

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 992**

51 Int. Cl.:

B29B 9/12 (2006.01)

B29B 13/02 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05774043 .3**

96 Fecha de presentación: **17.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1750916**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Gránulos compartimentados de resina**

30 Prioridad:
18.05.2004 US 572225 P
30.08.2004 US 605658 P
25.09.2004 US 613097 P
24.01.2005 US 646329 P
05.05.2005 US 677829 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.08.2012

73 Titular/es:
M & G POLIMERI ITALIA S.P.A.
VIA MORELENSE, KM 10
03010 PATRICA (FR), IT

72 Inventor/es:
FERRARI, Gianluca;
SISSON, Edwin y
KNUDSEN, Ricardo

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 385 992 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

Gránulos compartimentados de resina

5 Esta solicitud de patente reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente provisional estadounidense no. de serie 60/572.225, presentada el 18 de mayo de 2004; de la solicitud de patente provisional estadounidense no. de serie 60/605.658, presentada el 30 de agosto de 2004; de la solicitud de patente provisional estadounidense no. de serie 60/613.097, presentada el 25 de septiembre de 2004; de la solicitud de patente provisional estadounidense no. de serie 60/646.329, presentada el 24 de enero de 2005; y de la solicitud de patente provisional estadounidense no. de serie 60/677.829, presentada el 5 de mayo de 2005.

Campo de la invención

15 Esta invención se refiere a gránulos de resina que están compuestos por al menos dos zonas compartimentadas.

Antecedentes de la invención

Muchos artículos industriales están compuestos por múltiples componentes para mejorar sus propiedades desde el punto de vista económico. Los artículos de múltiples componentes producidos con materiales termoplásticos y termomoldeados se fabrican, en general, con un extrusor de mezclado en fundido final, que combina homogéneamente los diversos componentes y forma un artículo tal como una lámina, una película, una fibra, una botella o una parte moldeada por inyección, frecuentemente denominada preforma. A menudo, el artículo, particularmente la preforma, se procesa posteriormente para producir otro artículo tal como una botella, una bandeja, un tarro o una bolsa.

25 Dado que las demandas de los envases son cada vez más complejas, se necesitan múltiples componentes para aumentar las propiedades funcionales del envase. Una de las propiedades más importantes es la barrera al vapor o a compuestos específicos tales como el oxígeno. Los materiales de barrera para el oxígeno son costosos y, por lo tanto, es conveniente minimizar su costo en el envase final.

30 Se pueden lograr menores índices de transmisión de oxígeno a través de técnicas de barrera activa o pasiva. Las técnicas de barrera pasiva reducen el índice de transmisión del vapor o líquido en el envase. Por el contrario, las técnicas de barrera activa incorporan un o más materiales en la pared del envase que reaccionan con el vapor o el líquido en cuestión y, de este modo, impide su paso a través de la pared del envase.

35 Los envases actuales integran el material de barrera pasiva en una capa separada en la pared del envase. Esto se logra utilizando un extrusor para fundir un componente principal y formar el artículo, mientras que un segundo extrusor funde el material de barrera e inyecta el material de barrera en una capa separada del artículo que forma la pared del recipiente. La patente de invención estadounidense 4.501.781, por ejemplo, describe una mejora de las propiedades de barrera pasiva al incorporar una capa de poliamida y una capa de poliéster para producir un envase de múltiples capas. La patente de invención estadounidense 4.501.781 también enseña que la poliamida puede mezclarse homogéneamente con el poliéster en la pared del envase, en vez de colocar la poliamida en una capa separada.

45 Tal como contempla la patente de invención estadounidense 5.340.884, la poliamida puede mezclarse con el poliéster durante las últimas etapas de la fabricación del poliéster. Por ejemplo, la poliamida puede mezclarse con el poliéster fundido al retirarlo del reactor de policondensación para crear una mezcla homogénea en un único gránulo. Tal como se observa en la patente de invención estadounidense 5.340.884, la mezcla con el poliéster fundido al retirarlo del reactor de policondensación no es conveniente si la mezcla de poliéster/poliamida se someterá luego a un procesamiento térmico, tal como una polimerización en estado sólido, dado que puede desarrollarse un color y/u opacidad indeseados durante un tiempo prolongado a temperaturas elevadas. Por lo tanto, un objeto de la invención es permitir que el gránulo que contiene poliéster y poliamida sea cristalizado y/o polimerizado en fase sólida sin un impacto perjudicial en las propiedades de ambos materiales.

55 La técnica de barrera activa, tal como se describe en la patente de invención estadounidense 5.021.515, implica la reacción de un componente en la pared de un envase con oxígeno. Dicha reacción se conoce como "depuración de oxígeno". Las patentes de invención estadounidenses 5.021.515, 5.049.624 y 5.639.815 divulgan materiales para envases y procesos que utilizan composiciones poliméricas capaces de depurar oxígeno; dichas composiciones incluyen un componente polimérico orgánico oxidable, preferentemente una poliamida (con mayor preferencia m-xililenadipamida, comúnmente denominada MXD6) y un promotor de la oxidación de metales (tal como un compuesto de cobalto).

65 La patente de invención estadounidense 5.529.833 describe una composición que comprende un depurador de oxígeno de hidrocarburo etilénicamente insaturado, catalizado por un promotor tal como un catalizador de metal de transición y un ión de carga contraria de cloruro, acetato, estearato, palmitato, 2-etilhexanoato, neodecanoato o naftenato. Las sales de metales preferidas se seleccionan entre 2-etilhexanoato de cobalto (II) y neodecanoato de

cobalto (II).

Las patentes de invención estadounidenses números 6.406.766, 6.558.762, 6.346.308, 6.365.247 y 6.083.585 enseñan la funcionalización del componente oxidable, tal como un oligómero de polibutadieno, y su reacción en la cadena de la matriz polimérica principal, tal como tereftalato de polietileno (PET). Dicha composición puede incorporarse a la pared del envase como capa separada de la pared del envase o comprender toda la pared.

Los depuradores de metales elementales o reducidos constituyen otras técnicas de barrera activa. Estos metales, habitualmente en presencia de un promotor tal como cloruro de sodio, no son reactivos con oxígeno hasta tanto no sean expuestos a la humedad, la cual provoca la reacción. La ventaja del depurador de metales es que el gránulo que contiene un depurador a base de metal no reaccionará con el oxígeno a menos que se lo coloque en contacto con la humedad, un componente que es externo al gránulo. El uso de un agente externo a la composición del gránulo para iniciar la reacción lo convierte en un sistema activable. Ello presenta un marcado contraste con los sistemas orgánicos que se han descrito anteriormente, que son activos cuando se combinan los ingredientes para producir el envase o el gránulo. Se observa que existen algunos compuestos reactivos con oxígeno que poseen tanto una reactividad inherente con el oxígeno, como también una reactividad promovible y/o activable.

La técnica tradicional para producir un artículo de múltiples componentes con un material de barrera pasiva introduce los componentes individuales en el cuello de un único extrusor de mezclado en fundido final para lograr una mezcla homogénea. A menudo, los componentes son incompatibles, lo cual significa que forman al menos dos fases, y forman dispersiones de los componentes secundarios en el componente principal. Cuando los componentes son solubles y, por lo tanto, compatibles entre sí, los componentes secundarios se absorben en un componente principal, creando así una única fase. En ocasiones, los componentes interactúan o interaccionan entre sí, como es el caso de artículos termomoldeados.

La patente de invención estadounidense 5.627.218 caracteriza las reacciones interactivas/interreactivas como aquellas reacciones en las que, tras el mezclado en fundido, se inician las interreacciones de los materiales contenidos. Las reacciones interactivas/interreactivas también son caracterizadas por la patente de invención estadounidense 5.627.218 como reacciones en las cuales "los tiempos de reacción de los reactantes contenidos en el gránulo son generalmente prolongados, en comparación con el tiempo requerido para el proceso de moldeo o extrusión. El aumento resultante del tamaño molecular y la complejidad del enlace mejora las propiedades físicas y, en gran parte, se produce después de que se da al material la forma final. El curado posterior al moldeo puede producirse lentamente o se puede efectuar un curado en horno en cualquier momento".

La técnica tradicional de alimentación de los componentes en el cuello de la etapa de extrusión por mezclado en fundido final es muy costosa. Cada componente debe agregarse con precisión en cada extrusor. Esto crea múltiples sistemas de manipulación y alimentación para cada extrusor. Por lo tanto, es conveniente proporcionar un único caudal de alimentación al extrusor, con un único caudal de alimentación que contenga las cantidades apropiadamente dosificadas de los diversos componentes dentro de cada gránulo.

Una solución al problema de dosificación consiste en precombinar los componentes con un extrusor mucho más económico y abastecer el material precombinado a los numerosos extrusores de mezclado en fundido finales que fabrican el artículo. Si bien la precombinación logra algunas economías de escala, añade etapas de procesamiento adicionales.

Otra técnica precombina y concentra los componentes secundarios del artículo en un lote maestro o concentrado de gránulos de alimentación, donde los componentes secundarios del artículo están presentes en niveles mucho mayores que los del artículo final. De hecho, el componente secundario del artículo terminado puede estar, en realidad, presente en el lote maestro en un nivel mayor que el componente principal del artículo terminado. Luego, se mezcla físicamente el concentrado con gránulos compuestos esencialmente por el componente principal. La mezcla física se lleva a cabo en relaciones que crean la relación de componentes deseada en el artículo terminado. La mezcla física puede agregarse, luego, al extrusor de mezclado en fundido final como una única alimentación. Alternativamente, el concentrado y el componente principal pueden agregarse al extrusor de mezclado en fundido final como dos alimentaciones. Esto reduce el número de caudales de alimentación y el error de dosificación cuando las cantidades del componente o componentes secundarios son muy pequeñas en el artículo final.

El enfoque de lote maestro implica más de una alimentación en el extrusor de mezclado en fundido final. Asimismo, la precombinación fracasa cuando el gránulo precombinado requiere un procesamiento adicional antes de la etapa de mezclado en fundido final. A menudo, el procesamiento posterior, tal como la exposición al calor, genera y libera compuestos de un componente que degradan las propiedades de otro componente. Estos compuestos pueden clasificarse como subproductos del procesamiento térmico.

Un subproducto del procesamiento térmico es un compuesto contenido en el componente y liberado durante el procesamiento térmico, producido durante el procesamiento térmico, o ambos. La liberación de un subproducto del procesamiento térmico significa que el compuesto (subproducto) es liberado o extraído del componente durante el procesamiento térmico.

Una vez liberado del primer componente, el subproducto entra en contacto y reacciona con el segundo componente o un subproducto del segundo componente para crear un atributo negativo, tal como un cambio de color no deseado, olor o gas. Los subproductos del procesamiento térmico no se limitan a la reacción de productos, sino que pueden ser monómeros sin reaccionar, oligómeros de bajo peso molecular, estabilizadores de descomposición, catalizadores u otros aditivos que se liberan durante el procesamiento térmico.

Las mezclas de poliéster-poliamida son representativas de dichos sistemas. Tanto los poliésteres como las poliamidas son extremadamente hidrofóbicos. La presencia de humedad en la fase líquida hidroliza la cadena polimérica, reduce el peso molecular y compromete la resistencia del polímero. Por lo tanto, ambos deben secarse antes del mezclado en fundido final inmediatamente antes de moldear el artículo. Cuando se almacenan bajo condiciones estándares, tales como aquellas típicamente experimentadas en un depósito (por ejemplo, 50% de H.R., > 25 °C, Aire), el poliéster y la poliamida pueden absorber la humedad en niveles que son considerablemente superiores a los límites comercialmente aceptables (>1.000 ppm). La práctica industrial consiste en secar los compuestos a menos de 50 ppm de humedad. Después de la precombinación, los gránulos de poliéster-poliamida se cristalizan y luego se transportan al extrusor de mezclado en fundido final. Los gránulos de poliéster-poliamida deben secarse inmediatamente antes de la adición al extrusor de mezclado en fundido. Esta operación de secado eliminará, típicamente, al menos 50% de la humedad contenida en el compuesto antes de la etapa de secado térmico. El secado del poliéster en presencia de una poliamida crea un material altamente coloreado. La decoloración del artículo final se produce cuando los gránulos de poliéster y poliamida homogéneamente mezclados se secan y luego se extruden para formar el artículo final, así como también cuando los gránulos de poliéster separados se secan en presencia de gránulos de poliamida y luego se extruden para formar el artículo final.

El secado bajo nitrógeno no alivia el problema, porque los subproductos generados de los componentes durante el secado con nitrógeno son los mismos subproductos generados durante el secado en aire caliente. Se cree que, durante el procesamiento térmico, el poliéster genera subproductos, tales como acetaldehído, que son removidos durante el proceso de secado. La publicación de Brandi and Schraldi (*Polymer Preprints* 2004 45 (1), 992) indica que el color amarillo formado con el secado se crea por reacción del acetaldehído generado del poliéster con los grupos terminales amino de la poliamida.

El cambio de color del sistema poliéster-poliamida se acentúa en aplicaciones industriales donde la secadora contiene un lecho regenerativo que elimina el agua del aire y hace recircular el aire libre de agua que contiene acetaldehído y otros materiales. Si bien se elimina la humedad del aire que se somete a recirculación, el acetaldehído y otros materiales permanecen y se someten a recirculación con el aire libre de agua, lo cual intensifica el problema. El uso de un lote maestro tiene poco o ningún impacto en el problema. Se cree que las partículas de poliamida finamente dispersas poseen una gran superficie con la cual reaccionan con los subproductos generados durante el proceso de secado. Tampoco resulta del todo claro si el color proviene de más de una reacción, tal como una con acetaldehído seguida de una reacción posterior con oxígeno.

La polimerización en fase sólida aumenta eficazmente el peso molecular, medido por la viscosidad intrínseca tanto de los poliésteres como de las poliamidas. En el proceso de polimerización en fase sólida, los gránulos se exponen a temperaturas inferiores a la temperatura en la cual el gránulo se torna líquido. Esta exposición a temperaturas se produce en presencia de una fuerza impulsora tal como un gas inerte o vacío. Los subproductos de la reacción de polimerización se eliminan del gránulo, forzando así un aumento del equilibrio en el peso molecular del polímero. Dado que tanto el poliéster como la poliamida se hacen gránulos durante la fabricación, la patente de invención estadounidense 5.340.884 recomienda combinarlos en el punto donde uno u otro gránulo se cortan durante su fabricación original. La combinación del poliéster y la poliamida cuando uno u otro se cortan en gránulos elimina una etapa posterior de extrusión y corte. Sin embargo, la combinación del poliéster y la poliamida en la primera etapa de corte requiere que el gránulo de múltiples componentes de poliéster-poliamida posterior se someta y sobreviva a las etapas de procesamiento térmico conocidas como las etapas de cristalización, polimerización en fase sólida y secado. Estas etapas de procesamiento térmico pueden producirse a una temperatura que oscila entre 40 °C y una temperatura levemente inferior a la temperatura en la cual el gránulo se torna líquido, tal como 1 °C, o más típicamente por motivos comerciales 5 °C, inferior a la temperatura en la cual el gránulo se torna líquido.

Si bien la patente de invención estadounidense 5.340.884 recomienda combinar el poliéster y la poliamida en la primera etapa de corte, destaca, y los ejemplos que aparecen más adelante lo demuestran, que las combinaciones homogéneamente dispersas de poliamida y poliéster en lotes maestros, concentrados y precombinaciones no se pueden exponer a las condiciones de la polimerización en fase sólida sin destruir el peso molecular de la poliamida y producir cambios de color significativos. La patente de invención estadounidense 5.340.884 lo minimiza utilizando un concentrado de poliamida precombinado que se mezclará con el poliéster. Si bien un concentrado precombinado puede reducir algunos de los efectos del procesamiento térmico posterior, no es muy eficaz. El concentrado de poliamida-poliéster padece el mismo problema que los gránulos de poliéster y poliamida separados secados en forma conjunta.

En un proceso de cristalización, el material en el gránulo cambia de ser substancialmente amorfo a ser cristalino. Los gránulos de polímero son habitualmente amorfos, pero se cristalizan cuando se someten a calor y tiempo. La

5 cristalinidad se expresa, a menudo, como porcentaje de cristalinidad y, frecuentemente, se interpola dividiendo la diferencia entre la densidad del material y la densidad amorfa del material por la diferencia entre el 100% de densidad cristalina y la densidad amorfa (0 % de cristalinidad). Para el tereftalato de polietileno o el copolímero de tereftalato de polietileno, la densidad amorfa es de 1,335 g/cm³, la densidad cristalina es de 1,455 g/cm³ y la expresión de ello para un ejemplo dado es:

(Ds-1,335) / (1,455-1,335), donde Ds es la densidad de la muestra en g/cm³.

10 Los niveles de cristalinidad también pueden determinarse por calorimetría de exploración diferencial (DSC o D.S.C.), que relaciona la cantidad de calor requerida para fundir el material con la cantidad de calor requerida para fundir una muestra con 100% de cristalinidad.

15 La precombinación de componentes reactivos con oxígeno en un gránulo sufre las mismas limitaciones que la mezcla poliéster-poliamida. La precombinación de gránulos reactivos con oxígeno es particularmente costosa, porque los gránulos precombinados son reactivos con el oxígeno y deben ser almacenados y transportados en ausencia de oxígeno. Por lo tanto, los gránulos reactivos con oxígeno se envasan en ausencia de oxígeno bajo nitrógeno en bolsas de lámina metálica selladas.

20 Adicionalmente, el gránulo reactivo con oxígeno precombinado no funciona para tratamientos térmicos posteriores, tales como el secado. Un precompuesto de un poliéster y un material reactivo con oxígeno debe secarse antes del mezclado en fundido final. Por lo tanto, los gránulos deben ser capaces de tolerar el proceso de secado. El secado con aire caliente disminuye significativamente la capacidad del material reactivo con oxígeno para consumir oxígeno.

25 La patente de invención estadounidense 6.406.766 describe que los procesos posteriores a la polimerización tales como el secado, la desvolatilización, la cristalización y la polimerización en estado sólido, disminuyen la capacidad depuradora de oxígeno, y que se puede reducir la pérdida de actividad depuradora de oxígeno efectuando dichas operaciones en ausencia estricta de oxígeno y limitando la exposición del copolímero al oxígeno después de dichas operaciones.

30 A pesar de sus limitaciones, el método industrial corriente precombina un material sensible al oxígeno con un promotor/catalizador en un lote maestro que contiene el componente principal del artículo terminado para crear un material reactivo con oxígeno, envía el material reactivo con oxígeno en bolsas de lámina metálica y posteriormente seca el lote maestro en presencia de nitrógeno o vacío justo antes de la adición al proceso de extrusión mediante mezclado en fundido final.

35 Una alternativa utiliza gránulos separables: un gránulo que contiene el componente sensible al oxígeno, y otro gránulo que contiene el componente principal y el promotor. Esta alternativa crea varios problemas. Primero, la dosificación exacta de los componentes resulta difícil, debido a la estratificación causada por varias propiedades de gravedad y electrostáticas específicas de los gránulos. Segundo, la precombinación del componente sensible al oxígeno con otros componentes y la adición del promotor/catalizador durante la etapa de mezclado en fundido final pueden eliminar los costos de almacenamiento, pero reintroducen las dificultades de dosificación y separan los sistemas de alimentación.

45 La patente de invención estadounidense 5.627.218 y la patente de invención estadounidense 5.747.548 que acompaña describen un gránulo compartimentado (divido en zonas) en el cual los componentes interactivos o interreactivos se mantienen en compartimentos o zonas del gránulo separados hasta la etapa de mezclado en fundido final. Los componentes interactivos/interreactivos son reactantes químicos que se activan térmicamente para participar en una reacción química tras la utilización del gránulo en una operación de moldeo. El tipo de reacción clasificada como interactiva o interreactiva son aquellos componentes que tienen reacciones que deben efectuarse hasta su compleción, de modo tal que se puedan estandarizar los productos y se pueda limitar el crecimiento macromolecular durante el moldeo para impedir que el producto se torne demasiado rígido para moldearlo. Por el contrario, la composición del gránulo compartimentado de la patente de invención estadounidense 5.627.218 utiliza la lentitud de las reacciones para permitir un fácil relleno del molde antes de que la reacción convierta los materiales de fácil circulación en materiales de circulación menos fácil. Las velocidades de reacción de los compuestos interreactivos/interactivos son casi universalmente lentas. Tras el mezclado en fundido, comienzan las interacciones de los materiales contenidos. Los tiempos de reacción de los reactantes contenidos en el gránulo son generalmente prolongados, en comparación con el tiempo requerido para el proceso de moldeo o extrusión. El resultante aumento del tamaño molecular y de la complejidad del enlace mejora las propiedades físicas y, en gran parte, se produce después de que se da al material la forma final. El curado posterior al moldeo puede producirse en forma lenta o se puede efectuar un curado en horno en cualquier momento.

60 El procesamiento por extrusión reactiva es típico de los termomoldeados. Si bien, en teoría, algunos poliéster-poliamidas pueden reaccionar levemente en lo que se conoce como transaminación, la reacción sería muy rápida y, seguramente, no añadiría peso molecular o aumentaría la viscosidad, ni continuaría después de la etapa de extrusión en fundido. Se conoce que el tereftalato de polietileno no reacciona con la m-xililenadipamida, MXD6.

Las patentes de invención estadounidenses 5.627.218 y 5.747.548 describen que los gránulos compartimentados contienen uno o más reactantes químicos que se activan térmicamente para participar en una reacción química tras la utilización de los gránulos en una operación de moldeo. También se pueden incluir catalizadores que mejoran la reacción. Además de al menos dos reactantes químicos, las patentes también contemplan aditivos no químicamente reactivos tales como fibras de refuerzo, colorantes, lubricantes y similares.

Al mantener los componentes interactivos/interreactivos separados hasta mezclarlos en fundido, se utiliza un único gránulo y se evitan los complicados sistemas de alimentación asociados con la etapa de mezclado en fundido final. Ni la patente de invención estadounidense 5.627.218 ni la patente de invención estadounidense 5.747.548 contemplan o divulgan el uso de un gránulo compartimentado cuando la reacción es con el subproducto del procesamiento térmico de otro componente o con un compuesto externo al gránulo, tal como oxígeno.

La patente de invención estadounidense 6.669.986 divulga el uso de un gránulo compartimentado para ayudar en el secado de poliésteres no cristalizables, rodéandolos con un poliéster cristizable para evitar el bloqueo o la adherencia. Para lograrlo, la patente de invención estadounidense 6.669.986 describe que los componentes son químicamente similares y que el fenómeno tratado consiste en proteger a la forma física del poliéster no cristizable de que se adhiera a sí misma. La patente de invención estadounidense 6.669.986 tampoco divulga ni contempla la utilización de un gránulo compartimentado para proteger los productos de una reacción química, en particular, una reacción con subproductos del procesamiento térmico o una reacción con un compuesto externo tal como el oxígeno en el aire.

La patente de invención estadounidense 6.669.986 también divulga la protección de los ingredientes del gránulo contra el agua, cuando el agua activa la reacción de un depurador de oxígeno a base de metal. Tal como se ha tratado anteriormente, esto es la protección contra un mecanismo activador y no divulga la protección contra la reacción con un compuesto o cuando el promotor se encuentra dentro del gránulo. Sin embargo, la patente de invención estadounidense 6.669.986 no divulga la protección de los componentes contra la reacción con oxígeno o subproductos de otros componentes.

Las patentes de invención estadounidenses 5.747.548 y 6.669.986 describen cómo efectuar dichos gránulos compartimentados o divididos en zonas. Son ejemplos de composiciones no contempladas por el arte anterior aquellas composiciones de gránulos en las cuales al menos un componente reacciona con subproductos de otro componente, donde dichos subproductos son producto de otro procesamiento, tal como el procesamiento térmico, o cuando al menos uno de los componentes reacciona con compuestos del ambiente, tales como el oxígeno que se encuentra en el aire.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un proceso y a artículos necesarios para procesar térmicamente de forma simultánea al menos dos compuestos, cuando uno de los compuestos reacciona con un subproducto del procesamiento térmico o con un compuesto del ambiente que lo rodea. El proceso implica la creación de un gránulo de distintas regiones, en el cual los componentes se ubican en las regiones a fin de controlar la degradación de los compuestos en el gránulo durante las posteriores etapas de procesamiento, entre las que se incluye el almacenamiento de los gránulos en un ambiente que contiene oxígeno tal como aire. Específicamente, la construcción del gránulo permite que los materiales sean tratados térmicamente y minimiza o impide las reacciones químicas con subproductos creados durante el procesamiento térmico, minimiza o impide la reacción de componentes en el gránulo con compuestos ambientales, tales como el oxígeno, que ocurren en el aire, y controla el aumento del peso molecular de un compuesto con respecto a otro.

La presente invención divulga, más específicamente, un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención también divulga un proceso para tratar térmicamente un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 80.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un gránulo de resina con dos compartimientos o zonas en la configuración de núcleo-revestimiento.

La figura 2 representa un gránulo de resina con dos compartimientos o zonas en la configuración de núcleo-revestimiento, donde el núcleo está encapsulado, rodeado o encerrado por una capa externa de revestimiento.

La figura 3 representa un gránulo de resina con tres compartimientos o zonas en una configuración de múltiples capas o de intercalación.

La figura 4 representa un gránulo de resina de tres zonas compartimentadas configuradas en dos capas concéntricas que rodean un núcleo.

Descripción detallada de la invención

5 Un beneficio de la invención se refiere al procesamiento térmico de composiciones, en las cuales al menos un compuesto genera y libera un o unos subproductos durante el procesamiento térmico, que impactan en las propiedades de la composición final. Al colocar los componentes en diferentes compartimientos, se minimiza la reacción con los subproductos generados.

10 Otro beneficio de la presente invención es permitir que sistemas reactivos con oxígeno se sometan a operaciones subsiguientes posteriores al tratamiento térmico tales como secado, desvolatilización, cristalización, polimerización en estado sólido y almacenamiento en un ambiente con oxígeno, tal como aire.

15 El secado, la cristalización y la polimerización en fase sólida son procesos térmicos que se benefician con la presente invención. El procesamiento térmico contemplado por la presente invención se produce por debajo de la temperatura en la cual el contenido del gránulo se torna lo suficientemente líquido para provocar que las zonas se entremezclen. El calentamiento del gránulo hasta que todos los componentes termoplásticos en el gránulo se tornen líquidos se conoce como procesamiento por extrusión. Si bien el procesamiento por extrusión es un tipo de procesamiento térmico, no es el tipo de procesamiento térmico practicado de acuerdo con la presente invención y, por lo tanto, se excluye. Por lo tanto, tal como se utiliza en la presente la frase "calentar rápidamente el gránulo de modo tal que una cantidad suficiente del contenido del gránulo se torne líquida para que las zonas se entremezclen" no es un tratamiento térmico contemplado para la invención.

25 Una realización especial de la invención es un compartimiento interno encapsulado por un compartimiento externo. Debe entenderse que en dicha realización, la exposición a una temperatura puede fundir o licuar el material en el núcleo encapsulado, sin fundir el recubrimiento que rodea al núcleo. Este gránulo con un compartimiento interno licuado y un recubrimiento sólido no es considerado un gránulo líquido.

30 Los problemas que acarrea la reacción con subproductos asociada con el procesamiento térmico tal como se define en la presente invención y la reacción con el oxígeno durante el almacenamiento pueden reducirse significativamente, si no eliminarse, a través de la ubicación adecuada de los componentes en zonas o compartimientos de un gránulo con una construcción compartimentada o dividida en zonas. En una realización, el gránulo compartimentado minimiza la exposición de los diversos componentes a los subproductos del procesamiento térmico. En otra realización, los componentes sensibles al oxígeno se mantienen sin reaccionar con materiales externos tales como oxígeno, hasta el mezclado en fundido final. En una tercera realización, el componente inerte al oxígeno rodea al componente reactivo con oxígeno e impide que el oxígeno llegue al componente reactivo con oxígeno.

40 En una cuarta realización, el componente sensible a los subproductos está rodeado por un compuesto que es químicamente similar al material que produce el subproducto, pero el material que lo rodea no produce el subproducto. Luego, se coloca este gránulo con gránulos del material que produce el subproducto y se procesa térmicamente. Una variante de la cuarta realización es cuando se coloca el material químicamente similar entre el material reactivo con el subproducto y el material que produce el subproducto.

45 Una quinta realización es un gránulo compartimentado de aditivo con una alta concentración de un componente rodeado por una capa protectora del otro componente. Por ejemplo, se puede utilizar un gránulo con una zona central compuesta por un 95% de poliamida rodeada por una zona de revestimiento compuesta por un 5% de poliéster. Este gránulo puede someterse a todos los procesos térmicos con los gránulos de poliéster o puede agregarse a la secadora que alimenta el extrusor.

50 Una sexta realización coloca al menos un depurador de acetaldehído en el gránulo y mantiene el depurador esencialmente separado del acetaldehído generado y eliminado durante el procesamiento térmico. Después del procesamiento térmico, el depurador se dispersa en el polímero durante la extrusión por mezclado en fundido final y depura el acetaldehído residual remanente de la polimerización en fase sólida y el acetaldehído generado durante la etapa de extrusión en fundido. Se necesitará mayor cantidad de reactante o catalizador para un gránulo homogéneamente disperso. Esto se debe a que el contenido de acetaldehído del poliéster es muy alto inmediatamente después de la etapa de polimerización en fundido.

60 Las patentes de invención estadounidenses 5.258.233, 5.340.884 y 5.650.469, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia, describen el uso de una poliamida que reacciona con un acetaldehído y lo depura del polímero de poliéster. Por lo tanto, resultará evidente para los expertos en el arte que si bien la descripción detallada de la invención utiliza poliéster y poliamida, la poliamida puede ser reemplazada por cualquier compuesto que reaccione con el acetaldehído o que catalice la reacción del acetaldehído. Por ejemplo, la patente de invención estadounidense 6.274.212, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia, describe el uso de depuradores orgánicos que contienen heteroátomos que reaccionan con el acetaldehído para formar anillos de 5 ó 6 miembros, siendo la antranilamida el depurador preferido. La patente de invención estadounidense 6.569.479 describe en uso de catalizadores para iniciar la reacción del acetaldehído con oxígeno. Otros ejemplos de

compuestos utilizados para reducir el acetaldehído son catalizadores de oxidación activos que catalizan la reacción del acetaldehído con el oxígeno, y catalizadores de transferencia de hidruros que catalizan una reacción de transferencia de hidruros entre una molécula dadora orgánica, acetaldehído, 1,8-diaminonaftaleno, ácido 3,4-diaminobenzoico, antranilamida, biuret, malonamida, alantoína, salicilamida, salicilanilida, o-fenilendiamina, ácido 3,4-diaminobenzoico, 1,8-diaminonaftaleno, o-mercaptobenzamida, N-acetilglicinamida, malonamida, 3-mercapto-1,2-propanodiol, ácido 4-amino-3-hidroxibenzoico, sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-2,7-naftalendisulfónico, biuret, 2,3-diaminopiridina, 1,2-diaminoantraquinona, dianilinoetano, alantoína, 2-aminobencenosulfonamida y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol o un catalizador de oxidación activo seleccionado entre el grupo que comprende una sal de cobalto, una sal de manganeso y un compuesto que comprende una amina, una fosfina o un alcohol que forma un complejo con un metal de valencia variable. El catalizador de transferencia de hidruros puede seleccionarse entre el grupo que comprende óxido de zirconio hídrico, óxido de niobio hídrico, y óxido de tántalo hídrico.

Se observa específicamente que este efecto se aplica a compuestos que reaccionan con el acetaldehído y a aquellos compuestos que catalizan la reducción del acetaldehído. Por lo tanto, la frase "depurador de acetaldehído" se refiere al compuesto que reacciona directamente con el acetaldehído o un compuesto que cataliza la reacción del acetaldehído con otro compuesto. Algunos de estos compuestos se describen en la solicitud de patente de invención estadounidense 2005/0014929, intitulada "Método para Disminuir el Contenido de Acetaldehído de Poliésteres" [*Method to Decrease the Aldehyde Content of Polyesters*], cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia. Un compuesto enumerado es el óxido de zirconio. Ejemplos de depuradores de acetaldehído disponibles comercialmente son amida de ácido antanílico (Colormatrix Corporation, Cleveland, OH USA) y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol (Clariant Corporation, Cesa-nox NTA0050113).

Una séptima realización consiste en rodear el material reactivo con el subproducto con un material que no produzca el subproducto. Esta estructura puede ser una poliamida rodeada por poli-neopentil-tereftalato. El gránulo se mezcla con gránulos de tereftalato de polietileno y, posteriormente, se procesa la mezcla térmicamente en forma simultánea. Alternativamente, se puede utilizar una estructura que tenga 3 zonas compartimentadas con un núcleo 41 que está compuesto por una poliamida, donde el núcleo está recubierto por una capa intermedia 42 compuesta por poli-neopentil-tereftalato, que, a su vez, está rodeada por una capa externa 43 compuesta por tereftalato de polietileno.

Lo que sigue a continuación demuestra cómo la estructura de gránulo compartimentado supera los problemas que acarrea el procesamiento térmico simultáneo de dos o más componentes, cuando al menos un componente reacciona con el subproducto del otro componente. El procesamiento térmico es la exposición del gránulo a una temperatura superior a 70 °C, con o sin aire o gas inerte, tal como bajo vacío, pero a temperaturas inferiores a aquella en la cual se funde el gránulo. Cabe destacar que esta temperatura puede ser superior al punto de fusión de uno de los polímeros, cuando el polímero es encapsulado por un recubrimiento de un polímero que tiene un punto de fusión mayor. El secado, la cristalización, la desvolatilización y la polimerización en fase sólida, también conocida como polimerización en estado sólido, tal como se describen más adelante, son ejemplos de dicho procesamiento térmico.

Las patentes de invención estadounidenses 5.627.218 y 5.747.548, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia, describen muchas técnicas para la fabricación de gránulos compartimentados. En una realización existen al menos dos zonas, o regiones en el gránulo, preferentemente un núcleo y un revestimiento. Salvo indicación contraria, la configuración de núcleo-revestimiento con el extremo sellado, tal como se describe en la patente de invención estadounidense 6.669.986, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia, es la estructura de gránulo preferida.

La estructura de núcleo-revestimiento se obtiene utilizando dos extrusores. Si se desea un tercer material en la zona, se requiere un extrusor adicional. El primer extrusor abastece la alimentación líquida que forma el material del núcleo que se extrude en forma lineal como centro del filamento. Al mismo tiempo, se extrude el material del revestimiento en el segundo extrusor para formar la capa de revestimiento que recubre concéntricamente al núcleo. La patente de invención estadounidense 6.669.986 divulga un aparato de matriz con múltiples orificios para fabricar un gránulo de núcleo-revestimiento. La figura 1 describe un gránulo compartimentado de núcleo-revestimiento que tiene un núcleo 1 que está substancialmente recubierto por un revestimiento 2. En la realización preferida, el poliéster se extrude como revestimiento externo 2 y la poliamida (MXD6) se extrude como núcleo 1. Resulta obvio para los expertos en el arte que el filamento puede estar compuesto por más de dos capas concéntricas anulares, tal como se describe en la figura 4. Esto se puede lograr utilizando otro extrusor y una matriz diferente.

La primera etapa consiste en extrudir un filamento de múltiples capas. Se extrude un componente en el centro del gránulo y el otro componente se extrude alrededor del componente central. El filamento de múltiples capas extrudido se corta con una máquina de fabricación de gránulos antes o después de enfriarlo, según se requiera, y se forma en gránulos de múltiples capas.

Luego, se enfría el filamento a través de métodos convencionales. Por ejemplo, el filamento puede sumergirse en un tanque de agua con agua fría. El filamento de múltiples capas enfriado con agua se envía preferentemente a la máquina de fabricación de gránulos después de eliminar la humedad de la superficie, realizado, a menudo, con una secadora giratoria.

5 La máquina de fabricación de gránulos corta el filamento de múltiples capas en una longitud específica por accionamiento de un cuchillo giratorio o similar. Al cortar el filamento de múltiples capas tal como se encuentra, se obtienen gránulos de múltiples capas columnares dobles que comprende el material del núcleo y el material del revestimiento.

10 En general, se fabrican gránulos de múltiples capas con un diámetro externo que oscila entre aproximadamente 2 y 8 mm. La presente invención tampoco se limita a gránulos producidos a partir de filamentos. Por ejemplo, tal como se divulga en la patente de invención estadounidense 5.627.218, los polímeros termoplásticos pueden moldearse y formar láminas en capas que luego se cortan en forma de cubo. La estructura mínima está compuesta por dos capas, pero la estructura preferida para una estructura moldeada de la presente invención se describe en la figura 3. En la construcción en capas o de intercalación, existen al menos tres capas, donde la capa central 33 se encuentra entre una primera capa externa 31 y una segunda capa externa 32.

15 Las zonas compartimentadas pueden clasificarse como una primera zona compartimentada, una segunda zona compartimentada, y etiquetarse en forma secuencial con cada número de zona en aumento. Por ejemplo, un diseño de núcleo-revestimiento puede tener un mínimo de dos zonas compartimentadas. El diseño de núcleo-revestimiento puede tener más zonas que dependen del número de anillos concéntricos.

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

25 Esto se puede demostrar fácilmente utilizando el núcleo-revestimiento que se muestra en la Figura 1. El porcentaje del volumen de la zona compartimentada (núcleo) con respecto a la totalidad del gránulo es la relación entre el diámetro del núcleo y el diámetro de la parte cilíndrica del gránulo. La relación de los radios también funciona. Esta relación puede estimarse observando la matriz de extrusión y utilizando la relación de los diámetros de los orificios que moldean el filamento. La relación real puede medirse mediante SEM (microscopía electrónica de barrido),
30 examinación con microscopio, o separación de los componentes y cálculo del volumen requerido asociado con el peso de densidad ajustada de los componentes recuperados.

35 Para que sea una zona compartimentada, el volumen de la zona debe ser al menos un 0,001% del volumen total del gránulo. En la práctica, se prefiere mayormente un 0,01% del volumen, con mayor preferencia aun un 0,1% del volumen.

40 Una explicación para la superioridad del gránulo de múltiples componentes es que a través de la ubicación apropiada, el componente reactivo no está expuesto al subproducto liberado. En la mayoría de los procesos térmicos, los subproductos se irradian hacia afuera desde el centro del gránulo y se esparcen a través del polímero hasta la pared externa, donde se eliminan los subproductos de la superficie del gránulo. Por lo tanto, se cree que es ventajoso, pero no esencial para la invención, colocar el componente que libera el subproducto reactivo entre la pared externa del gránulo y el compartimiento que reacciona con el subproducto. Un revestimiento de poliéster y un núcleo de poliamida es un ejemplo de esta estructura. La estructura inversa de ubicación del componente reactivo entre la pared y el componente que libera el subproducto pasará el subproducto a través del componente reactivo
45 que posiblemente degrada y decolora el componente reactivo.

50 La diferencia de superficie es otra posible explicación para el mejor desempeño de la estructura heterogénea compartimentada sobre la dispersión homogénea. La dispersión homogénea rompe el material reactivo en partículas finas, dejando una gran cantidad de superficie disponible para que reaccione con el subproducto. Al mantener el material reactivo heterogéneo, se minimiza la superficie disponible para que reaccione y ello puede permitir que el componente reactivo rodee al componente que libera el subproducto.

55 Una realización preferida es un diseño de núcleo-revestimiento donde el núcleo comprende m-xililenadipamida poliamida (MXD6) con un peso molecular promedio numérico que oscila entre 4.000 y 50.000 y el revestimiento comprende un poliéster, específicamente tereftalato de polietileno o copolímero de tereftalato de polietileno con una viscosidad intrínseca (V.I.) que oscila entre 0,4 y 1,2 dl/g. Una vez producido el gránulo, ambos materiales pueden procesarse luego bajo condiciones estándares de cristalización, polimerización en fase sólida o secado en aire sin impartir un cambio de color significativo al artículo terminado, cuando se lo compara con un control que tiene la MXD6 homogéneamente dispersa en el poliéster y se ha sometido a algún tratamiento térmico.

60 Se contempla, específicamente, que el gránulo comprende al menos un componente con una V.I. que oscila entre 0,2 y 1,2 dl/g. Por ejemplo, se podría utilizar un poliéster formador de fibra de al menos 0,45 dl/g, una V.I. de la alimentación intermedia que oscila entre 0,49 y 0,59 dl/g, con mayor preferencia entre 0,52 y 0,56 dl/g. El gránulo también puede utilizar una resina de botella de poliéster con una V.I. de alimentación que oscila entre 0,59 y 0,69 dl/g, con mayor preferencia entre 0,61 y 0,64 dl/g, con una V.I. típica para botellas que oscila entre 0,72 y 0,84 dl/g, con mayor preferencia entre 0,74 y 0,82 dl/g. Para las bandejas de envasado, la V.I. típica oscila entre 0,85 y 1,02

dl/g, con mayor preferencia entre 0,89 y 0,95 dl/g. Cabe mencionar que si bien la V.I. medida de un polímero es un valor único, ese valor representa el compuesto de las diversas longitudes de cadena de la molécula. El aumento de V.I. típico durante el procesamiento térmico es de al menos 0,1 dl/g, pero puede ser de 0,2 o incluso 0,4 dl/g.

5 La invención es indiferente en cuanto a si los materiales son cristalinos o amorfos. Por ejemplo, un gránulo con un revestimiento de PET con una VI de 0,49, que encapsula un núcleo que comprende nailon MXD6 con un peso molecular promedio numérico de 25.000 (MXD6 - Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical) antes de la cristalización constituye una de las realizaciones. El mismo gránulo después de la cristalización constituye una de las realizaciones, como lo es el mismo gránulo que se ha polimerizado en fase sólida y la V.I. del PET es ahora de
10 0,84 y el peso molecular promedio numérico del nailon MXD6 también ha aumentado. El secado del gránulo que se ha sometido a polimerización en fase sólida también constituye una de las realizaciones contempladas de los procesos térmicos.

15 El experto en el arte reconocerá que, a menudo, el peso molecular aumenta durante el tratamiento térmico y que la ubicación de un componente en el gránulo tendrá influencia en la velocidad de aumento de la V.I. Una vez decidido el peso molecular final para cada componente, el experto en el arte seleccionará un peso molecular inicial menor de cada componente respectivo, de modo tal que el peso molecular final de cada componente después del procesamiento térmico sea el peso molecular deseado de cada componente requerido del artículo final. Esta V.I. inicial puede determinarse fácilmente a través de técnicas de optimización iterativas tradicionales.

20 El experto en el arte también reconocerá que se puede producir un gránulo con viscosidades intrínsecas y viscosidades en fundido significativamente diferentes en diferentes zonas. Por ejemplo, es sabido que los comonomeros polifuncionales tales como el dianhídrido piromelítico (PMDA) y la pentaeritrita aumentan la velocidad de polimerización en fase sólida del poliéster y también reducen la exposición a altas temperaturas durante un tiempo prolongado. El gránulo dividido en zonas con PET/PMDA en el revestimiento permitirá el procesamiento de
25 aquellos materiales que no pueden tolerar las condiciones de polimerización en fase sólida tradicionales. En esta realización, el gránulo está construido con PET y la cantidad apropiada de PMDA en el revestimiento externo, y el material que no puede tolerar el tiempo y la temperatura tradicionales se encuentra en el núcleo. Muchos de los depuradores de acetilaldehído y polímeros de barrera tales como el alcohol polietilvinílico (EVOH) se encuentran dentro de esta categoría. El gránulo se expone a las condiciones de polimerización en fase sólida a una menor temperatura o durante un tiempo mucho menor, y en algunos casos una temperatura inferior durante un tiempo menor que las condiciones tradicionales.

35 Otra realización preferida, tal como se describe en la figura 2, consiste en cerrar los extremos del gránulo a fin de que el núcleo interno 21 esté completamente rodeado y encerrado por un revestimiento 21. Esta estructura rodea al material reactivo y sella los extremos para que no reaccionen con los subproductos del procesamiento térmico que existen en el ambiente que lo rodea o el oxígeno que puede existir en la atmósfera durante el almacenamiento. La patente de invención estadounidense 6.669.986 describe que los gránulos de múltiples capas esféricos, elípticos o en forma de disco con toda la circunferencia que incluye la cara final del material del núcleo recubierta con el material del revestimiento pueden producirse rodeando la cara final cortada. Una forma de producir un gránulo con un revestimiento de capa externa que encierra el contenido de la(s) capa(s) interna(s) consiste en cortar el filamento de gránulo cerca de la matriz debajo de agua. La estructura de gránulo preferida es un núcleo de MXD6 rodeado por un copolímero de poliéster.

45 Es necesario reconocer que la separación absoluta de la zona compartimentada no es esencial. Aunque los materiales puedan separarse en zonas, puede existir cierta cantidad de poliamida (MXD6) en la zona de poliéster y cierta cantidad de poliéster en la zona de poliamida (MXD6).

50 De hecho, la zona de poliamida o la zona de poliéster pueden tener un compatibilizador homogéneamente disperso en esa zona para ayudar a compatibilizar la poliamida con el poliéster durante la etapa de mezclado en fundido final.

Los ejemplos de dichos compatibilizadores se encuentran en la solicitud de patente de invención estadounidense 2004/0013833 A1 que describe un envase de baja opacidad, que comprende al menos una primera capa que incluye una mezcla de polímero compatibilizada, y dicha mezcla de polímero compatibilizada comprende poliamida, PET o un copolímero que contiene PET, y al menos un compatibilizador seleccionado entre PET modificado con ácido isoftálico (IPA) e ionómeros de PET. La solicitud también describe otros compatibilizadores. Esta solicitud describe que el PET modificado con IPA comprende, preferentemente, entre 1% y 6% mol de IPA (ácido isoftálico). El ionómero de PET preferido es el PET sulfonado. Otros compatibilizadores incluyen PET modificado con ácido p-toluensulfónico, PET modificado con dianhídrido piromelítico, PET modificado con anhídrido maleico, ionómeros de tipo poliolefina modificados con acrílico y resina-E44 epoxi de bisfenol-A de bajo peso molecular, anhídrido trimelítico acoplado utilizando un acoplador bifuncional.

65 El compatibilizador preferido es un compatibilizador iónico, preferentemente un copoliéster que contiene un grupo sal de sulfonato de metal. El ión de metal de la sal de sulfonato puede ser Na⁺, Li⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺ y Ca⁺⁺. El grupo sal de sulfonato se une a un núcleo aromático tal como un núcleo de benceno, naftaleno, difenilo, oxidifenilo, sulfonildifenilo o metilendifenilo.

Preferentemente, el núcleo de ácido aromático es el ácido sulfoisoftálico, el ácido sulfotereftálico, el ácido sulfoftálico, el ácido 4-sulfonaftalen-2,7-dicarboxílico y sus ésteres. El rango preferido del compatibilizador iónico oscila entre 0,1 y 2,0% mol del peso del ácido o parte glicol respectivo.

5 El compatibilizador puede existir como tercer componente en el gránulo compartimentado y puede estar presente en cualquier compartimento. Alternativamente, el compatibilizador iónico puede polimerizarse en la cadena molecular de la resina de poliéster.

10 Los inventores de la presente solicitud también han descubierto que el PET modificado con ciclohexanodimetanol (CHDM), disponible como PETG de la empresa Eastman Chemical Company (EUA), también es un compatibilizador (ver Ejemplo 3). También debe entenderse que los compatibilizadores, en particular, los compatibilizadores a base de poliéster, no necesitan ser ubicados en el compartimento de poliamida.

15 Para una mayor claridad, se contempla específicamente que la zona secundaria contenga el material de la zona principal. Por ejemplo, la Serie de Ejemplos 4 demuestra el sorprendente resultado de que, para un gránulo con un revestimiento de poliéster y un núcleo de poliamida, se puede mantener el color del producto final y mejorar la transparencia cuando el núcleo contiene tanto la poliamida como el poliéster en relaciones de al menos 1:1.

20 También se ha descubierto que un núcleo de poliamida pura crea vacíos a altas velocidades de producción de filamentos. Se obtuvieron altas velocidades de producción con menores cantidades de vacíos, cuando se colocó PET en el núcleo con la MXD6. Por lo tanto, para al menos la construcción con revestimiento de tereftalato de polietileno o copolímero de tereftalato de polietileno y núcleo de MXD6, el núcleo debe contener tereftalato de polietileno y/o copolímero de tereftalato de polietileno para mejorar la compatibilidad y eliminar vacíos a altas
25 velocidades de producción. La cantidad preferida de poliéster en el núcleo es la cantidad mínima requerida para mantener el poliéster como fase continua y la poliamida como fase dispersa. Esta cantidad preferida dependerá de la V.I. del poliéster y la poliamida. Existen muchos motivos para creer que este fenómeno también se podría aplicar a otras construcciones, entre ellas la construcción de poliéster/depurador orgánico que se describe más adelante.

30 Otra forma de reducir los vacíos comprende los tradicionales ajustes de la temperatura del agua y del tiempo de enfriamiento del filamento, después de la extrusión y antes de la formación en gránulo. Se puede reducir la formación de vacíos para la construcción de revestimiento de PET y núcleo de MXD6, aumentando el tiempo de enfriamiento y elevando la temperatura del agua refrigerante para enlentecer el enfriamiento y así minimizar el enfriamiento diferencial del revestimiento y el núcleo. Los polímeros termoplásticos adecuados para utilizar en la
35 presente invención incluyen cualquier homopolímero o copolímero termoplástico. Los ejemplos de éstos incluyen las poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas y aromáticas, el tereftalato de polietileno, los copolímeros de tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno y sus copolímeros, el tereftalato de politrimetileno y sus copolímeros y el naftalato de polietileno y sus copolímeros, los poliésteres ramificados, los poliestirenos, el policarbonato, el cloruro de polivinilo, el dicloruro de polivinilideno, la poli(acrilamida), el poli(acrilonitrilo), el acetato de polivinilo, el ácido poli(acrílico), el polivinil metil éter, el copolímero de etileno-acetato de vinilo, el copolímero de etileno-acrilato de metilo, el polietileno, el polipropileno, los copolímeros de etileno-propileno, el poli(1-hexeno), el poli(4-metil-1-penteno), el poli(1-buteno), el poli(3-metil-1-buteno), el poli(3-fenil-1-propeno) y el poli(vinilciclohexano). Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos inertes al oxígeno incluyen el tereftalato de polietileno, los copolímeros de tereftalato de polietileno, el tereftalato de polibutileno y sus copolímeros, el tereftalato de politrimetileno y sus copolímeros y el naftalato de polietileno y sus copolímeros, los poliésteres ramificados, los poliestirenos, el policarbonato, el cloruro de polivinilo, el dicloruro de polivinilideno, la poli(acrilamida), el poli(acrilonitrilo), el acetato de polivinilo, el ácido poli(acrílico), el polivinil metil éter, el copolímero de etileno-acetato de vinilo, el copolímero de etileno-acrilato de metilo.

50 Preferentemente, el polímero termoplástico utilizado en la presente invención comprende un polímero o copolímero de poliéster tal como tereftalato de polietileno o un copolímero cristalizable de tereftalato de polietileno. Un copolímero de tereftalato de polietileno también se expresa como un tereftalato de copolietileno. Un copolímero de tereftalato de polietileno es un poliéster donde al menos 85% de las unidades repetitivas de ácidos en base al número total de unidades de ácidos derivan del ácido tereftálico o del diéster del ácido tereftálico, al menos 85% de las unidades repetitivas de glicol en base al número total de unidades de glicol derivan del etilenglicol y el resto de las unidades de ácido y/o glicol derivan de al menos otra unidad repetitiva diferente. La tercera unidad repetitiva
55 puede ser, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ciclohexanodimetanol o 1,4-butanodiol.

60 Para mayor claridad, el término PET sin modificadores se refiere al tereftalato de polietileno o tereftalato de copolietileno. El modificador "cristalizable" se refiere a la capacidad del polímero para ser cristalizado hasta cierto grado, según lo medido mediante calorimetría de exploración diferencial (D.S.C.). Los niveles de cristalinidad típicos oscilan entre 5% y 65% según el tipo de tratamiento térmico y las técnicas de nucleación utilizadas. Típicamente, un polímero será considerado amorfo cuando tiene menos del 5% de cristalinidad.

65 Existen dos tipos de estructuras cristalinas, una que es la cristalinidad inducida por tensión que ordena las moléculas al exponer el material a una fuerza a una temperatura elevada por debajo del punto de fusión. Este tipo de

crystalinidad también se conoce como orientación y ocurre cuando se estiran las fibras o cuando se soplan las botellas por estiramiento. Debido al orden y orientación de los cristales, los materiales con cristalinidad inducida por tensión son generalmente transparentes. La cristalinidad no inducida por tensión se produce cuando el material amorfo se calienta en ausencia de un esfuerzo. El material se tornará blanco. Esta cristalinidad es al azar, está en la naturaleza y es muy frágil. Las realizaciones de la presente invención pueden llevarse a cabo en gránulos amorfos (aquellos con menos del 5% de cristalinidad), en gránulos cristalinos inducidos por tensión, en gránulos cristalinos no inducidos por tensión y en gránulos tanto con cristalinidad inducida por tensión como con cristalinidad no inducida por tensión. Los gránulos con ambos tipos de cristalinidad provienen de la orientación del filamento durante el proceso de extrusión y posterior exposición de los gránulos cortados a un calor suficiente para convertir algún material amorfo remanente en el gránulo en una morfología cristalina no inducida por tensión.

Se entenderá que el polímero termoplástico adecuado para utilizar en la presente invención puede convertirse en una película, una lámina o un artículo moldeado por inyección.

Los polímeros empleados en la presente invención pueden prepararse a través de procesos de polimerización conocidos en el arte. Los polímeros y copolímeros de poliéster pueden prepararse por polimerización en fase fundida que comprende la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico o su diéster correspondiente. También se pueden utilizar varios polímeros resultantes del uso de múltiples dioles y diácidos. Los polímeros que contienen unidades repetitivas sólo de una composición química son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades repetitivas químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. Para mayor claridad, un polímero de tereftalato, isoftalato y naftalato con etilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodimetanol contiene seis monómeros distintos y es considerado un copolímero. La diversidad de las unidades repetitivas depende del número de diferentes tipos de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de los poliésteres, los copolímeros incluyen la reacción de uno o más dioles con uno o más diácidos y, a veces, también se denominan terpolímeros. Adicionalmente, la randomización de los monómeros no es necesaria. Un copolímero o terpolímero también se refiere a un polímero con diferentes monómeros, ya sea en distribución en bloques o al azar.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden entre aproximadamente 6 y aproximadamente 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, sin estar limitados a ellos, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido 2,6-dicarboxílico, el ácido ciclohexanodicarboxílico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido 1,3-fenilendioxidiacético, el ácido 1,2-fenilendioxidiacético, el ácido 1,4-fenilendioxidiacético, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebáico y similares. Los ésteres específicos incluyen, sin estar limitados a ellos, los ésteres ftálicos y los diésteres naftálicos.

También se incluyen los monómeros que crean ionómeros de poliéster tales como los metalo-sulfonatos. Entre ellos se incluyen las sales de isoftalato sulfonadas de litio, azufre y fósforo.

Estos ácidos o ésteres pueden someterse a reacción con un diol alifático que tiene entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tiene entre aproximadamente 7 y aproximadamente 14 átomos de carbono, un diol aromático que tiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 15 átomos de carbono, o un glicol éter que tiene entre 4 y 10 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen, sin estar limitados a ellos, 1,4-butanodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcina e hidroquinona.

Los comonómeros polifuncionales también se pueden utilizar, típicamente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 3% mol. Los comonómeros adecuados incluyen, sin estar limitados a ellos, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritrita. También se pueden utilizar poliácidos o polioles formadores de poliéster.

Un poliéster preferido es el tereftalato de polietileno (homopolímero PET) formado con la reacción estequiométrica 1:1 aproximada de ácido tereftálico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es el naftalato de polietileno (homopolímero de PEN) formado con la reacción estequiométrica 1:1 a 1:6 aproximada de ácido naftalendicarboxílico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es el tereftalato de polibutileno (PBT). También se prefieren los copolímeros de PET, los copolímeros de PEN y los copolímeros de PBT. Los copolímeros y terpolímeros específicos de interés son el PET con combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6-naftálico o su diéster, y/o ciclohexanodimetanol.

La reacción de esterificación o policondensación del ácido carboxílico o éster con glicol se produce, típicamente, en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, sin estar limitados a ellos, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, órgano-magnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño y óxido de germanio. Estos catalizadores pueden utilizarse en combinación con acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio. Se prefieren los catalizadores que comprenden antimonio. Debido al deseo de estos gránulos en los envases para alimentos, otros poliésteres adecuados se enumeran en USA 21 CFR 177.1000-177.2910 (edición de Abril de 1997 revisada).

Otro poliéster preferido es el tereftalato de politrimetileno (PTT). Éste puede prepararse, por ejemplo, sometiendo a reacción 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o su éster alquílico. Los diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen el ácido tereftálico (TPA) o el tereftalato de dimetilo (DMT). En consecuencia, el PTT comprende, preferentemente, al menos aproximadamente 80% mol ya sea de TPA o DMT. Otros dioles que se pueden copolimerizar en dicho poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-butanodiol. Los ácidos aromáticos y alifáticos que se pueden utilizar simultáneamente para preparar un copolímero incluyen, por ejemplo, el ácido isoftálico y el ácido sebáico.

Los catalizadores preferidos para preparar el PTT incluyen los compuestos de titanio y zirconio. Los compuestos de titanio catalíticos adecuados incluyen, sin estar limitados a ellos, los alquilatos de titanio y sus derivados, las sales complejas de titanio, los complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, los coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio y el dióxido de titanio que contiene álcalis hidratado. Los ejemplos específicos incluyen tetra-(2-etilhexil)-titanato, titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato)-titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato)-titanio, tributilmonoacetiltitanato, triisopropilmonoacetiltitanato, titanato del ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de titanio alcalino y, hexafluorotitanato de potasio y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Los compuestos de titanio catalíticos son el tetrabutolato de titanio y el tetraisopropilato de titanio. También se pueden utilizar los compuestos de zirconio correspondientes.

El polímero preferido de la presente invención también puede contener pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos, y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a impartir un tono azul. Otros agentes que se pueden incluir son los absorbentes de rayos infrarrojos tales como el negro de carbón, el grafito y varios compuestos de hierro.

La polimerización en fase fundida que se ha descrito anteriormente puede ir seguida de una etapa de cristalización y luego una etapa de polimerización en fase sólida (PFS) para aumentar el peso molecular, medido por Viscosidad Intrínseca, necesario para la fabricación de botellas. La cristalización y la polimerización pueden llevarse a cabo en una reacción en una secadora de tambor en un sistema por lotes. Alternativamente, la cristalización y la polimerización pueden llevarse a cabo en un proceso en fase sólida, a través del cual el polímero circula desde un recipiente a otro, después de su tratamiento térmico predeterminado en cada recipiente.

Las condiciones de cristalización para el PET incluyen, preferentemente, una temperatura que oscila entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 150 °C. Las operaciones de procesamiento térmico típicas para cristalizar el PET aumentan la cristalinidad del PET en el gránulo al menos un 5%. En las realizaciones de la presente invención, se puede aumentar la cristalinidad de ambos componentes, tal como el PET o la poliamida, un 5% o el aumento de la cristalinidad de los dos componentes combinados puede ser del 5%. Cabe destacar que el aumento del porcentaje de cristalinidad no es un promedio ponderado de los componentes, ni un porcentaje o valor relacionado con la cantidad previa de cristalinidad. Un aumento del porcentaje de cristalinidad o un aumento de la cristalinidad es el aumento absoluto de la cristalinidad. Cuando la cristalinidad del PET y la poliamida se combinan, el aumento de la cristalinidad es el aumento absoluto de la cristalinidad del PET más el aumento absoluto de la cristalinidad de la poliamida. Por ejemplo, la frase "un aumento de la cristalinidad de al menos 5%" significa que al menos 5% del componente ha pasado de ser amorfo a ser cristalino. No significa que un gránulo con 20% de cristalinidad que sufre un aumento del 5% de cristalinidad tenga un 21% de cristalinidad. Significa que el gránulo tiene un 25% de cristalinidad. En muchos casos, el aumento de cristalinidad será un aumento de al menos un 10 por ciento y, en algunos casos, incluso del 15 al 20 por ciento.

Las condiciones de polimerización en fase sólida incluyen preferentemente una temperatura que oscila entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 235 °C, y con mayor preferencia entre aproximadamente 215 °C y aproximadamente 235 °C. La polimerización en fase sólida puede llevarse a cabo durante un tiempo suficiente para elevar el peso molecular al nivel deseado, lo cual dependerá de la aplicación y de la viscosidad intrínseca inicial. Para una aplicación de botella típica, el peso molecular preferido corresponde a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 0,88 decilitro/gramo, determinada a través de los métodos que se describen en la sección Métodos. El tiempo requerido para alcanzar este peso molecular puede oscilar entre aproximadamente 8 y aproximadamente 45 horas. Los aumentos típicos de la V.I. son al menos 0,1 dl/g, siendo los aumentos que oscilan entre 0,2 y 0,4 dl/g los más típicos.

En una realización de la invención, la matriz polimérica termoplástica de la presente invención puede comprender poliéster reciclado o materiales derivados de poliéster reciclado, tales como monómeros, catalizadores y oligómeros de poliéster. Se ha descubierto, y se indica en los Ejemplos 4B y 4C, que el PET con al menos 75% de MXD6 homogéneamente dispersa puede someterse exitosamente a una polimerización en fase sólida, cuando se coloca en el núcleo del diseño de núcleo-revestimiento cuando el contenido total de MXD6 en el gránulo de resina es del 5%. Este importante descubrimiento significa que el poliéster reciclado de envases utilizados compuestos por PET que contiene poliamidas dispersas, tal como MXD6, puede cristalizarse, polimerizarse en fase sólida y secarse sin un aumento del color actualmente asociado con el uso de poliéster reciclado que contiene poliamidas dispersas tales como nailon MXD6. El proceso de reciclado sólo necesita colocar el PET reciclado que contiene nailon MXD6 en el núcleo y el PET reciclado o PET virgen que no contiene MXD6 en el revestimiento. En un proceso de reciclado típico, el PET en el núcleo contiene como mucho 10%, y más probablemente mucho menos del 5% del peso de

MXD6.

El otro componente de la presente invención es un compuesto que produce un subproducto durante el procesamiento térmico que reacciona con el otro componente o que reacciona con un subproducto producido por el otro componente durante el procesamiento térmico. Cabe destacar que ambos componentes pueden reaccionar con un subproducto del otro.

Si el poliéster es el material preferido para el primer componente, entonces una poliamida es el material preferido del segundo componente. Las poliamidas adecuadas para la presente invención comprenden la unidad repetitiva de ácido aminocaproico o A-D, donde A es el residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcina o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de ellos, y D es un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina o una mezcla de ellos. Estas poliamidas pueden tener un peso molecular promedio numérico que oscila entre 2.000 y 60.000, medido por valoración de los grupos finales. Estas poliamidas también pueden describirse como el producto de reacción de ácido aminocaproico con sí mismo y/o el producto de reacción de un residuo de ácido dicarboxílico, que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcina o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de ellos, con un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de ellos.

Los expertos en el arte reconocerán muchas de las combinaciones como poliamidas comercialmente disponibles muy conocidas. El producto de reacción de los residuos del ácido sebácico con hexametilendiamina es el nailon 610 y el producto de reacción de los residuos del ácido adípico y la hexametilendiamina es el nailon 66. El nailon 612 es otro nailon que se beneficia con la invención. El nailon 6 es un tipo especial de poliamida que se produce a través de la apertura de la caprolactama y posterior polimerización del ácido aminocaproico resultante que tiene la fórmula de $H_2N-(CH_2)_5-COOH$. La poliamida preferida es el producto de reacción de los residuos del ácido adípico y la m-xililendiamina, conocida como poli-m-xililenadipamida. Este producto es comercialmente conocido como MXD6 o nailon MXD6 y se puede adquirir de la empresa Mitsubishi Gas Chemical Company, Japón.

Adicionalmente, la poliamida puede estar modificada por los monómeros que crean los ionómeros de poliamida tales como los metalo-sulfonatos. Entre ellos se incluyen las sales de isoftalato sulfonadas de litio, azufre y fósforo. Éstas se pueden introducir, por ejemplo, como ácido dicarboxílico, diéster previamente reaccionado o diamina. La patente de invención estadounidense 3.328.484, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia, describe dichas copoliamidas modificadas.

La superioridad de la presente invención sobre la precombinación se demuestra en los Ejemplos 2A y 2B. En el Ejemplo 2A, se preparó un gránulo con un revestimiento de poliéster y un núcleo de poliamida (MXD6) y se mantuvo a 140 °C y <1,33 milibares durante 5 horas para cristalizar el material. Después de la cristalización, el gránulo se expuso a <1,33 milibares (<1 mm Hg) de vacío a 230 °C durante aproximadamente 13 horas para aumentar el peso molecular. Luego, los gránulos se secaron en aire a 160 °C durante 6 horas y se moldearon por inyección en preformas.

El control combinado homogéneamente disperso de PET/MXD6 (Ejemplo 2B) se mantuvo a <1,33 milibares (<1 mm Hg) y 140 °C durante 5 horas para cristalizar el material y luego se secó en aire a 160 °C durante 6 horas y se moldeó por inyección en preformas.

Se preparó un control de mezcla física (Ejemplo 1B) secando gránulos separados de PET y MXD6 en presencia de aire seco a 160 °C durante 6 horas y se moldeó por inyección en preformas.

El color de la preforma producida a partir del control homogéneamente disperso era $b^*=23,1$, el color del control de mezcla física era $b^*=-5,8$. En comparación, la realización de la invención era a $b^*=-4,7$.

Los experimentos no sólo demuestran la utilidad de la estructura del gránulo compartimentado, sino que también divulgan un proceso para tratar térmicamente dos materiales en forma simultánea. El tratamiento térmico incluye, sin estar limitado a ellos, cristalización, secado, polimerización en fase sólida o cualquiera de ellos en combinación. Si bien estos experimentos se llevan a cabo en mezcladoras de vacío giratorias, se han llevado a cabo fácilmente en cristalizadoras de lecho fluido vibratorias de escala comercial en presencia de aire o un gas inerte tal como nitrógeno y polimerización en fase sólida continua en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno.

Un segundo beneficio de la presente invención es un gránulo que contiene al menos un polímero inerte al oxígeno, tal como poliéster, al menos un componente sensible al oxígeno y al menos un promotor de reacción que, cuando se coloca en contacto con el componente sensible al oxígeno, inicia o cataliza la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno y, de este modo, convierte el componente sensible al oxígeno en un componente reactivo con oxígeno.

A los fines de la presente memoria descriptiva, el componente que reacciona con oxígeno es conocido como un

componente reactivo con oxígeno o un depurador de oxígeno. La reacción del componente con oxígeno es promovida, a menudo, por un componente adicional que también está presente en la pared del envase. Un componente que se torna reactivo con oxígeno cuando está en presencia de un promotor se denomina "componente sensible al oxígeno". Habitualmente, el promotor inicia y, a menudo, cataliza la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno. Después de que el componente sensible al oxígeno se expone al promotor y se torna reactivo con oxígeno, el componente sensible al oxígeno se convierte en un componente reactivo con oxígeno. El componente sensible al oxígeno/reactivo con oxígeno puede ser orgánico, inorgánico o un metal en un estado de valencia reducida.

Por el contrario, la frase "componente inerte al oxígeno" se refiere a un componente que no se torna reactivo con oxígeno cuando se coloca en contacto con el promotor en niveles que convierten al componente sensible al oxígeno en un componente reactivo con oxígeno. Esto se puede determinar fácilmente combinando el componente sensible al oxígeno con el promotor y midiendo el consumo de oxígeno. El componente inerte al oxígeno propuesto se combina, luego, con el promotor y se mide la reactividad del oxígeno. Se ha observado que la mayoría de los compuestos orgánicos exhiben cierta cantidad inherente de reactividad al oxígeno muy pequeña. Por lo tanto, para que sea un componente inerte al oxígeno en el contexto de la presente memoria descriptiva, el componente con el promotor debe exhibir menos del 10% de aumento, y preferentemente ningún aumento, en el consumo de oxígeno que el componente sin el promotor. El aumento levemente mayor puede ser causado por cantidades traza de catalizador, contaminantes, o incluso el promotor que puede reaccionar, por sí mismo, con oxígeno en un pequeño grado.

En la presente realización, el polímero, el componente sensible al oxígeno y el promotor se colocan de un modo heterogéneo en zonas o compartimentos del gránulo, de tal modo que existe una cantidad insuficiente de promotor en contacto directo con el componente sensible al oxígeno para substancialmente iniciar o catalizar la reacción con el oxígeno, pero existe una cantidad más que suficiente de promotor para realizarlo cuando los ingredientes se homogeneizan al mezclarlos durante la etapa de extrusión final.

El factor decisivo es que el promotor y el componente sensible al oxígeno se ubiquen de un modo substancialmente heterogéneo en los gránulos, a diferencia de dispersarse o solubilizarse homogéneamente uno en el otro. En una realización, el componente sensible al oxígeno se coloca en el compartimiento núcleo o en el compartimiento revestimiento y el promotor es introducido en el componente inerte al oxígeno en cantidades suficientes para iniciar y/o catalizar la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno, cuando se procesa el gránulo en la etapa de mezclado en fundido final. Con esta configuración, el componente sensible al oxígeno permanece esencialmente sin reaccionar con el oxígeno hasta combinarlo con el promotor durante el mezclado en fundido final. Ahora, el gránulo de la invención puede almacenarse en un ambiente que contiene oxígeno, tal como aire, y someterse a tratamientos térmicos en presencia de oxígeno, porque el compuesto sensible al oxígeno exhibe poca o ninguna reactividad con el oxígeno hasta el mezclado en fundido final.

El compuesto reactivo con oxígeno puede ser uno de muchos compuestos. El compuesto reactivo con oxígeno de esta realización particular es un componente sensible al oxígeno que requiere un promotor de reacción para iniciar o catalizar la reacción con oxígeno. La publicación *Active Food Packaging*, M. L. Rooney ed., 1995, p74-110, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia, describe varios tipos de compuestos sensibles al oxígeno orgánicos oxidables. Los compuestos sensibles al oxígeno son compuestos orgánicos, en general, etilénicamente insaturados y tienen al menos un hidrógeno alílico que se escinde en presencia de oxígeno y un promotor que es un iniciador o un catalizador. En este contexto, un catalizador puede ser un iniciador, pero un iniciador no siempre es un catalizador. Por lo general, la reacción con oxígeno es muy lenta o no existe sin la presencia de un iniciador o catalizador. Un iniciador es aquel que inicia la reacción rápida del compuesto con el oxígeno. Un catalizador puede iniciar la reacción y también aumentar la velocidad de la reacción, pero no participa en la reacción.

Cabe destacar que las poliamidas, como las poliolefinas, se tornan reactivas con oxígeno en presencia de un catalizador de metal de transición y, por lo tanto, son componentes sensibles al oxígeno. Por lo tanto, las poliamidas también son uno de los componentes sensibles al oxígeno preferidos para el segundo objeto de la invención. Específicamente, las poliamidas que se describen en la realización anterior son componentes sensibles al oxígeno adecuados. De estas poliamidas, se prefiere la parte de m-xililenadipamida. El polibutadieno, los oligómeros de polibutadieno y los terpenos constituyen otros ejemplos de materiales sensibles al oxígeno que son promovidos (iniciados y/o catalizados) por un catalizador de metal de transición.

Otros ejemplos de compuestos orgánicos oxidables se enumeran en la patente de invención estadounidense 6.406.766, cuyas enseñanzas se incorporan a la presente por referencia. Los ejemplos específicos incluyen el polibutadieno, los oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, los oligómeros de óxido de polipropileno, y los compuestos aromáticos pendientes de metilo. Muchas formas de polibutadieno funcionarán, incluso aquellas con microestructuras cis superior, vinilo superior y sindiotácticas.

Además de mezclarlas físicamente con el componente principal, la parte sensible al oxígeno puede estar químicamente funcionalizada en una o más áreas y someterse a reacción con un material compatible con el componente principal. Dicha funcionalización puede colocar al menos un grupo carboxilo, hidroxilo o amina en la

parte. Preferentemente, existen dos grupos funcionales que tienen lugar en cada extremo de la parte. Los tipos de materiales compatibles con el poliéster son el producto de reacción de segmentos predominantemente policondensados seleccionados entre el grupo que comprende poliésteres tales como se menciona en USA 21 CFR 177.1590 y poliamidas con una menor cantidad de segmentos con partes sensibles al oxígeno seleccionados entre el grupo que comprende polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenado, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo. USA 21 CFR 177.1590 describe los policondensados como elastómeros de poliéster producidos a través de una reacción de intercambio de ésteres cuando uno o más de los siguientes ftalatos -tereftalato de dimetilo, ortoftalato de dimetilo e isoftalato de dimetilo- se someten a reacción con alfa-hidroomega-hidroxioli (oxitetrametileno) y/o 1,4-butanodiol, de modo tal que el elastómero terminado tiene un peso molecular promedio numérico que oscila entre 20.000 y 30.000. Estos condensados también pueden describirse como un policondensado compuesto por uno o más ftalatos seleccionados entre el grupo que comprende tereftalato, ortoftalato e isoftalato, donde dicho policondensado también está compuesto por uno o más glicoles seleccionados entre el grupo que comprende alfa-hidroomega-hidroxioli (oxitetrametileno) y 1,4-butanodiol, y el policondensado tiene un peso molecular promedio numérico que oscila entre 20.000 y 30.000. El alfa-hidroomega-hidroxioli (oxitetrametileno) es la forma polimérica del 1,4-butanodiol. También son adecuados el monoetilenglicol (etilenglicol) y su polímero.

Habitualmente, se obtiene una compatibilidad óptima cuando el material depurador de oxígeno se somete a reacción con el componente principal en sí. La patente de invención estadounidense 6.406.766 describe cómo se puede lograrlo. Dado que la patente de invención estadounidense 6.406.766 describe la reacción del polibutadieno funcionalizado en el segmento de poliéster, sus inventores ven al polibutadieno funcionalizado como un monómero del segmento de poliéster. A los fines de la divulgación, la frase "polibutadieno funcionalizado" es equivalente a la frase monómero de polibutadieno que se encuentra en la patente de invención estadounidense 6.406.766. Preferentemente, el depurador de oxígeno funcionalizado se somete a reacción con el mismo tipo de material que el componente principal. En otras palabras, se obtiene una compatibilidad óptima con el tereftalato de polietileno cuando el depurador de oxígeno funcionalizado se somete a reacción con el tereftalato de polietileno o un copolímero de tereftalato de polietileno.

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

La cantidad de promotor se determina, habitualmente, en forma experimental en base a la cantidad de consumo de oxígeno requerido, el tipo de componente sensible al oxígeno, y el tipo de promotor. En sentido general, la cantidad de promotor varía entre 30 y 1.000 ppm del ión de metal con respecto al componente sensible al oxígeno. Con mayor preferencia, el valor oscila entre 50 y 500 ppm, siendo el rango más deseado entre 100 y 300 ppm de iones de metal del peso del componente sensible al oxígeno.

La cantidad de componente sensible al oxígeno con respecto al componente inerte al oxígeno depende de la eficacia del componente sensible al oxígeno para reaccionar con el oxígeno una vez que se torna reactivo con oxígeno. El consumo de oxígeno eficaz se produce cuando el componente sensible al oxígeno y/o el componente reactivo con oxígeno están presentes entre 1% y 12% del peso. Con mayor preferencia, el componente sensible al oxígeno/reactivo con oxígeno debe estar presente en un nivel que oscila entre 2% y 8% del peso del gránulo de resina. La mayoría de las aplicaciones industriales serán útiles en un nivel que oscila entre 4% y 6% del peso.

La realización preferida consiste en ubicar el componente sensible al oxígeno no promovido, preferentemente una poliamida tal como MXD6, oligómeros de polibutadieno no hidrogenado u oligómeros de polibutadieno no hidrogenados que reaccionan en una cadena principal de poliéster, en el núcleo del gránulo, y colocar el promotor de cobalto y el poliéster en la configuración de revestimiento o capa externa. Bajo esta configuración, el promotor de cobalto permanece en la fase de poliéster (inerte al oxígeno) hasta la etapa final de mezclado en fundido, tiempo en el cual el componente sensible al oxígeno se dispersa en el poliéster y entra en contacto íntimo con la sal de cobalto, iniciando y catalizando así la reacción de oxígeno con el componente sensible al oxígeno. En este punto, el componente sensible al oxígeno se convierte en un componente reactivo con oxígeno.

El experto en el arte reconocerá que se puede minimizar la cantidad de promotor determinando el nivel máximo de promotor que se puede agregar al componente sensible al oxígeno sin promover significativamente la reacción con el oxígeno y determinando la cantidad total de promotor, necesaria para promover la reacción bajo una dispersión completa y colocando al menos el resto de la cantidad de promotor en el revestimiento de poliéster.

Una tercera realización consiste en colocar el componente ya iniciado/catalizado o componente reactivo con oxígeno en el núcleo, y colocar un componente de barrera superior entre el componente reactivo con oxígeno y el borde externo del gránulo, tal como en el revestimiento. La realización preferida sería un revestimiento que rodea el

material reactivo con oxígeno y reduce la cantidad de oxígeno que llega al componente reactivo con oxígeno, preservando así la capacidad reactiva con oxígeno durante el almacenamiento. Nuevamente, la MXD6 con la sal de cobalto, el polibutadieno con una sal de cobalto y el polibutadieno no hidrogenado que reacciona en el poliéster combinado con una sal de cobalto son los materiales preferidos para el núcleo. Estos componentes están rodeados por un revestimiento de tereftalato de polietileno o sus copolímeros cristalizables. Posteriormente, se cristaliza el poliéster eliminando virtualmente la permeabilidad del oxígeno al componente reactivo con oxígeno en el núcleo.

También cabe destacar que el componente reactivo con oxígeno (no hidrogenado) puede estar presente en dos formas. Primero, puede estar presente como material funcionalizado que no se ha sometido a reacción aun en la cadena principal del polímero. La reacción en la cadena principal de un componente en otro compartimiento se producirá durante el mezclado en fundido final. Una reacción similar se describe en la patente de invención estadounidense 5.747.548. Sin embargo, la patente de invención estadounidense 5.747.548 se limita a aquellas estructuras donde los componentes son disimilares y se tornan químicamente interreactivos entre sí durante el mezclado en fundido final. La patente de invención estadounidense 5.747.548 no contempla nada sobre sistemas que reaccionan con compuestos externos tales como el oxígeno, o aquellos sistemas que reaccionan sólo en el extrusor.

Para una mayor claridad, la presente invención se aplica a gránulos que también pueden tener componentes interactivos/interreactivos además de la reacción con subproductos y/u oxígeno. El componente sensible al oxígeno/reactivo con oxígeno puede ser uno de dichos componentes interactivos/interreactivos o no. El factor decisivo de la presente invención es la presencia de un promotor de reacción con compuestos externos al gránulo, tales como oxígeno, y que el promotor se mantenga separado del componente sensible al oxígeno o que el componente reactivo con oxígeno esté protegido del oxígeno, de modo tal que ambas realizaciones reduzcan la velocidad de reactividad con oxígeno del gránulo a temperatura ambiente (23 °C +/- 5 °C) un 20% con respecto a un gránulo de control.

La falta de reactividad con oxígeno de la estructura del gránulo dividido en zonas de la invención se demuestra en la serie de ejemplos 5. La reactividad con oxígeno de la estructura dividida en zonas (5C) que contiene PET, el componente sensible al oxígeno (MXD6) y el promotor de reacción con oxígeno (neodecanoato de cobalto) es similar al control (5A) que contiene sólo PET y el componente sensible al oxígeno. La cantidad de oxígeno que reacciona después del primer día es virtualmente la misma con la estructura compartimentada, lo cual indica ningún aumento del consumo durante el período de siete días. Se cree que el bajo resultado al séptimo día del control se debe, de hecho, a que la muestra no se colocó en el vial hasta cierto tiempo después de la fabricación. Durante este tiempo, la pequeña cantidad de reactividad con el oxígeno inherente ya se había producido.

En comparación, el ejemplo comparativo (5B) reaccionó con casi el doble de cantidad de oxígeno o la consumió durante el período de siete días. La retención de la capacidad depuradora de oxígeno se demuestra en el ejemplo 5D, que es la estructura dividida en zonas de 5C formada de nuevo en gránulo para mezclar todos los ingredientes. De este modo, los componentes se separan hasta que estén listos para ser combinados lo más tarde posible y el material sensible al oxígeno se convierte en un material reactivo con oxígeno.

Otra realización de la invención es la ubicación del depurador de acetaldehído o catalizador de reacción con acetaldehído en una de las zonas. Las poliamidas constituyen una clase de compuestos que reaccionan con el acetaldehído; las mismas se han descrito anteriormente. Se sabe que las partículas de óxido de zirconio también reducen el acetaldehído. Dado que el óxido de zirconio es una partícula, los altos niveles del compuesto producen opacidad en el producto terminado. La ventaja de concentrar el dióxido de zirconio en una zona es que permanece relativamente sin ser utilizado hasta después de la polimerización en fase sólida, cuando el acetaldehído se ha reducido significativamente de los niveles comunes en la etapa de polimerización en fundido. Al incorporar el óxido de zirconio en el núcleo del diseño de núcleo-revestimiento antes de la polimerización en fase sólida, se necesitará menor cantidad de óxido de zirconio porque las grandes cantidades de acetaldehído se eliminan durante la polimerización en fase sólida.

MÉTODOS DE PRUEBA

Se determina y compara la cantidad de oxígeno sometido a reacción por los gránulos de la invención con un gránulo control de tamaño similar con la misma cantidad de ingredientes. En el caso del control, los ingredientes se dispersan de un modo homogéneo en el gránulo. O alternativamente, el promotor se dispersa en el componente sensible al oxígeno que posteriormente se dispersa en el material inerte al oxígeno.

La reactividad con oxígeno puede determinarse colocando los gránulos del control en un recipiente sellado y el mismo número de gránulos compartimentados de tamaño y peso similar en un recipiente sellado del mismo tamaño. Los recipientes se conservan a la misma temperatura y se mide la reducción de oxígeno en cada recipiente en determinado punto en el tiempo, preferentemente siete días. Por ejemplo, podemos colocar la misma cantidad de gránulos del mismo tamaño en dos viales de cromatografía gaseosa y sellarlos. El vial A contendrá la dispersión homogénea. El vial B contendrá la realización. Los viales se mantienen en el mismo ambiente (temperatura, preferentemente 23 +/- 5 °C) durante siete días. El nivel real de temperatura no es tan esencial como la

conservación de ambos viales expuestos al mismo perfil de temperatura durante los siete días. Después de siete días, se analiza cada vial para determinar el contenido de oxígeno. La reducción del contenido de oxígeno de cantidades atmosféricas de oxígeno es la cantidad del oxígeno depurado o reaccionado. Se tienen en cuenta las variaciones del peso del gránulo dividiendo la cantidad de oxígeno consumido por la cantidad de material en el vial y expresando el valor en centímetros cúbicos de oxígeno depurado (reaccionado) por gramo de polímero. Si los gránulos son del mismo tamaño y se utiliza un número equivalente de gránulos, este ajuste normalizador no es necesario. Se puede efectuar la misma prueba colocando los gránulos en una bolsa de lámina metálica y analizando el gas en la bolsa de lámina metálica para determinar la reducción de oxígeno. La construcción exitosa consumirá al menos 20% menos de oxígeno que el control durante el período de siete días.

10 VISCOSIDAD INTRÍNSECA

Se determinó la viscosidad intrínseca del peso molecular intermedio y el poli(tereftalato de etileno) escasamente cristalino y polímeros relacionados que son solubles en fenol/tetracloroetano 60/40, disolviendo 0,1 gramos de polímero o gránulo triturado en 25 ml de una solución de fenol/tetracloroetano 60/40 y determinando la viscosidad de la solución a 30 °C +/- 0,05 con respecto al solvente a la misma temperatura utilizando un viscosímetro Ubbelohde 1B. La viscosidad intrínseca se calcula utilizando la ecuación de Billmeyer basada en la viscosidad relativa.

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de etileno) altamente cristalino o de alto peso molecular y polímeros relacionados que no son solubles en fenol/tetracloroetano se determinó disolviendo 0,1 gramos de polímero o gránulo triturado en 25 ml de ácido trifluoroacético/diclorometano 50/50 y determinando la viscosidad de la solución a 30 °C +/- 0,05 con respecto al solvente a la misma temperatura utilizando un viscosímetro Ubbelohde Tipo OC. La viscosidad intrínseca se calcula utilizando la ecuación de Billmeyer y se convierte utilizando una regresión lineal para obtener resultados que son congruentes con los obtenidos utilizando el solvente de fenol/tetracloroetano 60/40. La regresión lineal es $VI_{\text{fenol/tetracloroetano 60/40}} = 0,8229 \times VI_{\text{ácido trifluoroacético/diclorometano 50/50}} + 0,0124$.

25 DETERMINACIONES DE CRISTALINIDAD

La determinación de cristalinidad se puede efectuar a través de cualquier técnica común. Sin embargo, para gránulos que contienen múltiples compuestos en cualquier método, la densidad medida o las cantidades de calor requeridas (técnica de DSC) se ajustan mediante el promedio ponderado de la cantidad del compuesto en el gránulo.

Separación de componentes y determinación de la cantidad de componente en el gránulo

Se puede determinar la cantidad de cada componente en el gránulo a través de muchas técnicas. Por ejemplo, se puede saber qué cantidad de compuesto se agregó cuando se fabricó el gránulo, se pueden separar físicamente los componentes, o se pueden separar los componentes disolviendo los componentes separados uno de otro, eliminando el solvente y tomando el peso. En el caso de poliamida-PET, se puede utilizar ácido fórmico para disolver la poliamida del núcleo, dejando el revestimiento de PET. La cantidad de PET puede pesarse en forma directa y la cantidad de poliamida se puede determinar por diferencia. Si el núcleo de poliamida contiene otros compuestos que no son solubles en ácido fórmico, se puede filtrar la solución y se puede precipitar la poliamida del ácido fórmico por adición de agua. Luego, se seca la muestra y se determina la cantidad de poliamida pesándola directamente. En cualquier caso, las pequeñas cantidades de aditivos u otros materiales que no son poliamida, que no son PET no afectarán, en gran medida, el valor absoluto de la cristalinidad.

Una vez separados del gránulo, se puede determinar la cristalinidad individual o la viscosidad intrínseca del componente.

50 Resultados experimentales

En todo el trabajo experimental, el poliéster y la poliamida se secaron previamente y el tamaño del gránulo era de 2 gramos/100 gránulos. El tamaño de gránulo preferido es inferior a 1,5 gramos/100 gránulos y con mayor preferencia inferior a 1,8 gramos/100 gránulos.

55 Serie de ejemplos 1: Cristalización y secado en aire

1A - Gránulo compartimentado

Se preparó un gránulo compartimentado con 95% del peso de un copolímero de tereftalato de polietileno con una VI de 0,84 (CLEARTUF® MAX de la empresa M&G Polymers USA) en el revestimiento y 5% del peso de nailon MXD6 (Calidad 6007, V.I. 1,181, disponible de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) en el núcleo. El gránulo se trató térmicamente a 140 °C y <1,33 milibares en un recipiente giratorio durante 5 horas para cristalizar (cristalinidad no inducida por tensión) el material, se secó en aire durante 6 horas a 160 °C y se moldeó por inyección para obtener preformas de 52 gramos. El color Hunter en la preforma fue $L^* = 52,1$, $a^* = -0,95$ y $b^* = -4,91$.

Ejemplos Comparativos 1B, 1C, 1D

1B - Poliéster y poliamida secados en el mismo recipiente

5 Se preparó un copolímero de tereftalato de polietileno tomando una resina de alimentación amorfa con una V.I. de 0,52 del poliéster del Ejemplo 1A y tratándola térmicamente a 140 °C y <1,33 milibares en un recipiente giratorio durante 5 horas para cristalizar el material. Después de la cristalización, los gránulos se expusieron a <1,33 milibares a 230 °C durante aproximadamente 13 horas en el mismo recipiente giratorio para llevar la V.I. a 0,84 dl/g. Se colocaron simultáneamente 95% del peso de los gránulos de copolímero de tereftalato de polietileno y 5% del peso de poliamida del Ejemplo 1A, en la misma secadora de aire atmosférico durante 6 horas a 160 °C y luego se moldeó por inyección para obtener preformas. El color de la preforma fue $L^* = 53,3$, $a^* = -0,36$ y $b^* = -5,82$.

1C - Secado en recipientes separados

15 Se secaron gránulos del copolímero de tereftalato de polietileno del Ejemplo 1A y gránulos de poliamida del Ejemplo 1A en recipientes separados. El poliéster se secó en aire atmosférico a 154,4 °C durante la noche. La poliamida se secó durante la noche en un horno de vacío a 107,2 °C. Los gránulos secados finalmente se mezclaron en fundido en la proporción de 94,5% del peso de poliéster y 5,5% del peso de MXD6 en la misma máquina de inyección bajo las mismas condiciones que el Ejemplo 1A y se moldearon para obtener preformas. El color promedio de las tres preformas fue $L^* = 50,12$, $a^* = -0,10$ y $b^* = -7,47$.

1D - Dispersión homogénea cristalizada y secada

25 Los gránulos secados, el copolímero de tereftalato de polietileno (PET) del Ejemplo 1A y el nailon MXD6 del Ejemplo 1A se mezclaron homogéneamente en fundido (combinaron) en la proporción 94,5% del peso y 5,5% del peso, se extrudieron y se cortaron en gránulos. Los gránulos de PET y MXD6 mezclados en fundido se cristalizaron manteniendo los gránulos a <1,33 milibares en un recipiente giratorio durante 6 horas y 140 °C, se secaron en aire durante 6 horas a 160 °C y luego se moldearon por inyección en el mismo molde de preforma que en el Ejemplo 1A. Se tomaron dos lecturas de color Hunter en la misma preforma. Las lecturas fueron $L^* = 47,75/46,7$, $a^* = -2,19/-2,17$ y $b^* = 11,35/12,9$.

30 TABLA I - Color de la preforma después de la cristalización y posterior secado de la resina en aire

Procesos térmicos: cristalizados, luego secados en aire	L^*	a^*	b^*
Gránulo compartimentado	52,1	-0,95	-4,91
Poliéster y poliamida secados en el mismo recipiente	53,3	-0,36	-5,82
Secado en recipientes separados	50,12	0,1	-7,47
Dispersión homogénea cristalizada y secada	47,75	-2,19	+11,35

35 Serie de ejemplos 2 - Cristalización, polimerización en fase sólida y secado en aire

2A - Gránulo compartimentado

40 Se preparó un gránulo compartimentado de núcleo-revestimiento con 95,1% del peso de un copolímero de tereftalato de polietileno del Ejemplo 1B en el revestimiento y 4,9% del peso de poliamida del Ejemplo 1A en el núcleo. El gránulo de múltiples compartimentos se expuso a <1,33 milibares a 140 °C en un recipiente giratorio durante 5 horas para cristalizar el material. Después de la cristalización, los gránulos se expusieron a <1,33 milibares y 230 °C durante aproximadamente 13 horas para agregar peso molecular. La viscosidad intrínseca de los gránulos antes de la polimerización en fase sólida era de 0,58 y de 0,85 dl/g después de la polimerización en fase sólida. Luego, se secaron los gránulos en aire a 160 °C durante 6 horas y se extrudieron para obtener la misma preforma que el Ejemplo 1A. El color Hunter en la preforma fue $L^* = 48,2$, $a^* = -1,87$ y $b^* = -4,71$.

Ejemplo Comparativo

2B - Mezclado en fundido, homogéneamente disperso, cristalizado, polimerizado en fase sólida y secado en aire

50 Se prepararon gránulos de poliamida homogéneamente dispersa en PET, mezclando en fundido 95% del peso de un copolímero de tereftalato de polietileno del Ejemplo 1B con 5% del peso de poliamida del Ejemplo 1A. Los gránulos de PET y poliamida homogéneamente mezclados se trataron térmicamente a 140 °C y <1,33 milibares durante 5 horas en un recipiente giratorio para cristalizar el material. Después de la cristalización, los gránulos se expusieron a <1,33 milibares y 230 °C durante aproximadamente 13 horas para aumentar la viscosidad intrínseca a 0,84 dl/g. Luego, se secaron los gránulos en aire a 160 °C durante 6 horas y se moldearon por inyección en el mismo molde

de preforma que el Ejemplo 1A. El color Hunter en la preforma fue $L^* = 42,93$, $a^* = -0,61$ y $b^* = +23,14$.

TABLA II - Color de la preforma después de la cristalización, polimerización en fase sólida, y posterior secado de los gránulos en aire

Configuración: cristalizados, polimerizados en fase sólida, luego secados con aire	L^*	a^*	b^*
Gránulo compartimentado	48,2	-1,87	-4,71
Dispersión homogénea	42,93	-0,61	+23,14

5

Serie 3. Compatibilizadores

Estos experimentos se llevaron a cabo colocando un poliéster modificado (PETG Calidad 6763 de la empresa Eastman Chemical Company, USA) con ciclohexanodimetanol (CHDM) en el núcleo con la poliamida con y sin dianhídrido piromelítico (PMDA), polimerizando el gránulo en estado sólido, luego secando los gránulos en aire antes de moldear los gránulos por inyección para obtener preformas de 27 gramos, y soplando botellas de 500 ml. Los resultados indican que el uso del poliéster modificado con CHDM produjo menos opacidad que el PET modificado con ácido isoftálico y el uso de un PMDA tal como se indica más abajo reduce la opacidad aun más.

10

15 Serie 3A 1 y 2 - PET modificado con ácido isoftálico con y sin anhídrido piromelítico

1. En estos dos grupos de experimentos, se preparó un gránulo compartimentado utilizando el poliéster del Ejemplo 1B como revestimiento. El núcleo estaba compuesto por 15% del peso del gránulo y contenía 33,33% del peso de la poliamida del Ejemplo 1A y 66,67% del peso de un poliéster con una VI de 0,62 modificado con 10% mol de ácido isoftálico. Luego, se polimerizó el gránulo en fase sólida bajo vacío a una VI de 0,76, se secó en aire, se moldeó por inyección para obtener preformas de 27 gramos y se sopló para formar botellas de 500 ml. La opacidad de Hunter en las botellas medida a través de la pared lateral era del 18%.

20

2. El segundo grupo se preparó de un modo similar a la Serie 3A 1. La diferencia era que el núcleo contenía 0,35% del peso de PMDA. Estos gránulos se polimerizaron en fase sólida a una VI de 0,81 (I.D6-3B1-08), luego se secaron en aire, se moldearon por inyección para obtener preformas de 27 gramos y se soplaron para formar botellas de 500 ml. La opacidad de Hunter en las botellas medida a través de la pared lateral era del 9,7%.

25

30 Serie 3B 1 y 2 - PET modificado con ciclohexanodimetanol (CHDM) con y sin PMDA

1. En estos dos grupos de experimentos, se preparó un gránulo compartimentado utilizando el poliéster del Ejemplo 1B como revestimiento. El núcleo estaba compuesto por 15% del peso del gránulo y contenía 33,33% del peso de la poliamida del Ejemplo 1A y 66,67% del peso de un poliéster con una VI de 0,67 modificado con ciclohexanodimetanol (Calidad PETG 6763 de la empresa Eastman Chemical Company, USA). Luego, se polimerizó el gránulo en fase sólida bajo vacío a una VI de 0,66, se secó en aire, se moldeó por inyección para obtener preformas de 27 gramos y se sopló para formar botellas de 500 ml. La opacidad de Hunter en las botellas medida a través de la pared lateral era del 13,3%.

30

2. El segundo grupo se preparó de un modo similar a la Serie 3B2. La diferencia era que el núcleo contenía 0,35% del peso de PMDA y que la poliamida y el otro poliéster se ajustaron de acuerdo a ello. Estos gránulos se polimerizaron en fase sólida a una VI de 0,79, luego se secaron en aire, se moldearon por inyección para obtener preformas de 27 gramos y se soplaron para formar botellas de 500 ml. La opacidad de Hunter en las botellas medida a través de la pared lateral era del 10,7%.

40

45 Ejemplo 4. Revestimiento de poliéster y núcleo de una poliamida y poliéster

En 4A, se prepararon gránulos compartimentados control colocando el 95% del peso del gránulo de copolímero de tereftalato de polietileno del Ejemplo 1B en el revestimiento y 5% del peso del gránulo de MXD6 (Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) en el núcleo.

50

En 4B, se colocó 90% del peso del gránulo de tereftalato de copolietileno en el revestimiento y el núcleo contenía 5% del peso del gránulo de MXD6 (Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) mezclado con 5% del peso del gránulo de copolímero de tereftalato de polietileno. La relación entre el PET en el núcleo y la MXD6 en el núcleo era de 1:1.

55

En 4C, se colocó 85% del peso del gránulo de tereftalato de copolietileno en el revestimiento y el núcleo contenía 5% del peso del gránulo de MXD6 (Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) mezclado con 10% del peso del gránulo de copolímero de tereftalato de polietileno. La relación entre el PET en el núcleo y la MXD6 en el núcleo era de 3:1.

4A, 4B y 4C se procesaron térmicamente durante 12 horas en mezcladoras de vacío giratorias a 230 °C y <1 mmHg. Luego, se secaron las resinas en aire a 300 °F durante aproximadamente 17 horas, se inyectaron en preformas de 27 gramos y se soplaron para formar botellas de 0,5 L. Los datos en la Tabla III indican sólo un leve compromiso del color.

TABLA III - Mediciones de color de las preformas

Construcción	L* de la preforma	a* de la preforma	b* de la preforma	b* de la botella de 0,5 L
4A 95% de revestimiento: PET, 5% Núcleo: MXD6:PET Relación 1:0	38,5	-0,9	-0,53	6,13
4B 90% de revestimiento: PET, 10% Núcleo: MXD6:PET Relación 1:1	39,1	-1,16	-1,16	13,5
4C 85% de revestimiento: PET, 15% Núcleo: 5% MXD6:PET Relación: 1:3	43,9	-0,86	4,84	13,63

Ejemplo 5. Componentes reactivos con oxígeno compartimentados

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

En 5A (muestra control), se prepararon gránulos compartimentados colocando 95% del peso del gránulo de tereftalato de copolietileno (componente inerte al oxígeno) del Ejemplo 1B en el revestimiento y 5% del peso del gránulo de MXD6 (Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) en el núcleo.

En 5B, el Ejemplo Comparativo, se preparó un ejemplo comparativo dispersando homogéneamente aproximadamente 95% del peso del gránulo de copolímero de tereftalato de polietileno, aproximadamente 5% del peso del gránulo de MXD6 (Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) y 125 partes por millón de neodecanoato de cobalto (Shepherd Chemical, 20,5%). Los pesos específicos eran 5396 gramos de copolímero de tereftalato de polietileno (componente inerte al oxígeno), 284 gramos de MXD6 (componente sensible al oxígeno) y 0,71 gramos de pastillas de neodecanoato de cobalto trituradas (promotor).

En 5C, el ejemplo operativo, se prepararon gránulos compartimentados colocando aproximadamente 95% del peso del peso de tereftalato de copolietileno del Ejemplo 1B y 125 partes por millón el peso del gránulo de pastillas de neodecanoato de cobalto trituradas en el revestimiento y aproximadamente 5% del peso del gránulo de MXD6 (Calidad 6007 de la empresa Mitsubishi Gas Chemical, Japón) en el núcleo.

En 5D, el ejemplo confirmatorio, los gránulos compartimentados de 5C se formaron de nuevo en gránulo para mezclar el núcleo y el revestimiento entre sí.

Todos los gránulos se prepararon con el mismo tamaño y luego se analizaron para depurar oxígeno a temperatura ambiente, colocando aproximadamente 4 gramos de gránulos en el vial de cromatografía gaseosa, sellando el vial y analizando la cantidad de oxígeno depurado. Cada vial sólo se analizó una vez. Los resultados de depuración de siete días se indican en la Tabla IV.

La prueba es altamente variable en bajos niveles de depurador de oxígeno. Muchos polímeros, en particular inmediatamente después de la formación en gránulo, miden una baja reactividad con oxígeno, que no aumenta con el tiempo. Por ejemplo, en 5A, el sistema no es reactivo (sin cobalto) y la muestra de un día exhibió 0,0104 cc, mientras que la muestra de siete días exhibió 0,0009 cc de oxígeno reaccionado. La falta de reactividad con oxígeno de la invención (5C) es demostrada por la baja reactividad del día uno, que es similar al control, y ningún aumento del consumo de oxígeno del día uno al día siete. El ejemplo confirmatorio mostró una baja reactividad similar al día uno, pero un marcado aumento del consumo de oxígeno después de siete días, lo cual indica que los materiales son reactivos una vez combinados en una dispersión homogénea.

TABLA IV - Estructura depuradora de oxígeno

ES 2 385 992 T3

Construcción		cc de O2 reaccionado por gramo de gránulos en 1 día	cc de O2 reaccionado por gramo de gránulos en 7 días
5A control	Revestimiento: 95% PET Núcleo: 5% MXD6	0,0104	0,0009
5B Ejemplo Comparativo	Dispersión homogénea del 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm de neodecanoato de cobalto		0,021
5C Ejemplo Operativo	Revestimiento: 95% PET, 125 ppm de neodecanoato de cobalto Núcleo: 5% MXD6	0,0113	0,013
5D Ejemplo Confirmatorio - (5C formado de nuevo en gránulo)	5C formado de nuevo en gránulo dispersión homogénea del 95% PET, 5% MXD6, 125 ppm de neodecanoato de cobalto	0,0114	0,0346

REIVINDICACIONES

1. Un gránulo de resina que comprende respectivos componentes en unas zonas compartimentadas primera y segunda, estando caracterizado dicho gránulo porque comprende un componente sensible al oxígeno, un componente inerte al oxígeno y un promotor de reacción, en el que el componente sensible al oxígeno está presente en la primera zona compartimentada, y en el que el componente inerte al oxígeno está presente en la segunda zona compartimentada, volviéndose reactivo dicho componente sensible al oxígeno cuando está en presencia del promotor, siendo dicho promotor cualquier compuesto que comienza o acelera la reacción del componente sensible al oxígeno con oxígeno, y mostrando dicho componente inerte al oxígeno un aumento de consumo de oxígeno inferior al 10% cuando está puesto en contacto con el promotor en comparación con el caso en el que está sin el promotor, en el que hay una cantidad insuficiente de promotor en contacto directo con el componente sensible al oxígeno para iniciar sustancialmente o catalizar la reacción con oxígeno.
2. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente inerte al oxígeno comprende un poliéster termoplástico.
3. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
4. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.
5. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el componente sensible al oxígeno comprende un compuesto orgánico oxidable.
6. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
7. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
8. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
9. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el metal de transición es cobalto.
10. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno, y compuestos aromáticos pendientes de metilo.
11. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
12. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.
13. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
14. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
15. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
16. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el metal de transición es cobalto.
17. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende polibutadieno y polibutadieno funcionalizado.
18. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
19. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.

20. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 5 21. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
22. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 10 23. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el metal de transición es cobalto.
24. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el componente orgánico oxidable comprende una poliamida que es ácido aminocaproico que reacciona con sí mismo y/o el producto de reacción de un residuo de ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcina o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de ellos, con un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de ellos.
- 15 25. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
26. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
- 25 27. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
28. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el metal de transición es cobalto.
- 30 29. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el componente orgánico oxidable es nailon MXD-6.
30. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 29, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
- 35 31. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 30, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.
- 40 32. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 29, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
33. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
- 45 34. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
35. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el metal de transición es cobalto.
- 50 36. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el poliéster termoplástico es tereftalato de polietileno o un copolímero de tereftalato de polietileno.
37. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
- 55 38. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 37, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.
- 60 39. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
40. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
- 65 41. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el metal de transición está seleccionado

entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.

42. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el metal de transición es cobalto.

5 43. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno comprende un compuesto orgánico oxidable.

44. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 43, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.

10 45. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 44, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.

15 46. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 44, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.

47. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 44, en el que el metal de transición es cobalto.

20 48. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende polibutadieno, polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo.

25 49. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 48, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.

50. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 49, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.

30 51. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 48, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.

52. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 51, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.

35 53. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 51, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.

54. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 51, en el que el metal de transición es cobalto.

40 55. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende polibutadieno y polibutadieno funcionalizado.

45 56. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 55, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.

57. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 56, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.

50 58. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 55, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.

59. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 58, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.

55 60. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 58, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.

61. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 58, en el que el metal de transición es cobalto.

60 62. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno comprende una poliamida que es ácido aminocaproico que reacciona con sí mismo y/o el producto de reacción de un residuo de ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcina o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de ellos, con un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de ellos.

65

63. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 62, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 5 64. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 63, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
65. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 63, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 10 66. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 63, en el que el metal de transición es cobalto.
67. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno es nailon MXD-6.
- 15 68. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 67, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
69. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 68, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.
- 20 70. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 67, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
71. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 70, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
- 25 72. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 70, en el que el metal de transición está seleccionado entre el grupo que comprende cobalto, hierro, manganeso y níquel.
- 30 73. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 70, en el que el metal de transición es cobalto.
74. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el componente sensible al oxígeno es el producto de reacción de segmentos predominantemente policondensados compuestos por uno o más ftalatos seleccionados entre el grupo que comprende tereftalato, ortoftalato e isoftalato, en el que dicho policondensado también está compuesto por uno o más glicoles seleccionados entre el grupo que comprende alfa-hidroomega-hidroxipoli (oxitetrametileno), 1,4-butanodiol, polietilenglicol y etilenglicol, y poliamidas con una cantidad secundaria de segmentos con partes sensibles al oxígeno seleccionados entre el grupo que comprende polibutadieno funcionalizado, oligómeros de polibutadieno no hidrogenados, oligómeros de óxido de polipropileno y compuestos aromáticos pendientes de metilo.
- 35 75. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 67, en el que la segunda zona compartimentada es un revestimiento y la primera zona compartimentada es un núcleo.
- 40 76. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 68, en el que el núcleo está encapsulado por el revestimiento.
77. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 67, en el que el promotor de reacción es un metal de transición.
- 50 78. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 70, en el que el metal de transición está en forma de sal de metal de transición y/o de óxido de metal de transición.
79. Un gránulo de resina de acuerdo con la reivindicación 70, en el que el metal de transición es cobalto.
- 55 80. Un proceso para tratar térmicamente un gránulo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende calentar el gránulo de resina hasta una temperatura que está dentro del rango de 40 °C a una temperatura que es al menos 1 °C inferior a la temperatura a la que el gránulo se torna líquido.
- 60 81. El proceso de acuerdo con la reivindicación 80, en el que el tratamiento térmico comprende exponer el gránulo a una temperatura que está dentro del rango de 70 °C a una temperatura que es al menos 5 °C inferior a la temperatura a la que el gránulo se torna líquido.
- 65 82. El proceso de acuerdo con la reivindicación 81, en el que el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar la cristalinidad del primer componente o el segundo componente al menos 5 por ciento.

- 5 83. El proceso de acuerdo con la reivindicación 81, en el que el primer componente es una primera resina termoplástica y el segundo componente es una segunda resina termoplástica, y el gránulo se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente de modo tal que el aumento de cristalinidad del primer componente agregado para aumentar la cristalinidad del segundo componente es de al menos 5 por ciento.
- 10 84. El proceso de acuerdo con la reivindicación 81, en el que el gránulo de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 15 85. El proceso de acuerdo con la reivindicación 83, en el que al menos una de las resinas termoplásticas tiene una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico, y en el que el gránulo de resina se trata térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar al menos 0,1 dl/g la V.I. de la resina termoplástica con una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico.
- 20 86. El proceso térmico de acuerdo con la reivindicación 80, en el que el primer componente es un poliéster seleccionado entre el grupo que comprende tereftalato de polietileno y tereftalato de copolietileno cristalizable.
- 25 87. El proceso de acuerdo con la reivindicación 86, en el que el tratamiento térmico consiste en exponer el gránulo a una temperatura de entre 70 °C y una temperatura que es 5 °C inferior al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 30 88. El proceso de acuerdo con la reivindicación 86, en el que el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar la cristalinidad del primer componente o del segundo componente al menos 5 por ciento.
- 35 89. El proceso de acuerdo con la reivindicación 81, en el que el segundo componente es una segunda resina termoplástica, y el gránulo se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente de modo tal que el aumento de cristalinidad del primer componente agregado para aumentar la cristalinidad del segundo componente es de al menos 5 por ciento.
- 40 90. El proceso de acuerdo con la reivindicación 88, en el que el gránulo de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 45 91. El proceso de acuerdo con la reivindicación 88, en el que al menos uno de los componentes primero o segundo tiene una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico, y en el que el gránulo de resina se trata térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar al menos 0,1 dl/g la V.I. del componente con una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico.
- 50 92. El proceso de acuerdo con la reivindicación 88, en el que el segundo componente es una poliamida.
- 55 93. El proceso de acuerdo con la reivindicación 92, en el que el tratamiento térmico comprende exponer el gránulo a una temperatura de entre 70 °C y una temperatura que es 5 °C inferior al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 60 94. El proceso de acuerdo con la reivindicación 92, en el que el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar la cristalinidad del primer componente o del segundo componente al menos 5 por ciento.
- 65 95. El proceso de acuerdo con la reivindicación 92, en el que el gránulo de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
96. El proceso de acuerdo con la reivindicación 92, en el que al menos uno de los componentes primero o segundo tiene una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico, y en el que el gránulo de resina se trata térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar al menos 0,1 dl/g la V.I. del componente con una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico.
97. El proceso de acuerdo con la reivindicación 92, en el que la poliamida comprende un residuo de una unidad repetitiva de ácido aminocaproico y/o la unidad repetitiva de A-D, donde A es el residuo de un ácido dicarboxílico que comprende ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dicarboxílico de resorcina o ácido naftalendicarboxílico, o una mezcla de ellos, y D es un residuo de una diamina que comprende m-xililendiamina, p-xililendiamina, hexametilendiamina, etilendiamina o 1,4-ciclohexanodimetilamina, o una mezcla de ellos.
98. El proceso de acuerdo con la reivindicación 97, en el que el tratamiento térmico comprende exponer el gránulo a una temperatura de entre 70 °C y una temperatura que es 5 °C inferior al punto de fusión cristalino del poliéster.

99. El proceso de acuerdo con la reivindicación 97, en el que el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar la cristalinidad del primer componente o del segundo componente al menos 5 por ciento.
- 5 100. El proceso de acuerdo con la reivindicación 97, en el que el gránulo de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 10 101. El proceso de acuerdo con la reivindicación 97, en el que al menos uno de los componentes primero o segundo tiene una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico y en el que el gránulo de resina se trata térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar al menos 0,1 dl/g la V.I. del componente con una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico.
- 15 102. El proceso de acuerdo con la reivindicación 92, en el que la poliamida es nailon MXD-6.
103. El proceso de acuerdo con la reivindicación 102, en el que el tratamiento térmico comprende exponer el gránulo a una temperatura de entre 70 °C y una temperatura que es 5 °C inferior al punto de fusión cristalino del poliéster.
- 20 104. El proceso de acuerdo con la reivindicación 102, en el que el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar la cristalinidad del primer componente o del segundo componente al menos 5 por ciento.
- 25 105. El proceso de acuerdo con la reivindicación 104, en el que el gránulo de resina tiene humedad antes del procesamiento térmico, y el gránulo de resina se procesa térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar al menos la mitad de la humedad presente antes del procesamiento térmico.
- 30 106. El proceso de acuerdo con la reivindicación 102, en el que al menos uno de los componentes primero o segundo tiene una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico, y en el que el gránulo de resina se trata térmicamente en el rango de temperatura durante un tiempo suficiente para aumentar al menos 0,1 dl/g la V.I. del componente con una V.I. de al menos 0,2 dl/g antes del tratamiento térmico.



