nivel de MXD6 dado, posiblemente debido a la reducción del tamaño del dominio, que incrementa el número de dominios, como se muestra en el Ejemplo 7.

ES 2 335 772 T3

Ejemplo 9

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7 se produjo una poliamida en la que 12% del ácido adípico se reemplazó con ácido isoftálico. La viscosidad de la fusión de esta poliamida a 171°C y 1000 sec⁻¹ era 237 Pa.s. Esta poliamida se mezcló a un nivel de 5% en peso con resina C de PET y compatibilizador iónico S3 proporcionando un nivel de SIPA de 0,6% en mol en la mezcla. Se prepararon botellas a partir de esta mezcla y se mide de velocidad de permeación de oxígeno a 0,155 (cm³(STP).cm)/(m².atm.día). Esto se puede comparar con una velocidad de permeación de oxígeno más baja de 0,145 medida sobre el ensayo 43 logrado con 5% en peso de MXD6.

10 Ejemplo 10

La velocidad de transmisión de dióxido de carbono de botellas de 0,5 litros preparadas a partir de la resina A de PET se midieron para que fueran 8,6 cm³/botella/día. La adición de 5% en peso de MXD6 disminuyó esta velocidad hasta 4.5 cc/botella/día.

15 Ejemplo 11

20 Los lotes maestros que usan estearato de cobalto y naftenato de cobalto en lugar de octoato de cobalto se prepararon usando el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el octoato de cobalto. Usando la resina D de base de PET, las botellas se prepararon usando diferentes cantidades de MXD6 y diferentes concentraciones de octoato de cobalto, estearato de cobalto y naftenato de cobalto. Se midió la permeabilidad de oxígeno de la pared de la botella y el valor después de 100 horas (en ese momento la velocidad está en equilibrio, véase la Figura 1) se establece en la Tabla 13.

25 TABLA 13

Nº de ensayo	de MXD6, % en peso	Sal de cobalto	de Co, ppm	Permeabilidad de oxígeno @ 100 horas, (cm ³ (STP).cm)/(m ² .atm.día)
30 47	0	-	-	0,150
35 48	1,75	Octoato	200	0,098
40 49	1,75	Octoato	400	0,120
50 50	1,75	Estearato	100	0,098
55 51	1,75	Estearato	200	0,122
60 52	3,0	Octoato	400	0,120
65 53	3,0	Octoato	60	0,048
70 54	5,0	Octoato	100	0,005
75 55	5,0	Estearato	30	0,005
80 56	5,0	Estearato	50	< 0,005
85 57	5,0	Naftenato	50	< 0,005

55 Un exceso del catalizador de metal de transición puede de hecho actuar como un antioxidante e incrementar la permeabilidad del oxígeno, ensayos comparados 48 y 49, ensayos 52 y 53.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición para recipientes que comprende: poliéster, poliamida parcialmente aromática, compatibilizador iónico, y una sal de cobalto.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha poliamida parcialmente aromática está presente en un intervalo entre 1 y 10% en peso de dicha composición.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho compatibilizador iónico está presente en un intervalo entre 0,1 y 2,0% en mol de dicha composición.
4. La composición de la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que dicha sal de cobalto está presente en un intervalo entre 20 y 500 ppm de dicha composición.
- 15 5. La composición de una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha poliamida parcialmente aromática contiene meta-xilileno.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que dicha poliamida de metaxilileno es adipamida de meta-xilileno.
- 20 7. La composición de una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha poliamida parcialmente aromática se selecciona entre el grupo de poli(hexametilen isoftalamida), poli(hexametilen adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametilen adipamida-co-tereftalamida), poli(hexametilen isoftalamida-co-tereftalamida), y las mezclas de dos o más de éstas.
- 25 8. La composición de una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicha sal de cobalto se selecciona entre la clase de 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, (etilen glicolato) de cobalto, y las mezclas de dos o más de éstos.
- 30 9. La composición de una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho compatibilizador iónico es un copoliéster que contiene una sal de sulfonato de metal.
10. La composición de la reivindicación 9, en la que el ion de metal de dicha sal de sulfonato de metal Na⁺, Li⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Ca⁺⁺ y similares.
- 35 11. La composición de la reivindicación 10, en la que dicho grupo de sal sulfonato está unido a un núcleo de ácido aromático o el éster equivalente seleccionado entre el grupo de núcleo de benceno, naftaleno, difenilo, oxidifenilo, sulfonildifenilo, y metilendifenilo.
- 40 12. La composición de la reivindicación 11, en la que dicho núcleo de ácido aromático o el éster equivalente es ácido sulfoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido 4-sulfonaftalen-2,7-dicarboxílico, o sus ésteres.
13. La composición de la reivindicación 12, en la que dicho compatibilizador iónico es ácido 5-sodiosulfoisoftálico o ácido 5-zincsulfoisoftálico, o sus diaquil ésteres tales como dimetil éster (SIM) y glicol éster (SIPEG).
- 45 14. Una preforma que comprende una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Un recipiente que comprende una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 50 16. El recipiente de acuerdo con la reivindicación 15 que tiene una velocidad de permeación de oxígeno de < 0,01 cc(STP)-cm/m²-atm-día después de 100 horas en oxígeno.
17. El recipiente de la reivindicación 15 ó 16 que tiene una pared b* de menos de 2,5.
- 55 18. El recipiente de acuerdo con la reivindicación 15, 16 ó 17 que tiene una velocidad de transmisión de dióxido de carbono de menos de 7 cc/botella/día, en base a en una botella de 0,59 litros.
- 60
- 65

Fig. 1

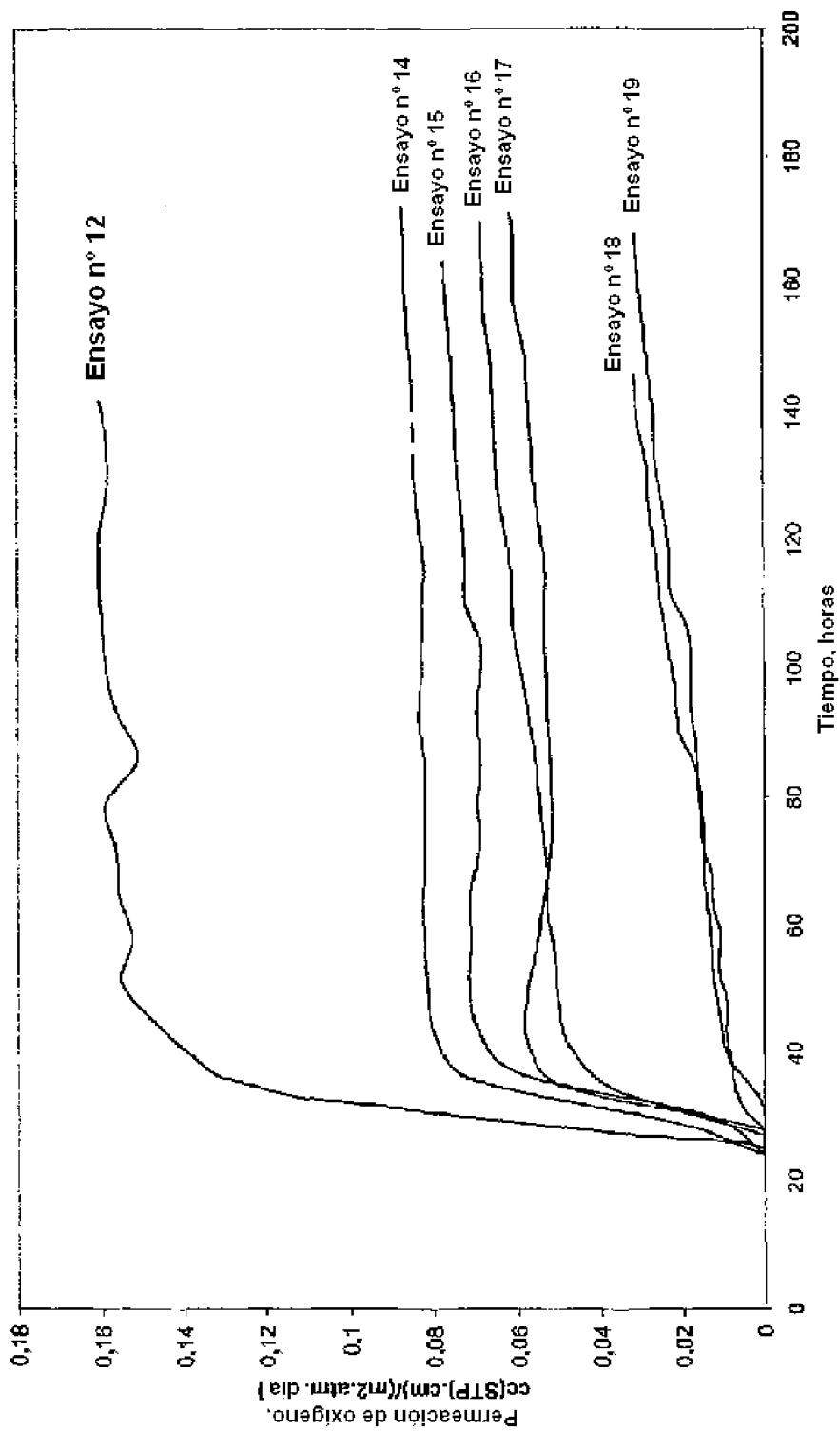


Fig. 2

