

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 324**

51 Int. Cl.:

**B29C 45/60** (2006.01)

**B29C 47/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09767011 .1**

96 Fecha de presentación: **02.06.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2300211**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Modelos de husillo que presentan un rendimiento mejorado con resinas de pet de bajo punto de fusión**

30 Prioridad:

**19.06.2008 US 74033 P**

**26.05.2009 US 471891**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**07.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**07.12.2012**

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)**

**Ricardo Margain No. 444Torre sur, Piso 16Col.**

**Valle del Campestre**

**66265 San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon , MX**

72 Inventor/es:

**SHELBY, MARCUS DAVID;**

**DONELSON, MICHAEL EUGENE;**

**COLHOUN, FREDERICK LESLIE;**

**STAFFORD, STEVEN, LEE;**

**STEWART, MARK EDWARD;**

**WEINHOLD, STEPHEN;**

**BRANSCOME, LARRY WAYNE;**

**BOOCHARD, EDWARD LEWIS y**

**ESTEP, ROBERT NOAH**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

ES 2 392 324 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

Modelos de husillo que presentan un rendimiento mejorado con resinas de pet de bajo punto de fusión

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere al procesamiento óptimo de las resinas de PET caracterizadas por tener temperaturas de pico de fusión bajas, pequeños gradientes de peso molecular entre los gránulos, o no haber sido procesadas en estado sólido, con el fin de maximizar el rendimiento en un dispositivo de procesamiento en estado fundido y  
10 minimizar los defectos de calidad, tales como las burbujas y los geles.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las resinas de tereftalato de polietileno (PET) resinas para la industria de las botellas han sido producidas  
15 tradicionalmente mediante procedimientos de fabricación en estado sólido. En el procedimiento de estado sólido, un PET de bajo peso molecular se produce en primer lugar mediante un procedimiento en fase fundida antes de ser granulado y enfriado. Después de la granulación, el PET es pasado entonces a través de un cristalizador, seguido de un aparato de estado sólido, en el que la polimerización continúa hasta alcanzar el peso molecular (o IV) objetivo. La principal característica del procedimiento de estado sólido es que se lleva a cabo a una temperatura por debajo  
20 del punto de fusión ( $T_m$ ) de la resina, de manera gránulos son capaces de cristalizar a niveles muy altos. Además, los largos tiempos de recocido en el procedimiento de estado sólido permiten que los cristales se vuelvan más uniformes y «perfeccionado», lo que, en consecuencia, aumenta su punto de fusión. Los gránulos típicos procesados en estado sólido presentan una  $T_m$  de aproximadamente 240 °C.

25 En contraste con el PET procesado en estado sólido, las resinas «solo en fase fundida» recientemente introducidas se preparan hasta su IV final en el reactor principal (y por encima de  $T_m$ ) sin ninguna polimerización posterior en estado sólido (véanse, por ejemplo, las siguientes referencias (1) E. Van Endert, International Fiber Journal, pp39-41, agosto de 2006; (2) Brigitta Otto, et al, International Fiber Journal, pp44-45, agosto de 2006, (3) US20060046004, (4) US20060047102 y EP 1574 538 A1. Las resinas procesadas en fase fundida presentan  
30 ventajas en productos sensibles al sabor, como la cerveza, los zumos, el agua, etc., ya que la generación de acetaldehído se puede controlar de forma más rigurosa (el acetaldehído es un subproducto de la degradación del PET con un sabor dulce y afrutado, que se forma cuando la resina se calienta demasiado). En las resinas procesadas únicamente en fase fundida, la cristalización de los gránulos normalmente se produce como consecuencia del calor retenido en el material durante el procedimiento de granulación, de modo que el punto de  
35 fusión y la cristalinidad total son mucho más bajos que los de las resinas procesadas en estado sólido tradicionales. Si se desea, es posible realizar un tratamiento de recocido adicional con el fin de incrementar la  $T_m$  y la cristalinidad. No obstante, esto añade una etapa de procesamiento adicional. Los típicos picos de punto de fusión bajo ( $TM_1$ ) de las resinas de PET procesadas en fase fundida están comprendidos entre aproximadamente 150 y 230 °C.

40 A lo largo de los años se han desarrollado las condiciones óptimas del procesamiento en estado fundido para las resinas de poliéster procesadas en estado sólido tradicionales. Estas condiciones incluyen el diseño del husillo para extrusoras y máquinas de moldeo por inyección, las temperaturas de funcionamiento, las tasas de producción o las RPM del husillo, y similares. Las condiciones óptimas del procesamiento en estado fundido permiten alcanzar una tasa de producción máxima de artículos tales como preformas o láminas con mínimos defectos de calidad. Dadas las  
45 diferencias en términos de pico de punto de fusión bajo y cristalinidad de las resinas procesadas únicamente en fase fundida en comparación con las resinas procesadas en estado sólido, surge la necesidad de volver a optimizar las condiciones del procesamiento en estado fundido para las nuevas resinas procesadas únicamente en fase fundida.

Además de maximizar la tasa de producción en términos de tasas de extrusión/inyección más rápidas, también  
50 surge la necesidad de una resina y un procedimiento que se puedan llevar a cabo a menores temperaturas que el actual PET procesado en estado sólido. Una masa fundida de polímero más fría tarda menos tiempo en solidificar en el molde y, por lo tanto, se puede expulsar con mayor rapidez, lo que se traduce en un menor tiempo de ciclo total. También se observa una ventaja secundaria marcada por el hecho de que las resinas más frías generan menores niveles de acetaldehído. La limitación de la temperatura de procesamiento en estado fundido más baja posible, al  
55 procesar resinas procesadas en estado sólido, surge debido a su alta  $T_m$  y cristalinidad muy elevada, lo que impide que puedan ser moldeadas por debajo de aproximadamente entre 280 y 290 °C. La masa fundida se debe calentar suficientemente como para que la fusión elimine completamente toda la cristalinidad, de lo contrario los defectos de los cristales residuales que se arrastran en el procedimiento sirven como puntos de nucleación durante el enfriamiento. Esta nucleación acelera significativamente la velocidad de cristalización en la preforma y puede llevar a

una turbidez inaceptable y deficientes propiedades de moldeo por soplado de la botella final.

Las resinas procesadas únicamente en fase fundida son menos propensas a presentar estos cristales residuales formadores de turbidez, dada su menor  $T_m$  y cristalinidad. Por lo tanto, se plantea la hipótesis de que debería ser posible procesar estas resinas procesadas en fase fundida a menores temperaturas y con un tiempo de ciclo más rápido. No obstante, el obstáculo para la consecución de este objetivo han sido los defectos por burbujas y partes no fundidas encontrados al utilizar los diseños de husillo tradicionales. Estos defectos han obligado a los procesadores a llevar a cabo los procedimientos a mayor temperatura y/o con menor velocidad con el fin de compensar estos defectos. Por lo consiguiente, también surge la necesidad de un diseño de husillo que proporcione un producto extrudido uniforme y relativamente exento de defectos a temperaturas más bajas, sin menoscabo de la tasa de producción. Un husillo con estas características permitiría lograr menores tiempos de ciclo y reducir las tasas de generación de acetaldehído. La presente invención aborda estas necesidades.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Hemos descubierto un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende: (a) la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido, (b) la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un poliéster fundido, y (c) la formación de un artículo a partir del poliéster fundido. Las partículas de poliéster comprenden (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol, basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster. Las partículas de poliéster se caracterizan además por una o más de las siguientes condiciones. Las partículas de poliéster pueden poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido entre 140 °C y 220 °C, o entre 140 °C y 230 °C, y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Las partículas de poliéster pueden presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C. Las partículas de poliéster pueden poseer una  $It.V.$  (viscosidad intrínseca) en su superficie que es menor de 0,25 dl/g mayor que la  $It.V.$  en su centro. Las partículas de poliéster pueden no haber sido procesadas en estado sólido. El dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total,  $L$ , una longitud de la zona de alimentación comprendida en el intervalo de entre 0,16  $L$  y 0,45  $L$ , un ángulo de conicidad,  $\Phi$ , comprendido en el intervalo de entre 0,5 grados y 5,0 grados, y una relación de compresión,  $CR$ , comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 5,0.

Asimismo, hemos descubierto un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende (a) la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido, (b) la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un poliéster fundido, y (c) la formación de un artículo a partir del poliéster fundido. Las partículas de poliéster comprenden (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol, basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster. Las partículas de poliéster se caracterizan además por una o más de las siguientes condiciones. Las partículas de poliéster pueden poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido entre 140 °C y 220 °C, o entre 140 °C y 230 °C, y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Las partículas de poliéster pueden presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C. Las partículas de poliéster pueden poseer una  $It.V.$  (viscosidad intrínseca) en su superficie que es menor de 0,25 dl/g mayor que la  $It.V.$  en su centro. Las partículas de poliéster pueden no haber sido procesadas en estado sólido. El dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total,  $L$ , y una longitud de la zona de alimentación,  $f \cdot L$  (es decir,  $f$  multiplicado  $L$  veces), en la que  $f$  representa una fracción del total del husillo que se encuentra la zona de alimentación, un ángulo de conicidad,  $\Phi$ , en grados, y una relación de compresión,  $CR$ , de tal manera que se cumpla la siguiente fórmula:

$$- 0,4 \leq 7,64*f - 0,96*CR - \phi + 0,601 \leq + 0,4$$

## BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

5 La figura 1 ilustra un husillo de propósito general.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

## Definiciones

10

«Artículo» se refiere a cualquier objeto de fabricación en el que se pueda conformar un polímero de poliéster. Como ejemplos no limitantes de artículos se incluyen preformas de botellas, láminas, películas, bandejas, varillas, tubos, tapas, filamentos y fibras.

15 «Contrapresión» se refiere a la fuerza definida por el operador que se opone a la retracción de un husillo de moldeo por inyección mientras está girando. A medida que el husillo gira, transporta el polímero hacia adelante hasta una región de cojín de masa fundida situada en el extremo del husillo, al tiempo que lo traslada simultáneamente hacia la parte posterior del cuerpo cilíndrico. Una contrapresión elevada disminuye la velocidad de retracción del husillo, de forma que se imparte al polímero una mayor energía de rotación del husillo y de cizallamiento.

20

«Temperatura del cuerpo cilíndrico» se refiere al punto de consigna de la temperatura en el cuerpo cilíndrico en el que está contenido el husillo. Representa la temperatura aplicada al polímero.

25 «Burbujas» se refiere a defectos en los artículos de poliéster que se caracterizan por un vacío, que puede incluir aire atrapado, dentro de la matriz de poliéster.

30 «Componente de ácido carboxílico», «residuos de ácido carboxílico» o «residuos de componente de ácido carboxílico» se refiere al radical carboxilo que está presente en el poliéster. Se entiende que estos residuos pueden ser el resultado de la reacción entre los ácidos carboxílicos o los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de un ácido carboxílico.

35 «Relación de compresión» se refiere a en qué medida el husillo compacta la resina durante la fusión y la transición. Se trata de la relación entre la profundidad de la zona de alimentación dividida entre la profundidad de la zona de fusión. En el caso de las zonas de dosificación con profundidad de filete variable, se supone que la profundidad de la zona de fusión es el promedio entre las profundidades más superficiales y más profundas.

40 «Longitud de la zona de alimentación» se refiere a la longitud del husillo en la que los gránulos se añaden en primer lugar y desde donde son transportados. Se puede expresar en términos de longitud real, o en términos de la fracción  $f$ , sobre la base de la longitud total del husillo  $L$ , de tal forma que  $f*L$  (es decir,  $f$  multiplicado por  $L$ ) es la longitud real de la zona de alimentación. De manera alternativa, puesto que la mayoría de los husillos tienen un diseño de paso cuadrado o de aproximadamente paso cuadrado, es frecuente representar la longitud de la zona de alimentación en unidades de «giros» o «diámetros (D)». Por ejemplo, una longitud de la zona de alimentación que sea de «10 D» en un husillo con un diámetro de 2,54 cm (1 pulgada), tendría una longitud real de la zona de alimentación de 25,4 cm (10 pulgadas). Del mismo modo, dentro de esta zona de alimentación, habría aproximadamente 10 vueltas o giros del husillo (si fuese de paso cuadrado).

50 «Geles» o «partes no fundidas» se refiere a los defectos en un artículo de poliéster caracterizados por una porción de material semicristalino incrustada en una matriz por lo demás sustancialmente amorfa, o partículas sustancialmente duras con relación a la matriz de poliéster que se manifiestan como una falta de homogeneidad óptica.

«Componente de hidroxilo», «residuos de hidroxilo» o «residuos de componente de hidroxilo» se refiere al radical hidroxilo que está presente en el poliéster.

55 «Máquina de moldeo por inyección» se refiere a una extrusora en estado fundido que está acoplada con un émbolo que fuerza el paso de la masa fundida de polímero para convertirla en un artículo con una forma específica. Las máquinas de moldeo por inyección pueden ser de una sola etapa o de varias etapas.

«Viscosidad intrínseca» o «It.V.» se refiere a los valores expresados en unidades de dl/g calculados a partir de la

viscosidad inherente medida típicamente a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano de acuerdo con los cálculos descritos inmediatamente antes del ejemplo 1 expuesto más adelante. La viscosidad inherente y la viscosidad intrínseca se utilizan ampliamente como mediciones indirectas del peso molecular en los procedimientos con poliéster. Para la medición del gradiente de It.V. en los gránulos, la viscosidad inherente se calcula a partir de la media ponderada del peso molecular que se mide mediante GPC.

«Extrusora en estado fundido» se refiere a una máquina con un husillo giratorio en un cuerpo cilíndrico que plastifica las partículas de polímero para convertirlas en una corriente de masa fundida de polímero. En una extrusora, por lo general el husillo gira continuamente, pero no realiza ningún otro movimiento de traslación ni de desplazamiento alternativo.

«Pico de fusión» se refiere a un extremo local en la primera exploración de calentamiento DSC realizada en una resina de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

«Dispositivo de procesamiento en estado fundido» se refiere a la etapa del procedimiento en la que un polímero de poliéster sólido se funde y se conforma en un artículo.

«Poliéster fundido» se refiere a un poliéster por encima de su temperatura de pico de fusión, y por encima de su temperatura de pico de fusión baja en el caso de que existiese más de un pico de fusión.

«Porcentaje de cristalinidad» se refiere al porcentaje en peso del poliéster que se encuentra en un estado cristalino, en oposición a un estado amorfo.

«Partículas de poliéster» se refiere a objetos discretos de polímero de poliéster, tales como gránulos de poliéster.

«Residuo» se refiere al resto o radical que es el producto resultante de las especies químicas en un esquema de reacción particular o posterior formulación o producto químico, independientemente de si el resto o radical se obtiene realmente a partir de las especies químicas. La reacción de un compuesto de ácido dicarboxílico con un compuesto de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a las proporciones en % en moles indicadas, ya que, si así se desea, es posible utilizar un gran exceso de un compuesto de hidroxilo, por ejemplo, del orden de hasta el 200% en moles con respecto al 100% en moles del ácido policarboxílico utilizado. No obstante, el polímero de poliéster sintetizado mediante la reacción contiene las cantidades indicadas de residuos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y de residuos de hidroxilo. Así pues, un residuo de etilenglicol en un poliéster se refiere a una o más unidades  $-OCH_2CH_2O$  repetidas en el poliéster, independientemente de si se usa o no etilenglicol para preparar el poliéster.

«Procedimiento de estado sólido» se refiere a una etapa de procesamiento de poliéster llevada a cabo en un poliéster sólido, típicamente en forma de partículas o gránulos, en el que se emplean técnicas de polimerización que dan como resultado un aumento de la It.V. de las partículas en más de 0,03 dl/g. Los poliésteres procesados en estado sólido han sido objeto de un procedimiento de estado sólido con el objetivo de aumentar su peso molecular.

«Ángulo de conicidad» o «ángulo de transición» se refiere a la pendiente a la que la profundidad de la zona de alimentación del husillo cambia a la profundidad de la zona de dosificación y se expresa en unidades de grados. En el caso de los husillos con múltiples secciones de transición, se refiere al ángulo de conicidad de la primera transición, que es la más importante para la presente invención. Véase la figura 1.

«Poliéster virgen» se refiere a un poliéster directamente procedente de un procedimiento de fabricación que no ha sido previamente extrudido, así como a los desechos de poliéster o al material de poliéster remolido. El término poliéster virgen es el opuesto del poliéster con posterioridad al consumo, que ha sido moldeado en un artículo, utilizado por un consumidor y que ha entrado en la corriente de reciclaje bien para su tratamiento mecánico o químico.

A menos que se indique lo contrario, se ha de entender, en todos los casos, que el término «aproximadamente» modifica a todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades tales como peso molecular, condiciones de reacción, y similares utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se deseen obtener mediante la presente invención. Como mínimo, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos presentado y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

Además, los intervalos indicados en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones tienen como objetivo incluir específicamente el intervalo completo y no solo el o los extremos. Por ejemplo, un intervalo indicado como entre 0 y 10 pretende exponer todos los números enteros entre 0 y 10 tales como, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, etc., todos los números fraccionarios entre 0 y 10, por ejemplo 1,5, 2,3, 4,57, 6,1113, etc., y los extremos 0 y 10. Además, un intervalo asociado con grupos sustituyentes químicos, tales como, por ejemplo, «hidrocarburos C<sub>1</sub> a C<sub>s</sub>», pretende incluir y exponer específicamente los hidrocarburos C<sub>1</sub> y C<sub>s</sub>, así como hidrocarburos C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>.

A pesar de que los parámetros e intervalos numéricos que describen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada respectivamente en sus mediciones de ensayo.

Una realización de la invención consiste en un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende (a) la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido, (b) la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un poliéster fundido, y (c) la formación de un artículo a partir del poliéster fundido. Las partículas de poliéster comprenden (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol, basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster. Las partículas de poliéster se caracterizan además por una o más de las siguientes condiciones. Las partículas de poliéster pueden poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido entre 140 °C y 220 °C, o entre 140 °C y 230 °C, y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Las partículas de poliéster pueden presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C. Las partículas de poliéster pueden poseer una It.V. (viscosidad intrínseca) en su superficie que es menor de 0,25 dl/g mayor que la It.V. en su centro. Las partículas de poliéster pueden no haber sido procesadas en estado sólido. El dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total, L, una longitud de la zona de alimentación comprendida en el intervalo de entre 0,16 L y 0,45 L, un ángulo de conicidad, Φ, comprendido en el intervalo de entre 0,5 grados y 5,0 grados, y una relación de compresión, CR, comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 4,0.

El polímero de poliéster de la invención contiene en su cadena polimérica unidades repetidas de tereftalato de etileno. El polímero de poliéster comprende:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80% en moles, al menos el 90 por ciento en moles, al menos el 92 por ciento en moles, al menos el 93 por ciento en moles o al menos el 96 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80% en moles, al menos el 90 por ciento en moles, al menos el 92 por ciento en moles, al menos el 93 por ciento en moles o al menos el 96 por ciento en moles de residuos de etilenglicol,

basados en el 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

Normalmente, los poliésteres como poli(tereftalato de etileno) se preparan haciendo reaccionar un diol como etilenglicol con ácido dicarboxílico en forma del ácido libre o su éster dialquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> para producir un monómero y/o oligómeros de éster, que seguidamente son policondensados para producir el poliéster. Se puede(n) hacer reaccionar más de un compuesto que contiene(n) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s) durante el procedimiento. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contiene(n) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s) que forman parte del citado producto de poliéster comprenden el «componente de ácido carboxílico». El % en moles de todos los compuestos que contiene(s) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s) que están en el producto asciende(n) a 100. Los «residuos» de compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s) que están en el citado producto de poliéster se refieren a la parte del(de los) citado(s) compuesto(s) que permanece en el citado producto de poliéster después de que el(los) citado(s) compuesto(s) es(o son) condensado(s) con compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) hidroxilo y policondensado(s)

para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

Más de un compuesto que contiene grupo(s) hidroxilo o sus derivados pueden formar parte del (o de los) producto(s) del polímero de poliéster. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) hidroxilo o sus derivados pueden formar parte del(de los) citado(s) producto(s) de poliéster que comprende el componente de hidroxilo. El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o su(s) derivado(s) que están en el(los) citado(s) producto(s) asciende(n) a 100. Los «residuos» de compuesto(s) con grupos funcionales hidroxilo o su(s) derivado(s) que están en el citado producto de poliéster se refieren a la parte del(de los) citado(s) compuesto(s) que permanece en el citado producto de poliéster después de que el(los) citado(s) compuesto(s) es(o son) condensado(s) con compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s) y policondensado(s) para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

El % en moles de los residuos de hidroxilo y residuos de ácido carboxílico en el (o los) producto(s) puede ser determinado mediante RMN protónica.

Entre los derivados de ácido tereftálico se incluyen los tereftalatos de dialquilo de C<sub>1</sub> C<sub>4</sub> y los naftalatos de dialquilo de C<sub>1</sub> C<sub>4</sub>, tales como el tereftalato de dimetilo.

Además del componente del diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico o mezclas de los mismos, el (o los) componente(s) de ácidos carboxílicos del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos modificadores adicionales de ácidos carboxílicos. Estos compuestos modificadores adicionales de ácidos carboxílicos incluyen compuestos de ácidos monocarboxílicos, compuestos de ácidos dicarboxílicos y compuestos con un número superior de grupos de ácidos carboxílicos. Entre los ejemplos se incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan preferentemente entre 8 y 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan preferentemente entre 4 y 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que presentan preferentemente entre 8 y 12 átomos de carbono. Como ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) de ácido se encuentran el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, y similares, siendo el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y el ácido ciclohexanodicarboxílico los más preferentes. Se debe entender que el uso de los correspondientes anhídridos de ácidos, ésteres y cloruros de ácidos de estos ácidos está incluido en la expresión «ácido carboxílico». Es posible también que compuestos de tricarboxilo y compuestos con un número superior de grupos de ácido carboxílico modifiquen el poliéster.

Además de un componente de hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente de hidroxilo del presente poliéster puede incluir monooles, dioles adicionales modificadores o compuestos con un número superior de grupos hidroxilo. Entre los ejemplos de compuestos modificadores de hidroxilo se incluyen dioles cicloalifáticos que presentan preferentemente entre 6 y 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que presentan preferentemente entre 3 y 20 átomos de carbono. Como ejemplos más específicos de tales dioles se incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropanodiol-(1, 3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxil-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener comonomeros tales como ácido isoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

Las partículas de partículas de polímero de poliéster pueden poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los citados al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con una temperatura de pico comprendida en el intervalo de entre 140 °C y 220 °C, o comprendida en el intervalo de entre 140 °C y 230 °C, y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. En la solicitud de patente de EE. UU. número 11/018119 presentada el 21 de diciembre de 2004, que se incorpora completamente en la presente patente a modo de referencia, se describen partículas de polímero de poliéster con esta característica. Por punto de fusión se entiende la temperatura pico de las endotermas en un calorímetro diferencial de barrido (DSC), que incrementa la temperatura a una velocidad de 20 °C/min en una muestra de un peso aproximado de 10 mg. No es necesario llevar a cabo un análisis por DSC sobre las partículas, sino solamente que las partículas tengan la morfología indicada. Las pruebas indicadas revelan las propiedades del polímero y solo es necesario llevarlas a cabo con el objetivo de determinar si un polímero posee o no las características mencionadas.

En un ejemplo, las partículas de polímero de poliéster muestran al menos dos picos de fusión. Se considera que el punto máximo de fusión bajo es  $T_{m1}$ , como se explica más adelante, que se clasifica como un pico de fusión cuando el área bajo la curva de calentamiento en una primera exploración de calentamiento DSC toma al menos el valor absoluto de 1 J/g. Si el área bajo la curva es menor que 1 J/g, la incertidumbre en torno a si la curva es realmente un pico o no se vuelve demasiado alta. Además, se puede determinar que existen al menos dos picos cuando la(s) endoterma(s) en una exploración DSC muestran al menos cuatro pendientes, una primera pendiente que se separa con respecto a una línea de base, una segunda pendiente de signo opuesto a la primera pendiente, y una tercera pendiente de signo opuesto de la segunda pendiente, y una cuarta pendiente de signo opuesto a la tercera pendiente. Las ubicaciones de los picos de temperatura en cada curva definen los puntos de fusión en esa curva de calentamiento. A los efectos de calcular el área de las endotermas de fusión, el punto de división entre dos picos es el punto entre los picos en el que la curva más se aproxima a la línea de base.

En este ejemplo, si aparecen dos o más picos en una curva de calentamiento obtenida en una primera exploración de calentamiento DSC, entonces el primer pico es el pico de punto de fusión bajo  $T_{m1}$ , y el segundo pico es el pico de punto de fusión alto  $T_{m2}$  de tal modo que  $T_{m1} < T_{m2}$ . El pico de punto de fusión bajo de las partículas de polímero se encuentra comprendido en un intervalo de entre 140 °C y 220 °C, o en un intervalo de entre 140 °C y 230 °C. El pico de punto de fusión bajo del polímero de poliéster también puede presentar una temperatura del pico de punto de fusión comprendida en el intervalo de entre 140 °C y 195 °C, 140 °C y 200 °C, 140 °C y 210 °C, 150 °C y 195 °C, 150 °C y 200 °C, 150 °C y 210 °C, 150 °C y 220 °C, 150 °C y 230 °C, 160 °C y 195 °C, 160 °C y 200 °C, 160 °C y 210 °C, 160 °C y 220 °C, 160 °C y 230 °C, 170 °C y 195 °C, 170 °C y 200 °C, 170 °C y 210 °C, 170 °C y 220 °C, o 170 °C y 230 °C.

En algunos casos, dependiendo de la historia térmica específica de los gránulos de resina de poliéster, la curva de calentamiento DSC obtenida en una primera exploración de calentamiento DSC puede mostrar un hombro endotérmico en el lado de baja temperatura del principal pico de fusión endotérmico en lugar de dos picos de fusión separados y bien definidos. Un hombro endotérmico de baja temperatura de este tipo se define por medio de la curva obtenida por la primera derivada con respecto a la temperatura de la curva de DSC original. El hombro aparece como un pico en la curva derivada. Al aumentar la temperatura, la curva derivada se separa de la línea de base (a la temperatura A) en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C, o menor de o igual a 190 °C, o menor de o igual a 180 °C, y entonces alcanza un desplazamiento máximo con respecto a la línea de base, y seguidamente invierte su dirección y se acerca o regresa a la línea de base, pero no cruza la línea de base. A temperaturas aún más elevadas, la curva derivada invierte la dirección (a la temperatura B) y de nuevo se inclina hacia la dirección endotérmica, que marca el comienzo del pico de fusión principal en la curva de DSC original. El calor de fusión representado por el hombro se corresponde con el área bajo la curva de DSC original entre las temperaturas A y B, y debe ser mayor o igual que el valor absoluto de 1 J/g para ser considerado como un verdadero hombro. Los expertos en la materia reconocerán que pueden aparecer un leve ruido instrumental en la curva de DSC original en forma de picos de corta duración y gran amplitud en la curva derivada. Tal ruido puede ser filtrado aplicando el requisito de que se ignoren todas las características de la curva derivada que abarquen menos de 5 °C.

Alternativamente, las partículas de poliéster pueden presentar uno o más puntos de fusión que, cuando se miden mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presentan una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C, o menor de o igual a 190 °C, o menor de o igual a 180 °C. En la solicitud de patente de EE. UU. número 11/018119 también se describen partículas de polímero de poliéster con esta característica. En este ejemplo, la curva de calentamiento DSC puede mostrar solo un punto de fusión, o bien pueden presentar dos puntos de fusión. En cualquier caso, la historia térmica de las partículas es tal que presentan al menos un punto de fusión que, cuando se mide en una primera exploración de calentamiento DSC, muestra una curva de calentamiento que comienza a separarse de la línea de base a una temperatura menor de o igual a 200 °C. En este ejemplo, el área de la curva endoterma representada por el pico de fusión que se separa de la línea de base a una temperatura menor de o igual a 200 °C toma al menos el valor absoluto de 1 J/g.

El área de la curva endoterma también puede ser al menos el valor absoluto de 1,5 J/g, o al menos el valor absoluto de 2 J/g.

Alternativamente, las partículas de polímero de poliéster poseen una superficie y un centro, y la  $l_{t.V}$  en la superficie de la partícula puede ser menor de 0,25 dl/g mayor que la  $l_{t.V}$  en el centro de la partícula. En la solicitud de patente de EE. UU. número 10/795783 presentada el 8 de marzo de 2004, que se incorpora completamente en la presente patente a modo de referencia, se describen partículas de polímero de poliéster con esta característica. Las



partículas de polímero de poliéster pueden poseer una It.V. en la superficie de la partícula de menos de 0,20 dl/g mayor que la It.V. en el centro de la partícula, una It.V. en la superficie de la partícula de menos de 0,15 dl/g mayor que la It.V. en el centro de la partícula, una It.V. en la superficie de la partícula de menos de 0,10 dl/g mayor que la It.V. en el centro de la partícula, o un It.V. en la superficie de la partícula de menos de 0,05 dl/g mayor que la It.V. en el centro de la partícula. En este ejemplo, la It.V. del polímero de poliéster en la superficie de la partícula puede ser mucho menor que la It.V. en el centro de la partícula. No obstante, en otro ejemplo se da a conocer una partícula de poliéster que posee un pequeño gradiente de It.V. entre la superficie y el centro tal que el valor absoluto de la diferencia de It.V. entre el centro del gránulo y la superficie del gránulo es menor de 0,25 dl/g, menor de 0,20 dl/g, menor de 0,15 dl/g, menor de 0,10 dl/g, o menor de 0,50 dl/g. En otro ejemplo, en una masa de partículas con un volumen de 1 metro cúbico o más, el promedio de las diferencias entre la It.V. de la superficie de las partículas y la It.V. del centro de las partículas en la masa no es mayor de 0,25 dl/g, o no es mayor de 0,20 dl/g, o no es mayor de 0,15 dl/g, o no es mayor de 0,10 dl/g, o no es mayor de 0,05 dl/g.

La superficie del gránulo se define como entre el 8 y el 12% exterior en masa, mientras que el centro es entre el 8 y el 16% interior en masa alrededor del punto central de la partícula. Si bien puede resultar complicado determinar con precisión el punto central de una partícula de forma irregular, se trata de la mejor aproximación de la intersección entre la mayor parte de las líneas rectas que se puedan dibujar a través de la partícula entre los bordes o esquinas que se encuentren a la distancia más larga entre sí. Para medir la It.V. de la superficie y del centro, se disuelve gradualmente una pluralidad de 10 gránulos de un lote de acuerdo con el procedimiento expuesto a continuación, y la media ponderada de todos los cortes medidos dentro del primer 8-12% en masa disuelto, que representa la superficie del gránulo, se registra como la It.V. de la superficie, y la media ponderada de todos los cortes medidos dentro del último 8-16% en masa disuelto, que representa el centro, se registra como la It.V. del centro, y el gradiente se calcula como la diferencia entre la It.V. de la superficie inferior y la It.V. del centro. El número de mediciones tomadas dentro de cada intervalo no está limitado, y puede llegar a ser tan solo una medición. El procedimiento GPC descrito a continuación se utiliza para medir por separado la It.V. de cada porción disuelta. De esta forma, se puede medir un gradiente desde la superficie de la partícula hasta llegar al centro de la partícula, tomando solamente un corte desde la superficie hasta el centro o tantos cortes en a través de la partícula como se desee. Alternativamente, la partícula se corta con un microtomo, se separa un fragmento de la superficie, se separa un fragmento del centro, y seguidamente se miden por separado mediante el procedimiento de GPC que se describe a continuación.

A continuación se describe un procedimiento generalizado para la determinación del gradiente del peso molecular, representado por el gradiente de It.V., a través de los gránulos. Una pluralidad de gránulos, por ejemplo cinco o 10 gránulos, o incluso un único gránulo, se puede colocar en una pequeña cesta de malla de alambre de acero inoxidable. Si se utiliza una pluralidad de gránulos, los gránulos deben ser sustancialmente del mismo tamaño. La cesta se coloca en un pequeño matraz que contiene aproximadamente, por ejemplo, entre 3 y 4 ml de disolvente GPC agitado (70% de hexafluoroisopropanol, 30% de cloruro de metileno) por gramo de poliéster, de tal manera que los gránulos se encuentren sumergidos en el disolvente. Esto hace que la capa exterior de los gránulos se disuelva en el disolvente de GPC. Después de un período apropiado en función de la velocidad de disolución de los gránulos, la cesta se retira del matraz. El período apropiado es el tiempo necesario para disolver la fracción en peso deseada del gránulo. El experto en la materia reconocerá que el tiempo apropiado se puede determinar fácilmente realizando un simple conjunto de experimentos de disolución. El procedimiento se repite de forma secuencial utilizando disolvente nuevo para cada ciclo hasta que los gránulos se disuelvan por completo. La solución de cada ciclo de disolución («corte») se diluye con disolvente GPC adicional con el fin de para incrementar el volumen hasta una cantidad constante para todas las muestras, por ejemplo, 10,0 ml, de tal manera que la mayoría de las soluciones posean una concentración comprendida en el intervalo de entre 0,3 y 0,5 mg/ml. La distribución del peso molecular de cada «corte» se mide inyectando 10 ml en la GPC. La It.V. se calcula a partir del  $\langle M \rangle_w$  utilizando las relaciones dadas a continuación. La masa de polímero presente en cada «corte» se calcula como el área del pico del cromatograma para ese «corte» dividido entre el área del pico del cromatograma total para todos los «cortes» de esa muestra.

La It.V. a través de los gránulos se determina midiendo la media ponderada del peso molecular del poliéster mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), a partir del cual se puede calcular la It.V. como se describe a continuación. El análisis por GPC se utiliza para estimar el peso molecular de los gránulos de poliéster con el fin de determinar el gradiente del peso molecular desde la superficie hasta el centro de las partículas:

Disolvente: 95/5 en volumen de cloruro de metileno/hexafluoroisopropanol + 0,5 g/l de nitrito de tetraetilamonio  
 Temperatura: ambiente  
 Caudal: 1 ml/min

Solución de muestra: 4 mg de polímero de poliéster en 10 ml de azeótropo de cloruro de metileno/hexafluoroisopropanol (~ 70/30 en vol) + 10 µl de tolueno como marcador de caudal. En el caso de materiales rellenos, la masa de la muestra se incrementa de modo que la masa de polímero sea de aproximadamente 4 mg, y la solución resultante se pasa a través de un filtro de 0,45 µm de teflón.

5 Volumen de inyección: 10 µl

Conjunto de columna: Polymer Laboratories 5 µm PLgel, Guard + Mixed C

Detección: absorbancia UV a 255 nm

Calibradores: patrones de poliestireno monodispersado, PM = 580 a 4.000.000 g/mol, donde PM es el peso molecular pico Parámetros de calibración universales:

10 PS K = 0,1278 a = 0,7089

PET K = 0,4894 a = 0,6738

Los parámetros de calibración universales se determinan mediante regresión lineal para obtener las medias ponderadas correctas de los pesos moleculares para un conjunto de cinco muestras de polímero de poliéster  
15 previamente caracterizadas por dispersión de luz.

El cálculo de la viscosidad inherente a 0,5 g/dl en 60/40 fenol/tetracloroetano a partir de la media ponderada del peso molecular,  $\langle M \rangle_w$ , se determina del siguiente modo:

20 
$$Ih.V. = 4,034 \times 10^{-4} \langle M \rangle_w^{0,691}$$

La viscosidad intrínseca (It.V. o  $\eta_{int}$ ) puede entonces ser calculada a partir de la viscosidad inherente usando la ecuación de Billmeyer expuesta a continuación:

25 
$$It.V. = 0,5 [e^{0,5 \times Ih.V.} - 1] + (0,75 \times Ih.V.)$$

Los valores de la viscosidad intrínseca presentados para el gradiente de viscosidad intrínseca a través de los gránulos se exponen en unidades de dl/g calculadas a partir de la viscosidad inherente a 25 °C a una concentración de polímero de 0,50 g/100 ml de 60% de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano, que se calcula a partir de la media  
30 ponderada del peso molecular determinada mediante GPC. Todos los demás valores de viscosidad intrínseca indicados a lo largo de esta descripción que describen la It.V. del poliéster se exponen en unidades de dl/g calculadas a partir de la viscosidad inherente que se midió a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano.

Los polímeros de poliéster se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica  
35 suficientes para lograr la esterificación y la policondensación. Los procedimientos de fabricación de poliéster en fase fundida incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de policondensación en las zonas de prepolímero y de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de ésteres normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de ésteres, seguido de  
40 prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación.

Se puede dejar que el polímero fundido procedente la polimerización en fase fundida solidifique y/o obtenga cualquier grado de cristalinidad a partir de la masa fundida. Alternativamente, el polímero fundido puede ser solidificado en primer lugar y, posteriormente, cristalizado desde la fase vítrea.

45 Mientras que el procedimiento de poliéster convencional incluye un procedimiento de estado sólido, es posible que el polímero de poliéster de la presente invención se prepare sin pasar por el estado sólido. En este ejemplo, el polímero de poliéster alcanza una It.V. que es su It.V. máxima, o un valor muy cercano, en el momento en el que el polímero de poliéster sale del reactor de policondensación final. En otras palabras, la It.V. de los gránulos del  
50 polímero de poliéster no aumenta en más de 0,03 dl/g en ninguno de los pasos de procesamiento posteriores a la solidificación que se produce después del reactor de policondensación en estado fundido final.

Una vez que las partículas se han secado, se introducen en un aparato o dispositivo de procesamiento en estado fundido para formar el polímero de poliéster fundido, tras lo cual se procede a la formación de un artículo tal como  
55 una lámina o una pieza moldeada. Se puede utilizar cualquier técnica convencional utilizada para fundir partículas y formar objetos a partir de las mismas. Entre los dispositivo de procesamiento en estado fundido adecuados se incluyen extrusores equipados con un cuerpo cilíndrico, uno o más husillos en el cuerpo cilíndrico, un motor para hacer girar el husillo, elementos de calefacción para dirigir el calor hacia las partículas a través del cuerpo cilíndrico,

y una placa de matriz a través de la cual se fuerza el polímero fundido. La matriz puede ser una matriz de lámina, opcionalmente conectada a un molde de termoconformado, o puede ser una matriz de perfil o de fibra. Alternativamente, se puede utilizar una matriz en conjunción con un aparato de moldeo por extrusión y soplado. Otro dispositivo de procesamiento en estado fundido es una máquina de moldeo por inyección equipada con las mismas características, excepto porque se utiliza una espiga en lugar de una matriz a través de la cual el polímero se fuerza hasta un sistema de canales que dirige el polímero hacia una o más cavidades de moldeo. Un ejemplo de una pieza moldeada incluye una preforma (parisón) de botella.

Otro dispositivo de procesamiento en estado fundido es una máquina de moldeo por inyección como la anterior, excepto porque el polímero fundido se dirige desde la salida de la extrusora hasta un recipiente de acumulación (cámara de introducción), antes de ser introducida en la espiga, sistema de canales y una o más cavidades de moldeo.

El cuerpo cilíndrico del dispositivo de procesamiento en estado fundido puede contener una o más zonas de temperatura. La zona de temperatura de la temperatura máxima aplicada a lo largo de la longitud del cuerpo cilíndrico es típicamente, pero no necesariamente, la más cercana a la placa de matriz en una extrusora. La temperatura máxima en las zonas a través de la longitud del cuerpo cilíndrico puede variar desde un mínimo suficiente para fundir los gránulos hasta una temperatura a la que el polímero se degrada significativamente o se quema. Típicamente, en el cuerpo cilíndrico de una extrusora, la temperatura máxima aplicada al cuerpo cilíndrico durante el procedimiento de la invención puede ser tan baja como aproximadamente 250 °C, o 255 °C, hasta aproximadamente 305 °C. Las contrapresiones y las velocidades de cizallamiento varían en función de la temperatura de pico del cuerpo cilíndrico en particular, del rendimiento deseado, de la composición del polímero y de la morfología de las partículas. La contrapresión, en este caso, se refiere a la presión definida por el usuario ejercida sobre un husillo de moldeo por inyección para ralentizar su retracción durante su giro. Por ejemplo, con una baja contrapresión, el husillo se trasladará rápidamente hacia atrás y llenará el cojín de masa fundida que se encuentra en la parte delantera del husillo a medida que gira. Por el contrario, contrapresiones elevadas retardarán la traslación del husillo, de forma que deberá completar más giros (y tardará más tiempo) para llenar el cojín. En términos generales, las contrapresiones pueden variar entre 0 y 8,23 MPa (1200 psig), o entre 0 y aproximadamente 4,82 MPa (700 psig), o entre aproximadamente 0,69 MPa y 1,38 MPa (entre 100 y 200 psig). Las velocidades adecuadas de los husillos se encuentran dentro de un intervalo de entre 40 y 200 rpm, y los tiempos de residencia adecuados de la fase fundida en el cuerpo cilíndrico están comprendidos en el intervalo de entre 30 segundos y 5 minutos. 24

En un ejemplo, la longitud de la zona de alimentación del husillo se reduce en comparación con la longitud de la zona de alimentación necesaria para el procesamiento de poliésteres procesados en estado sólido. La zona de alimentación puede estar comprendida, por ejemplo, en el intervalo de entre 0,16 L y 0,50 L, entre 0,16 L y 0,45 L, entre 0,16 L y 0,40 L, entre 0,20 L y 0,50 L, entre 0,20 L y 0,45 L, entre 0,20 L y 0,40 L, entre 0,30 L y 0,50 L, entre 0,30 L y 0,45 L, entre o entre 0,30 L y 0,40L. Si la longitud de la zona de alimentación es demasiado larga, los grandes problemas con la formación de burbujas y/o la formación de gel son mucho mayores. Si la longitud de la zona de alimentación es demasiado corta, entonces el caudal másico disminuirá. Las longitudes de la zona de alimentación por debajo de 0,15 L comienzan a producir mermas de rendimiento inaceptables para el PET.

En un ejemplo, el ángulo de transición,  $\Phi$ , se encuentra comprendido en el intervalo de entre 0,5 grados y 5 grados, 0,5 grados y 4,5 grados, 0,5 grados y 4,0 grados, 0,5 grados y 3,5 grados, 0,5 grados y 3,0 grados, 0,5 grados y 2,0 grados, 0,8 grados y 5 grados, 0,8 grados y 4,5 grados, 0,8 grados y 4,0 grados, 0,8 grados y 3,5 grados, 0,8 grados y 3,0 grados, 1,0 grados y 5 grados, 1,0 grados y 4,5 grados, 1,0 grados y 4,0 grados, 1,0 grados y 3,5 grados, 1,0 grados y 3,0 grados, 1,0 grados y 2,0 grados, 1,25 grados y 5 grados, 1,25 grados y 4,5 grados, 1,25 grados y 4,0 grados, 1,25 grados y 3,5 grados, 1,25 grados y 3,0 grados, 1,1 grados y 5 grados, 1,5 grados y 5 grados, 1,5 grados y 4,5 grados, 1,5 grados y 4,0 grados, 1,5 grados y 3,5 grados, o 1,5 grados y 3,0 grados. Si el ángulo de transición es demasiado alto, entonces el caudal másico disminuirá. Si el ángulo de transición es demasiado bajo, especialmente en el caso de un poliéster producido únicamente en fase fundida, entonces el número de defectos de gel puede aumentar.

En un ejemplo, la relación de compresión, CR, se encuentra comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 5,0, 2,0 y 4,8, 2,0 y 4,6, 2,0 y 4,4, 2,0 y 4,0, 2,0 y 3,5, 2,2 y 5,0, 2,2 y 4,8, 2,2 y 4,6, 2,2 y 4,4, 2,2 y 4,0, 2,2 y 3,5, 2,4 y 5,0, 2,4 y 4,8, 2,4 y 4,6, 2,4 y 4,4, 2,4 y 4,0, 2,40 y 3,5, 2,6 y 5,0, 2,6 y 4,8, 2,6 y 4,6, 2,6 y 4,4, 2,6 y 4,0, 2,6 y 3,5, 2,7 y 5,0, 2,7 y 4,8, 2,7 y 4,6, 2,7 y 4,4, 2,7 y 4,0, 2,7 y 3,5, 2,8 y 5,0, 2,8 y 4,8, 2,8 y 4,6, 2,8 y 4,4, 2,9 y 5,0, 2,9 y 4,8, 2,9 y 4,6, 2,9 y 4,4, 2,9 y 4,0, 3,0 y 5,0, 3,0 y 4,8, 3,0 y 4,6, 3,0 y 4,4, o 3,0 y 4,0. Si la relación de compresión es demasiado alta, entonces la resina de poliéster está sujeta a un cizallamiento excesivo, una degradación del peso molecular y una reducción de la tasa de producción. Un alto cizallamiento puede plantear un problema en el caso del

PET, dado que un calentamiento por cizallamiento excesivo puede causar un aumento de la formación de acetaldehído. Si la relación de compresión es demasiado baja, entonces el número de geles o de burbujas puede ser inaceptablemente alto.

- 5 Aunque cada variable del diseño del husillo se ha descrito por separado, la interacción de estas variables también resulta importante, ya que todas ellas presentan desventajas. Un diseño adecuado debe optimizar todas las variables al mismo tiempo, tratando de encontrar la mejor combinación de propiedades del husillo que permitirá lograr temperaturas de fusión más frías. Por ejemplo, desde un punto de vista de diseño del husillo, con el objetivo de mantener una tasa de producción constante para una resina y temperatura del cuerpo cilíndrico dadas, se ha
- 10 descubierto que el cambio en  $\Phi + CR$  (es decir, la suma ~~ángulo~~  $\Phi$  en grados y de la CR) debe ser de aproximadamente 1/3 del cambio de la longitud de la zona de alimentación, estando expresada la longitud de la zona de alimentación en unidades de «diámetros» (para expresar la relación en términos de longitud fraccional  $f$  de la zona de alimentación, multiplicada por 24 ya que esta fue la relación L/D más comúnmente utilizada para el estudio). Por ejemplo, si se disminuye la longitud de la zona de alimentación en 3D (es decir, 3 «giros»), entonces  $\Phi$
- 15 + CR debe reducirse en aproximadamente 1 unidad. Véase la sección Ejemplo para obtener más detalles. Si no se realiza este cambio, la tasa de producción en masa aumenta o disminuye dependiendo del cambio relativo. Compárese esto con la reducción de los defectos de burbujas, caso en el que se comprueba que la mejor estrategia consiste en reducir la longitud zona de alimentación y/o aumentar la CR (o  $\Phi$ ). En este caso, el cambio de la zona de alimentación requerido es en la dirección opuesta en relación con CR y  $\Phi$ , de modo que la no resulta sencillo
- 20 mantener constante la tasa de producción en masa. Parte de la presente invención consiste en encontrar los parámetros de diseño del husillo que logren mantener altas tasas de producción en masa al tiempo que se reducen las burbujas y los geles.

- El diseño del husillo de la presente invención también pueden incluir secciones de mezcla distributiva o dispersiva
- 25 destinadas a mezclar ingredientes/colorantes o romper los aglomerados, respectivamente. Como ejemplos de secciones de mezcla se incluyen Maddock, Saxton, perno, piña, onda, transferencia de cavidad, mezcla de masa fundida y co-amasadora, por nombrar tan solo unas pocas. Estas se añaden normalmente en la sección de dosificación o cerca del final de la compresión, en donde la gran parte del polímero ya se encuentra en estado fundido, lo que contribuye a eliminar cualquier gel residual. Además, se puede añadir mezcladores estáticos o de
- 30 boquilla, tales como mezcladores de tipo Koch o Kenix, aguas abajo del husillo con el objetivo de aportar una homogeneización adicional a la masa fundida.

- Además de las secciones de mezcla, el husillo también puede presentar múltiples filetes y/o secciones paralelas de profundidad variable, que ayudan a modificar el comportamiento de la masa fundida. Típicamente, estas toman la
- 35 forma de 2 filetes en la sección de transición, lo que se denomina comúnmente un husillo de tipo «barrera». Los múltiples filetes contribuyen a aislar el lecho sólido de la masa fundida y aportan una eficiencia de fusión adicional. De manera similar, las secciones del husillo de profundidad variable ayudan a proporcionar una compresión y amasado variables a la masa fundida.

- 40 El husillo se encuentra alojado en un cuerpo cilíndrico. Por lo general, el cuerpo cilíndrico se calienta con el fin de fundir el polímero de poliéster. Las temperaturas del cuerpo cilíndrico pueden encontrarse comprendidas, por ejemplo, en el intervalo de entre 260 °C y 300 °C, en el intervalo de entre 265 °C y 290 °C, en el intervalo de entre 270 °C y 290 °C, en el intervalo de entre 275 °C y 290 °C, en el intervalo de entre 260 °C y 285 °C, en el intervalo de entre 265 °C y 285 °C, en el intervalo de entre 270 °C y 285 °C, en el intervalo de entre 275 °C y 285 °C, en el
- 45 intervalo de entre 260 °C y 280 °C, en el intervalo de entre 265 °C y 280 °C, en el intervalo de entre 270 °C, y 280 °C, o en el intervalo de entre 275 °C y 280 °C. Los cuerpos cilíndricos suelen ser de paredes lisas, aunque se pueden utilizar secciones de alimentación ranuradas con el fin de mejorar la alimentación.

- La It.V. de las partículas de poliéster resulta adecuada para aplicaciones de recipientes. La It.V. de las partículas de poliéster es de al menos 0,60 dl/g. Por ejemplo, la It.V. de las partículas de poliéster puede estar comprendida en el
- 50 intervalo de entre 0,60 dl/g y 1,1 dl/g, 0,60 dl/g y 1,2 dl/g, 0,60 dl/g y 1,5 dl/g, 0,65 dl/g y 1,1 dl/g, 0,65 dl/g y 1,2 dl/g, 0,65 dl/g y 1,5 dl/g, 0,70 dl/g y 1,1 dl/g, 0,70 dl/g y 1,2 dl/g, 0,70 dl/g y 1,5 dl/g, 0,72 dl/g y 1,1 dl/g, 0,72 dl/g y 1,2 dl/g, 0,72 dl/g y 1,5 dl/g, 0,75 dl/g y 1,1 dl/g, 0,75 dl/g y 1,2 dl/g, 0,75 dl/g y 1,5 dl/g, 0,77 dl/g y 1,1 dl/g, 0,77 dl/g y 1,2 dl/g, 0,77 dl/g y 1,5 dl/g, 0,80 dl/g y 1,1 dl/g, 0,80 dl/g y 1,2 dl/g, o 0,80 dl/g y 1,5 dl/g.

- 55 La composición del polímero de poliéster está formada por al menos el 70% polímero de poliéster virgen, más preferentemente al menos el 75% en peso, y puede ser de hasta el 89% en peso o más, o el 95% en peso o más de material virgen, o completamente de material virgen.

El polímero de poliéster de la invención se cristaliza parcialmente para producir partículas semicristalinas. El procedimiento y el aparato usados para cristalizar el polímero de poliéster no está limitado, e incluye la cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización se puede producir en un recipiente agitado mecánicamente; en un lecho fluidizado; en un lecho agitado por el movimiento del líquido; en un recipiente o tubo sin agitación; cristalizado en un medio líquido por encima de la  $T_g$  del polímero de poliéster, preferentemente entre 140 °C y 190 °C; o en cualquier otro medio conocido en la técnica. Además, el polímero puede ser sometido a cristalización inducida por esfuerzo. El polímero también puede ser alimentado a un cristizador a una temperatura de polímero por debajo de su  $T_g$  (desde el estado vítreo), o puede ser alimentado a un cristizador a una temperatura de polímero por encima de su  $T_g$ . Por ejemplo, el polímero fundido procedente del reactor de polimerización en fase fundida puede ser alimentado a través de una placa de matriz y cortado bajo el agua, y luego ser inmediatamente alimentado a un reactor de cristalización térmica bajo el agua en el que se cristaliza el polímero bajo el agua. De manera alternativa, el polímero fundido procedente del reactor de polimerización en fase fundida puede ser alimentado a través de una placa de matriz y cortado bajo el agua, tras lo cual se le elimina el agua, y luego ser inmediatamente alimentado a un reactor de cristalización térmica en el que se cristaliza el polímero. De manera alternativa, el polímero fundido puede ser cortado, dejarse enfriar hasta por debajo de su  $T_g$ , y entonces ser alimentado a un aparato de cristalización térmica sumergido en agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O bien, el polímero fundido puede ser cortado de cualquier forma convencional, dejarse enfriar hasta por debajo de su  $T_g$ , ser opcionalmente almacenado y, posteriormente, ser cristalizado. Opcionalmente, el poliéster cristalizado puede ser en procesado en estado sólido según procedimientos conocidos.

En un ejemplo, las partículas se cristalizan hasta un grado de cristalinidad de al menos el 25%, o al menos el 30%, o al menos el 32%. En muchos casos, el grado de cristalinidad no excede del 45% o de no más del 40%. En otro ejemplo, las partículas de poliéster presentan un porcentaje de cristalinidad comprendido en el intervalo de entre 5% y 44%, 5% y 40%, 5% y 35%, 5% y 30%, 10% y 44%, 10% y 40%, 10% y 35%, 10% y 30%, 15% y 44%, 15% y 40%, 15% y 35%, 15% y 30%, 20% y 44%, 20% y 40%, 20% y 35%, 20% y 30%, 30% y 44%, 30% y 40%, 30% y 35%, 35% y 44%, o 35% y 40%.

La forma de las partículas de polímero de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas con formas regulares o irregulares sin limitación en sus dimensiones, tales como escamas, estrellas, esferas, esferoides, gránulos convencionales, agujas, pastillas y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, una película, preformas, hebras o fibras.

De forma deseable, las partículas poseen un peso medio numérico comprendido en el intervalo de entre 0,7 g/50 gránulos y 2,5 g/50 gránulos, entre 1,2 g/50 gránulos y 2,0 g/50 gránulos o entre 1,4 g/50 gránulos y 1,8 g/50 gránulos. El volumen de las partículas no está particularmente limitado, pero en un ejemplo, se da a conocer una masa de partículas que ocupan un volumen de al menos 1 metro cúbico, o de al menos 3 metros cúbicos, o de al menos 5 metros cúbicos.

En el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un artículo, o en el procedimiento en fase fundida para la fabricación del polímero de poliéster, se pueden añadir otros componentes a la composición de la presente invención con el objetivo de mejorar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Estos componentes se pueden añadir puros al poliéster a granel, se pueden añadir en forma de una dispersión en un vehículo líquido o se pueden añadir al poliéster a granel en forma de un concentrado de poliéster que contiene al menos aproximadamente el 0,5% en peso del componente en el poliéster agregado al poliéster a granel. Los tipos de componentes adecuados que se pueden añadir incluyen adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, estabilizadores, compuestos deslizantes, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, colorantes, agentes nucleantes, compuestos reductores de acetaldehído, adyuvantes mejoradores de la velocidad de recalentamiento, aditivos adherentes para botellas tales como talco y materiales de carga y similares. La resina también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales, tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol y otros poliácidos o polioles formadores de poliéster generalmente conocidos en la técnica. En otro ejemplo, los aditivos incluyen un agente de recalentamiento, absorbentes de UV, agentes antiadherencia, agentes antiestáticos, colorantes, eliminadores de oxígeno, agentes reductores de acetaldehído, agentes de deslizamiento, agentes de nucleación, agentes de fijación electrostática, colorantes, agentes potenciadores de la resistencia en estado fundido, adyuvantes de procesamiento, lubricantes o combinaciones de los mismos. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren una descripción en profundidad. Cualquiera de estos compuestos se pueden utilizar en la presente composición.

El husillo tiene una longitud, L, y un diámetro D. En un ejemplo, la relación de la longitud al diámetro, L:D, está

comprendida en el intervalo de entre 18:1 y 36:1, 22:1 y 30: 1, o 24:1 y 28:1.

En un ejemplo, la longitud de la zona de alimentación se define como  $f \cdot L$  y  $f$  se define por la siguiente ecuación:

$$f \leq 0,23 + 0,0011 \cdot T_{m1} + 0,62 \cdot It.V.$$

en la que las unidades de  $T_{m1}$  son grados centígrados, las unidades de  $It.V.$  son dl/g, y  $f$  representa la fracción de la longitud total. Se encontró sorprendentemente que la longitud de alimentación óptima aumenta con el aumento de la temperatura de pico de fusión baja y el aumento de la  $It.V.$

- 10 En un ejemplo, una lámina producida en un extrusor con un husillo de 3,81 cm (1,5 pulgadas) de diámetro que gira a 100 rpm, un punto de consigna de la temperatura del cuerpo cilíndrico de 270 °C, y extrudida a través de una matriz de 30,48 cm (12 pulgadas) con una velocidad de rotación de 3,05 m/min (10 pies/min) tiene menos de 100.000 geles por metro cuadrado (geles/m<sup>2</sup>) y menos de 50 burbujas por minuto (burbujas/min), medidos mediante un escáner  
15 óptico. En otro ejemplo, el recuento de gel puede ser menor que 80.000 geles/m<sup>2</sup>, menos de 60.000 31 geles/m<sup>2</sup>, o menos de 40.000 geles/m<sup>2</sup>. En otro ejemplo, el número de burbujas puede ser menos de 45 burbujas/min., menos de 40 burbujas/min., o menos de 35 burbujas/min.

La medición de los geles por metro se realiza utilizando un escáner óptico unido al extremo del rodillo de recogida.

- 20 Los recuentos de geles utilizando este procedimiento son sustancialmente mayores que la inspección visual tradicional, puesto que el escáner óptico capta los defectos con un tamaño aproximadamente inferior a la micra, así como numerosos defectos superficiales (por ejemplo, líneas de matriz y marcas de vibración) causados por el rodillo de colada.
- 25 La tasa de producción de masa (también conocida como «caudal» o «tasa de salida») puede ser medida pesando la cantidad de material extrudido en un minuto. Tanto para el recuento de geles como para las mediciones de la producción en masa, los resultados deben ser el promedio de dos mediciones.

- 30 Puesto que el detector óptico no es capaz de distinguir las burbujas de aire de las partes no fundidas, el número de burbujas se ha de contar manualmente en la película durante un período de un minuto de tiempo de extrusión.

- En otro ejemplo, para el dispositivo de procesamiento en estado fundido operado con unas condiciones específicas de longitud de la zona de alimentación, ángulo de conicidad y relación de compresión, y a una temperatura del cuerpo cilíndrico específica, una primera velocidad de alimentación de las partículas de poliéster es igual o mayor  
35 que una segunda velocidad de alimentación de las partículas de poliéster, en donde las segundas partículas de poliéster tienen la misma composición e  $It.V.$  que las partículas de poliéster, con la excepción de que el segundo polímero se ha procesado en estado sólido. «Procesado en estado sólido» en este caso significa que el segundo poliéster ha sido fabricado de tal manera que al menos 0,03 dl/g de la IV se obtiene por polimerización en estado sólido. La primera velocidad de alimentación puede ser mayor que la segunda velocidad de alimentación en más del  
40 2%, más del 3%, más del 4%, más del 5%, más de 6%, más de 8% o más del 10%.

- En otro ejemplo, para el dispositivo de procesamiento en estado fundido operado con unas condiciones específicas de longitud de la zona de alimentación, ángulo de conicidad y relación de compresión, una primera velocidad de alimentación de las partículas de poliéster alimentadas al dispositivo de procesamiento en estado fundido a una  
45 temperatura del cuerpo cilíndrico,  $T_1$ , es igual o mayor que una segunda velocidad de alimentación de las partículas de poliéster alimentadas al dispositivo de procesamiento en estado fundido a una temperatura del cuerpo cilíndrico,  $T_2$ , en donde las segundas partículas de poliéster tienen la misma composición e  $It.V.$  que las partículas de poliéster y las segundas partículas de poliéster han sido procesados de tal manera que la  $It.V.$  de las segundas partículas de poliéster ha aumentado por lo menos 0,03 dl/g en el estado sólido y  $T_2$  es al menos 5 °C superior a  $T_1$ . En otro  
50 ejemplo,  $T_2$  es al menos 7 °C más alta que  $T_1$ ,  $T_2$  es al menos 10 °C superior a  $T_1$ , o  $T_2$  es al menos 1,2 °C superior a  $T_1$ .

- Las partículas de poliéster y las segundas partículas de poliéster tienen la misma composición siempre y cuando los residuos de ácido carboxílico que constituyen al menos el 97 por ciento en moles del componente de ácido  
55 carboxílico estén presentes cada uno de ellos en cantidades dentro de más o menos 1 por ciento en moles en las partículas de poliéster y en las segundas partículas de poliéster, y los residuos de hidroxilo que constituyen al menos el 97 por ciento en moles del componente de hidroxilo estén presentes cada uno de ellos en cantidades dentro de más o menos 1 por ciento en moles en las partículas de poliéster y en las segundas partículas de poliéster. Por ejemplo, unas partículas de poliéster con un 95% en moles de TPA y un 5% en moles de IPA para el componente de

ácido carboxílico y un 98% en moles de EG para el componente de hidroxilo tienen la misma composición que unas segundas partículas de poliéster con un 95,8% en moles de TPA y un 4,2% en moles de IPA para el componente de ácido carboxílico y un 97,5% en moles de EG para el componente de hidroxilo. Las partículas de poliéster y las segundas partículas de poliéster tienen la misma lt.V. siempre que la lt.V. de cada una se encuentre dentro de más o menos 0,02 dl/g.

Mediante el uso de las partículas fabricadas conforme al procedimiento de la invención, junto con el diseño óptimo del husillo, específicamente con respecto a longitud de la zona de alimentación, el ángulo de conicidad y la relación de compresión, es posible lograr las siguientes ventajas si los parámetros de funcionamiento del dispositivo de procesamiento en estado fundido se ajustan en consecuencia:

1. Menor consumo de energía del dispositivo de procesamiento en estado fundido. En el caso de una extrusora o máquina de moldeo por inyección, se puede reducir la potencia (amperaje) aplicada al motor del husillo o a los calentadores o ambas.
2. Se puede reducir el tiempo de residencia de la masa fundida en el cuerpo cilíndrico, o se puede reducir el tiempo de ciclo total de la masa fundida, con lo que también se reduce el acetaldehído generado en la masa fundida y posiblemente se aumenta el rendimiento de la máquina.
3. El husillo se puede hacer girar a mayores revoluciones sin aumentar el consumo de energía, con lo que también se reduce la cantidad de acetaldehído generado en la masa fundida.
4. Se puede reducir la temperatura aplicada al cuerpo cilíndrico por el elemento de calentamiento, con lo que también se reduce la cantidad de acetaldehído generado en la masa fundida.
5. Si se desea, se puede evitar completamente la etapa de procesamiento de polimerización en estado sólido.
6. Se puede reducir el grado de cristalinidad, ahorrando así los costes de la energía necesaria para operar el equipo de cristalización.

En cada una de estas realizaciones, los artículos manufacturados no están limitados, e incluyen preformas de botellas y láminas. Las preformas de botellas pueden ser procesadas por moldeo por soplado y estirado para dar lugar a botellas moldeadas por procedimientos convencionales. Así pues, también se da a conocer, en una realización, las botellas fabricadas a partir de las partículas de la invención, o fabricadas mediante cualquiera de los procedimientos de la invención, o fabricadas mediante cualquier técnica de procesamiento en estado fundido utilizando las partículas de la invención.

No solo se pueden fabricar recipientes a partir de las partículas fabricadas de acuerdo con el procedimiento de esta invención, sino que también se pueden fabricar otros artículos tales como láminas, películas, botellas, bandejas, otros envases, varillas, tubos, tapas, filamentos y fibras, y otros artículos moldeados usando las partículas de poliéster de la invención. Como ejemplos de los tipos de botellas que se fabrican a partir de los gránulos cristalizados de la invención se encuentran las botellas de bebidas, fabricadas de tereftalato de polietileno, adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, así como las botellas para bebidas termofijas adecuadas para contener bebidas que se introducen en las botellas en caliente.

En un ejemplo, el dispositivo de procesamiento en estado fundido es una máquina de moldeo por inyección de una sola etapa o de varias etapas y el artículo es una preforma. En otro ejemplo, el dispositivo de procesamiento en estado fundido es una extrusora, y el artículo es una lámina o una película. La máquina de moldeo por inyección puede funcionar, por ejemplo, con un tiempo de residencia de la fase fundida inferior a 300 segundos, inferior a 180 segundos, inferior a 120 segundos, o inferior a 90 segundos. La extrusora en estado fundido puede funcionar, por ejemplo, con un tiempo de residencia de la fase fundida inferior a 300 segundos, inferior a 180 segundos, inferior a 120 segundos, o inferior a 90 segundos.

Otra realización de la invención consiste en un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende (a) la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido, (b) la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un poliéster fundido, y (c) la formación de un artículo a partir del poliéster fundido. Las partículas de poliéster comprenden (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol, basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster. Las partículas de poliéster se caracterizan además por una o más de las siguientes condiciones. Las partículas de poliéster pueden poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido

entre 140 °C y 220 °C, o entre 140 °C y 230 °C, y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Las partículas de poliéster pueden presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C. Las partículas de poliéster pueden poseer una It.V. (viscosidad intrínseca) en su superficie que es menos de 0,25 dl/g mayor que la It.V. en su centro. Las partículas de poliéster pueden no haber sido procesadas en estado sólido. El dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total, L, y una longitud de la zona de alimentación, f\*L (es decir, f multiplicado por L), en la que f representa una fracción del total del husillo que se encuentra la zona de alimentación, un ángulo de conicidad, Φ, en grados, y una relación de compresión, CR, de tal manera que se cumpla la siguiente fórmula:

$$- 0,4 \leq 7,64*f - 0,96*CR - \phi + 0,601 \leq + 0,4$$

En otro ejemplo, se cumple la siguiente fórmula.

$$- 0,35 \leq 7,64*f - 0,96*CR - \phi + 0,601 \leq + 0,35$$

En otro ejemplo, se cumple la siguiente fórmula.

$$- 0,3 \leq 7,64*f - 0,96*CR - \phi + 0,601 \leq + 0,3$$

El término «7.64\*f - 0.96\*CR - Φ + 0.601» se denominará el «parámetro de diseño de husillo» o SDP.

Todas las demás características descritas anteriormente se aplican también a esta realización, incluidas la composición del poliéster, la caracterización del pico de fusión, la It.V. el gradiente a través de las partículas, el procesamiento no en estado sólido, el dispositivo de procesamiento en estado fundido, el diseño del husillo, la longitud de la zona de alimentación, el ángulo de conicidad, la relación de compresión, la temperatura del cuerpo cilíndrico, la viscosidad del poliéster, el poliéster virgen, el porcentaje de cristalinidad, el peso de las partículas, otros aditivos, L:D, la ecuación de la longitud de la zona de alimentación, los geles y las burbujas, la velocidad de alimentación de la resina de poliéster procesada en estado sólido frente a la no procesada en estado sólido, las máquinas de moldeo por inyección y las extrusoras, y el tiempo de residencia de la fase fundida, así como los artículos fabricados.

Las composiciones de poliéster se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para lograr la esterificación y la policondensación. Los procedimientos de fabricación de poliéster en fase fundida incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de policondensación en las zonas de prepolímero y de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de ésteres normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de ésteres, seguido de prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada uno de ellos, opcionalmente, puede ser en procesado en estado sólido según procedimientos conocidos.

Para mayor ilustración, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados formadores de ésteres de los mismos, y uno o más dioles se alimentan continuamente a un reactor de esterificación que se hace funcionar a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C, típicamente de entre 240 °C y 290 °C, y a una presión de entre aproximadamente 6894 Pa (1 psig) hasta aproximadamente 0,48 MPa (70 psig). El tiempo de residencia de los reactivos es típicamente del orden de entre aproximadamente una y cinco horas. Normalmente, el(los) ácido(s) dicarboxílico(s) se esterifica(n) directamente con diol(es) a presión elevada y a una temperatura de entre aproximadamente 240 °C y aproximadamente 270 °C. La reacción de esterificación continúa hasta que se consigue un grado de esterificación de al menos el 60%, pero más típicamente hasta lograr un grado de esterificación de al menos el 85% con el fin de producir el monómero y/o los oligómeros deseados. La(las) reacción(es) formadora(s) del monómero y/o del oligómero típicamente no están catalizadas en el procedimiento de esterificación directa y están catalizadas en los procedimientos de intercambio de ésteres.

De forma opcional, se pueden añadir catalizadores de policondensación en la zona de esterificación, junto con catalizadores de esterificación/intercambio de ésteres. Si se añade un catalizador de policondensación a la zona de esterificación, típicamente se mezcla con el diol y se alimenta al reactor de esterificación. Los catalizadores de intercambio de ésteres típicos, que se pueden usar por separado o en combinación, incluyen alcóxidos de titanio,



ésteres de estaño (II) o (IV), acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio, y/u otros materiales catalíticos que son bien conocidos por los expertos en la materia. También pueden estar presentes en la zona de esterificación compuestos que contienen fósforo y algunos colorantes.

- 5 Entre los productos resultantes formados en la zona de esterificación se incluyen monómero de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG y agua (o alcohol en el caso de intercambio de ésteres) como subproducto de condensación, junto con otras trazas de impurezas formadas por la reacción del catalizador, si es que se utiliza, o de los materiales de partida y otros compuestos tales como colorantes, impurezas en los materiales de partida o los compuestos que contienen fósforo. Las cantidades relativas de BHET y especies
- 10 oligoméricas variarán dependiendo de si el procedimiento es un procedimiento de esterificación directa, en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas resulta significativa e incluso pueden estar presentes como las especies principales, o un procedimiento de intercambio de ésteres, en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina sobre las especies oligoméricas. El agua (o el alcohol) se elimina a medida que avanza la reacción de esterificación (o de intercambio de ésteres) con el fin de dirigir el equilibrio hacia los productos. La zona de esterificación produce
- 15 típicamente la mezcla de monómeros y oligómeros, si están presentes, de forma continua en una serie de uno o más reactores. De forma alternativa, la mezcla de monómeros y oligómeros podría producirse en uno o más reactores discontinuos. No obstante, se entiende que en un procedimiento para la fabricación de PEN, la mezcla de reacción contendrá especies monoméricas de naftalato de bis(2-hidroxietilo) y sus correspondientes oligómeros.
- 20 Una vez que se ha logrado el monómero/oligómero del éster con el grado deseado de esterificación, se transporta desde los reactores de esterificación en la zona de esterificación hasta la zona de policondensación compuesta por una zona de prepolímero y una zona de acabado. Las reacciones de policondensación se inician y se continúan en la fase fundida en una zona de prepolimerización y se acaban en la fase fundida en una zona de acabado, después de lo cual la masa fundida se solidifica en forma de virutas, gránulos o cualquier otra forma.
- 25 Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción diferentes que operan en diferentes condiciones, o las zonas pueden estar combinadas en un solo recipiente de reacción usando una o más subetapas que tienen lugar en condiciones diferentes en un único reactor. Esto es, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores en funcionamiento continuo, uno o más reactores discontinuos o incluso una o más
- 30 etapas o subetapas de reacción llevadas a cabo en un único recipiente reactor. En algunos diseños del reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en términos de tiempo de reacción, mientras que la zona de acabado representa la segunda mitad de la policondensación. Si bien otros diseños del reactor pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado en una relación de aproximadamente 2:1, una distinción común en muchos diseños entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado consiste en que la última zona funciona frecuentemente a una temperatura más alta y/o presión
- 35 más baja que las condiciones operativas en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprenden uno o una serie de recipientes de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se encuentran secuenciados en una serie como parte de un procedimiento continuo para la fabricación del polímero de poliéster.
- 40 En la zona de prepolimerización, también conocida en el sector como el polimerizador bajo, los monómeros y oligómeros de bajo peso molecular se polimerizan mediante policondensación para formar poliéster de tereftalato de polietileno (o poliéster PEN) en presencia de un catalizador. Si el catalizador no se añadió en la etapa de esterificación del monómero, el catalizador se añade en esta etapa para catalizar la reacción entre los monómeros y
- 45 oligómeros de bajo peso molecular con el fin de formar el prepolímero y separar el diol como subproducto. También se pueden añadir en la zona de prepolimerización otros compuestos tales como compuestos que contienen fósforo, compuestos de cobalto y colorantes. No obstante, estos compuestos se pueden añadir en la zona de acabado en vez de o además de en la zona de prepolimerización y la zona de esterificación. En un procedimiento típico basado en DMT, los expertos en la materia reconocerán que otro material de catalizador y otros puntos de adición del
- 50 material catalizador y otros ingredientes varían con respecto a un procedimiento de esterificación directa típico.

Los catalizadores de policondensación típicos incluyen los compuestos de Sb, Ti, Ge, Li, Al y Sn en una cantidad que varía entre 0,1 y 500 ppm sobre la base del peso de polímero de poliéster resultante.

- 55 Esta etapa de policondensación del prepolímero emplea generalmente una serie de uno o más recipientes y funciona a una temperatura comprendida entre aproximadamente 250 °C y 305 °C durante un período comprendido entre aproximadamente cinco minutos y cuatro horas. Durante esta etapa, la lt.v. de los monómeros y oligómeros aumenta hasta aproximadamente no más de aproximadamente 0,5 dl/g. El subproducto de diol se elimina de la masa fundida de prepolímero utilizando un vacío aplicado que oscila entre 4 y 70 torr para impulsar la reacción hasta

su finalización. A este respecto, en ocasiones la masa fundida de polímero se agita con el fin de promover el escape del diol de la masa fundida de polímero. A medida que la masa fundida de polímero se introduce en los sucesivos recipientes, el peso molecular y, por consiguiente, la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero, aumentan. Por lo general, la presión de cada recipiente se disminuye para permitir un mayor grado de polimerización

5 en cada recipiente sucesivo o en cada zona sucesiva dentro de un recipiente. Sin embargo, con el fin de facilitar la eliminación de los glicoles, el agua, los alcoholes, los aldehídos y demás subproductos de reacción, los reactores se hacen funcionar normalmente bajo un vacío o se purgan con un gas inerte. El gas inerte es cualquier gas que no cause una reacción no deseada ni dé lugar a características del producto no deseadas en las condiciones de reacción. Entre los gases adecuados se incluyen, entre otros, argón, helio y nitrógeno.

10

El prepolímero se alimenta desde la zona prepolimérica hasta una zona de acabado, en la que la segunda mitad de la policondensación continúa en uno o más recipientes de acabado que generalmente, pero no necesariamente, presentan incrementos hasta temperaturas más altas que las presente en la zona de prepolimerización, hasta un valor comprendido en un intervalo entre 270 °C y 305 °C hasta que la lt.V. de la masa fundida se incrementa desde

15 la lt.V de la masa fundida en la zona de prepolimerización (típicamente 0,30, pero generalmente no más de 0, 5) hasta una lt.V de al menos 0,55. La lt.V. de las composiciones de poliéster varía entre aproximadamente 0,55 y aproximadamente 1,15 dl/g. Preferentemente, la lt.V. de las partículas de poliéster está comprendida entre 0,70 dl/g y 1,15 dl/g sin polimerización en estado sólido. El recipiente final, conocido generalmente en el sector como «polimerizador alto», «finalizador» o «policondensador», se hace funcionar a una presión inferior a la utilizada en la

20 zona de prepolimerización, por ejemplo, comprendida en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 y 4,0 torr. Aunque la zona de acabado implica típicamente la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que el tamaño de las moléculas y, por consiguiente, la viscosidad, difiera, significa que las condiciones y el(los) recipiente(s) de reacción también pueden diferir. No obstante, como el reactor de prepolimerización, cada uno de los recipientes de acabado se hace funcionar bajo vacío o en gas inerte, y típicamente cada uno se agita con el objetivo

25 de facilitar la eliminación de etilenglicol, aunque la forma de la agitación resulta adecuada para viscosidades más elevadas.

Se puede dejar que el polímero fundido procedente la polimerización en fase fundida solidifique a partir de la masa fundida sin posterior cristalización. Alternativamente, el polímero fundido puede ser solidificado en primer lugar y,

30 posteriormente, cristalizado desde la fase vítrea. Alternativamente, el polímero fundido puede ser granulado y cristalizado sin enfriarlo antes hasta el estado vítreo.

En lugar de preparar la partícula de poliéster directamente a partir del procedimiento de polimerización en fase fundida, la partícula se puede preparar por fusión de polímero de poliéster reciclado con posterioridad al consumo.

35 Sin embargo, puesto que el peso molecular de los polímeros de poliéster reciclados a granel puede variar ampliamente en función de su origen o de sus requisitos de servicio, es preferente que la composición de partículas de poliéster comprenda al menos el 75% en peso de polímero de poliéster virgen.

El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster a partir del procedimiento en fase fundida no está limitado.

40 Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido procedente de la fase fundida puede ser dirigido a través de una boquilla, o meramente cortado, o bien dirigido a través de una matriz seguido del corte del polímero fundido. Se puede usar una bomba de engranajes como fuerza motriz para impulsar el polímero de poliéster fundido a través de la matriz. En lugar de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede ser alimentado a un extrusor de husillo simple o doble y extrudirse a través de una matriz, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o

45 más en la boquilla extrusora. Una vez pasado a través de la matriz, el polímero de poliéster puede ser extraído en forma de cordones, en contacto con un líquido frío, y cortado en gránulos, o el polímero puede ser granulado en la cabeza de la matriz, opcionalmente bajo el agua. De forma opcional, la masa fundida de polímero de poliéster es filtrada con el fin de eliminar las partículas que superen un tamaño designado antes de ser cortada. Se puede utilizar cualquier procedimiento o aparato convencional de granulación o troceado en caliente, incluidos, entre otros,

50 troceado, granulación de hebras y granulación (desplazamiento forzado) de hebras, formadores de pastillas, granuladores de anillos en agua, granuladores de superficies calientes, granuladores sumergidos en agua y granuladores centrífugos.

El procedimiento y el aparato usados para cristalizar el polímero de poliéster no está limitado, e incluye la

55 cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización se puede producir en un recipiente agitado mecánicamente; en un lecho fluidizado; en un lecho agitado por el movimiento del líquido; en un recipiente o tubo sin agitación; cristalizado en un medio líquido por encima de la  $T_g$  del polímero de poliéster, preferentemente entre 140 °C y 180 °C; o en cualquier otro medio conocido en la técnica. Además, el polímero puede ser sometido a cristalización inducida por esfuerzo. En una realización preferente, el calor residual de los gránulos se utiliza para

cristalizar los gránulos cuando salen de la matriz de granulación, de manera que no es necesaria ninguna entrada de energía adicional. En el caso de un granulador sumergido en agua, la temperatura de la cristalización puede ser controlada mediante el control de la temperatura del agua, así como el tiempo de exposición de los gránulos al agua.

- 5 El recocido de las partículas de poliéster puede llevarse a cabo manteniéndolas a temperaturas elevadas durante un período prolongado. Las partículas calientes de poliéster pueden ser introducidas en el recipiente de recocido después de los dispositivos de granulación y cristalización, aportando opcionalmente calor adicional a las partículas. La temperatura de las partículas en el recipiente de recocido puede estar comprendida entre 150 °C y 210 °C, o entre 150 °C y 200 °C, o entre 150 °C y 190 °C, o entre 170 °C y 210 °C, o entre 170 °C y 200 °C, o entre 170 °C y 190 °C. El tiempo de residencia de las partículas de poliéster en el recipiente de recocido puede estar comprendido entre 0,5 horas y 40 horas, o entre 2 horas y 30 horas, o entre 6 horas y 24 horas. El grado de recocido aumenta al aumentar la temperatura y aumentar el tiempo de residencia. Los expertos en la materia reconocerán que algunas combinaciones de temperatura y tiempo de residencia pueden, además del recocido, producir poliésteres procesados en estado sólido (es decir, el poliéster puede aumentar su peso molecular de tal forma que la lt.V. se incremente en más de 0,03 dl/g).

- Una vez que las partículas de poliéster han sido preparadas con las propiedades indicadas, pueden ser alimentadas a una extrusora adecuada para fabricar los envases o láminas después de ser secadas con el fin de eliminar la humedad de las partículas. Se puede utilizar cualquier secador convencional. Las partículas pueden estar en contacto con un flujo de aire calentado o de gas inerte tal como nitrógeno con el objetivo de elevar la temperatura de las partículas y eliminar las sustancias volátiles del interior de las partículas, y también pueden ser agitadas mediante un álabe o una pala de mezcla rotativa.

- Los expertos en la materia reconocerán que los husillos de la presente invención puede ser fabricados por un taller de mecanización con las características especificada de longitud de la zona de alimentación, ángulo de inclinación, relación de compresión y demás parámetros. Se supone el uso de todos los procedimientos y materiales habituales para la fabricación del husillo. Por ejemplo, el husillo podría estar hecho de acero inoxidable o de diversos tipos de acero para herramientas, dependiendo de los requisitos de tenacidad, resistencia al desgaste y corrosión. Las aleaciones metálicas a base de níquel, cromo, vanadio, molibdeno, plomo, azufre, diversos nitruros, etc. son los más comunes. El husillo también puede estar endurecido mediante llama, precipitación o inducción, o puede estar recubierto con un acabado de níquel, cromo o carburo. También se puede aplicar las aleaciones de acabado superficial con base de cobalto o níquel, en particular en zonas con un alto desgaste o reconstruidas del husillo.

- En la figura 1 se ilustra un ejemplo de un diseño de husillo, basado en la modificación del husillo de tipo «propósito general». El husillo está dividido en tres secciones o zonas principales, a saber, la zona de alimentación 3 en la que los gránulos se añaden en primer lugar y desde donde son transportados, seguida de una zona de transición o «compresión» 4 en la que el filete del husillo aumenta gradualmente a medida que el material se funde y se comprime, y finalmente la zona de dosificación 5, en la que el material fundido es procesado, bombeado y homogeneizado adicionalmente antes de salir de la extrusora o máquina de moldeo por inyección. Típicamente, estas escalas de longitud se expresan en términos de la fracción de la longitud total del husillo. Así, por ejemplo, una zona de alimentación que tiene 1/2 de la longitud del husillo se expresará como «0,5 L» o «L/2» de longitud. De forma alternativa, la longitud de la zona de alimentación se expresa a menudo en términos del número de «giros» o «diámetros» del husillo, especialmente en el caso de los husillos de paso cuadrado (definidos a continuación). Por ejemplo, una zona de alimentación que sea de «10 D» en un husillo con un diámetro de 1 pulgada, tendría una longitud de 10 pulgadas. Si la longitud total L fuese de 24 pulgadas, entonces f sería correspondientemente 0,42 (es decir, 10/24). Es posible realizar numerosas variaciones y modificaciones de un husillo en términos de la adición de secciones de mezcla, secciones de ventilación, múltiples filetes, etc., pero las características mostradas en la figura 1 son comunes a casi todas las extrusoras/moldeadoras de husillo simple.

- Es muy frecuente que el husillo se caracterice en términos de su diámetro D 8 y su longitud total L 9 (o, más comúnmente, por la relación L:D). Se observa que los parámetros L y D (8 y 9 en la figura 1) son fijos para una extrusora o máquina de moldeo por inyección dada debido a las restricciones impuestas por las dimensiones del cuerpo cilíndrico. Por el contrario, existe una serie de elementos del diseño del husillo que pueden ser modificados por el usuario. Entre estos se incluyen la profundidad zona de alimentación hf 1 y la profundidad de la zona de dosificación hm 2. No obstante, es más frecuente que el diseño del husillo se caracterice por la «relación de compresión» o «CR», que es la relación hf/hm. La relación de compresión es una indicación de en qué medida el husillo compacta la resina durante la fusión y la transición.

La profundidad de la zona de alimentación es una variable que se puede utilizar para controlar la tasa de producción

- en masa del husillo. En términos generales, para una CR constante, una profundidad zona de alimentación más profunda permitirá una mayor tasa de producción en masa, aunque la generación de presión se reduce. Esto supone un mayor problema en el caso de los husillos de extrusión, en los que el husillo debe ser capaz de bombear el material a través de una matriz u orificio restrictivo, si bien también puede suponer un problema en el caso de los husillos de moldeo por inyección. Típicamente, la profundidad de alimentación y/o la CR se ajustan con el fin de garantizar la generación de una presión suficiente para las matrices/moldes en cuestión. Asimismo, la profundidad de la zona de alimentación puede ser tan grande como para debilitar el husillo. Si las profundidades de husillo se vuelven demasiado grandes en la zona de alimentación, el husillo puede sufrir un debilitamiento estructural y no ser capaz de soportar los esfuerzos de torsión que aparecen durante el funcionamiento normal.
- 10 La distancia entre filete y filete (6) del husillo se denomina «paso». En términos generales, la mayoría de los husillos utilizados son husillos de «paso cuadrado», lo que significa que el paso del husillo es igual al diámetro del husillo (esto es particularmente cierto en la zona de alimentación). Como ejemplo, un husillo de paso cuadrado que tenga una L/D de 24:1 tendrá un paso igual a 1 diámetro. Como consecuencia, por cada rotación o giro alrededor del husillo, el filete avanza 1 diámetro por la longitud del cuerpo cilíndrico. Los husillos de paso cuadrado son preferentes debido a su buen rendimiento general, si bien no se impone ninguna limitación a la presente invención. En muchos casos puede resultar ventajoso disponer de una sección de paso superior y/o variable, particularmente en la región de transición, con el fin de aumentar la velocidad de transporte.
- 15 Finalmente, el ángulo de transición 7 representa la velocidad o la pendiente a la que la zona de transición crece/aumenta gradualmente con respecto al diámetro de partida. Se precisan mayores ángulos de transición para las resinas de fusión rápida con el fin de compensar la rápida densificación del lecho de gránulos para formar una masa fundida continua. También generan una mayor presión en la zona de alimentación, lo que ayuda a consolidar el lecho y fuerza la salida del aire atrapado entre los gránulos. Según se observa en la presente invención, si la transición no concuerda con la velocidad de fusión del material, es más probable que el material extrudido contenga burbujas y/o partes no fundidas. El ángulo de transición se puede presentar en las tradicionales unidades angulares (p. ej., grados, radianes) o como pendiente (p. ej., pulgadas/giro). Los valores más altos también implican normalmente zonas de transición más cortas para una relación de compresión dada. En el caso de los husillos con múltiples regiones de transición de diferente conicidad, se asume que  $\Phi$  representa la zona de transición inicial, ya que presenta el mayor impacto sobre la estabilidad de la alimentación.
- 20
- 25
- 30

A continuación, la invención se comprenderá mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos no limitantes.

### 35 EJEMPLOS

- Los valores de viscosidad intrínseca (It.V.) descritos a lo largo de esta descripción se exponen en unidades de dl/g calculadas a partir de la viscosidad inherente (Ih.V) medida a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano. Las muestras de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 ml. La viscosidad de la solución de polímero se determina utilizando un viscosímetro diferencial modificado Viscotek. Una descripción del principio de funcionamiento de los viscosímetros diferenciales se puede encontrar en la norma ASTM D 5225. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen estas mediciones de la viscosidad de la solución y los posteriores cálculos para la Ih.V. y a partir de la Ih.V. para la It.V:
- 40

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_0)]/C$$

en la que:

- 50  $\eta_{inh}$  = viscosidad inherente a 25 °C a una concentración de polímero de 0,5 g/100 ml de 60% de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano  
 $\ln$  = logaritmo natural.  
 $t_s$  = tiempo de flujo de la muestra a través de un tubo capilar  
 $t_0$  = tiempo de flujo en blanco de disolvente a través de un tubo capilar  
 55 C = concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente (0,50%).

La viscosidad intrínseca es el valor límite a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Viene definida por la siguiente ecuación:

$$\eta_{int} = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{c \rightarrow 0} \ln (\eta_r/C)$$

en la que:

- 5  $\eta_{int}$  = viscosidad intrínseca  
 $\eta_r$  = viscosidad relativa =  $t_s/t_0$   
 $\eta_{sp}$  = viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

La calibración de los instrumentos incluye un ensayo por duplicado de un material de referencia patrón y aplicar  
 10 seguidamente ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores «aceptados» de la lh.V.

**Factor de calibración = lh.V. aceptada del material de referencia/  
 promedio de las determinaciones por duplicado**

**lh.V. corregida x factor de calibración**

La viscosidad intrínseca (lt.V. o  $\eta_{int}$ ) puede ser estimada usando la ecuación de Billmeyer expuesta a continuación:  
 15

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{lh.V. corregida}} - 1] + (0,75 \times \text{lh.V. corregida})$$

La referencia para el cálculo de la viscosidad intrínseca (relación Billmeyer) es J. Polymer Sci., 4, 83-86 (1949).

20 La temperatura de fusión del gránulo y el grado de cristalinidad se determinan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) siguiendo los procedimientos bien conocidos en la técnica. El peso de la muestra obtenido en esta medición es de  $10,0 \pm 60,1$  mg y la muestra consiste en (1) una porción de un único gránulo o, más preferentemente,  
 (2) una muestra tomada de varios gramos de gránulos molidos criogénicamente. Se lleva a cabo la primera exploración de calentamiento. La muestra se calienta desde aproximadamente 25 °C y se incrementa la temperatura  
 25 hasta aproximadamente 290 °C a una velocidad de 20 °C/minuto. Se determina el valor absoluto de la zona de las endotermas de fusión (una o más) menos el área de cualquier exoterma de cristalización. Esta área corresponde al calor neto de fusión y se expresa en Julios/gramo. Se toma que el calor de fusión del PET 100% cristalino es de 119 Julios/gramo, por lo que la cristalinidad de la fracción en peso del gránulo se calcula como el calor neto de fusión dividido entre 119. Para obtener la cristalinidad en % en peso, la cristalinidad de la fracción en peso se multiplica por  
 30 100. A menos que se indique lo contrario, el punto de fusión en cada caso también se determina mediante la misma exploración DSC.

El porcentaje de cristalinidad se calcula a partir tanto del pico de punto de fusión bajo Tm1 y cualesquiera picos de fusión altos (p. ej., Tm2, Tm3) si están presentes. Los picos se definen en orden de menor a mayor temperatura, de  
 35 tal forma que Tm1 < Tm2 < Tm3, etc.

Las resinas utilizadas en el estudio consistieron en fundir resinas procesadas en fase fundida de viscosidad variable y Tm1, así como resinas procesadas en estado sólido de viscosidad variable y Tm1. Cada una de las resinas de PET fue modificada nominalmente con entre el 2,7 y el 3,1 por ciento en moles de DEG basado en el 100 por ciento  
 40 en moles del componente de hidroxilo. La resina 2 fue modificada nominalmente con el 3 por ciento en moles de CHDM basado en el 100 por ciento en moles del componente de ácido carboxílico y la resina 8 fue modificada nominalmente con el 2% en moles de CHDM. Las resinas restantes fueron modificadas nominalmente con entre el 2,6 y el 2,9 por ciento en moles de ácido isoftálico basado en el 100 por ciento en moles del componente de ácido carboxílico. Las descripciones de la resina se recogen en la Tabla I.

45

Tabla I - Descripción de la resina

N.º de resina	lt.V (dl/g)	Tm1 (°C)	polimerización
1	0,75	182	fase fundida
2	0,76	240	estado sólido
3	0,82	187	fase fundida
4	0,80	240	estado sólido
5	0,75	205	fase fundida
6	0,84	210	fase fundida
7	0,84	240	estado sólido
8	0,82	240	estado sólido

Los diseños del husillo para todos los experimentos se enumeran en la Tabla II. Se utilizaron 5 diseños del husillo en el primer ensayo, todos los husillos de «propósito general» sin acoplamiento de secciones de mezcla y con profundidades de la zona de alimentación de aproximadamente 0,24 pulgadas. Se variaron todos los parámetros de longitud de la zona de alimentación, relación de compresión y ángulo de transición,  $\Phi$ , con el objetivo de determinar sus efectos sobre la calidad del material extrudido.

10 Los ejemplos comparativos se denotan con la letra «C» antes del número de ensayo.

Tabla II. Diseños del husillo

Husillo	L/D	D (pulg.)	Longitud de alim.	Long. trans.	Long. de dosific.	Prof. dosif. hm (pulg)	CR	Conicidad	SDP	Tipo
A	24	1,5	8,5 D (0,35 L)	8 D	7,5 D	0,075	3,2	0,8°	-0,61	GP (propósito gen.)
B	24	1,5	12 D (0,5 L)	8 D	4 D	0,075	3,2	0,8°	0,49	GP
C	24	1,5	12 D (0,5 L)	7 D	5 D	0,092	2,6	0,8°	1,07	GP
D	24	1,5	12 D (0,5 L)	4,5 D	7,5 D	0,092	2,6	1,25°	0,62	GP
E	24	1,5	8,5 D (0,35 L)	7 D	8,5 D	0,092	2,6	0,8°	-0,03	GP
F	24	1,5	5 D (0,21 L)	12 D	7 D	0,105	2,4	0,5°	-0,64	husillo de barrera
G	24	1,5	8 D (0,33 L)	9 D	7 D	0,080	3,0	0,7°	-0,47	mezclador Maddock
H	24	1,5	8 D (0,33 L)	8 D	8 D	0,080	3,0	0,8°	-0,57	mezclador Saxton
W	25	3,9	11 D (0,44 L)	5 D	7 D	0,57	2,3	0,7°	0,93	Low IV™
X	25	3,9	9 D (0,36 L)	4 D	10 D	0,57	2,3	1,0°	0,01	Low IV modificado

### 15 Ejemplo y ejemplos comparativos 1 a 41 - Comparación de las variables del husillo y de la resina

Se llevó a cabo un experimento diseñado con el fin de determinar los efectos del diseño del husillo, la IV de la resina, la temperatura del cuerpo cilíndrico y la temperatura de fusión de la resina sobre la producción de material extrudido y la calidad del material extrudido. El experimento se realizó en una extrusora Killion de 1,5 pulgadas con una L/D = 24:1 y una matriz de película de 12 pulgadas. Se utilizó un extrusor en lugar de una máquina de moldeo por inyección debido a su mejor instrumentación y la gama más amplia de diseños del husillo disponibles. Además, la extrusora también estaba provista de un escáner óptico con sistema de control óptico modelo FS-3 (Witten, Alemania) acoplado en el extremo del rodillo de recogida, con el que se midió el número de geles para cada muestra. Se utilizaron tomas de presión en el extremo de las zonas de alimentación y de transición para evaluar el comportamiento del material en el cuerpo cilíndrico.

Todas las resinas se secaron a 150 °C durante 4 horas antes de procesarlas utilizando un secador de tipo desecante de aire forzado. Con el fin de mantener los gránulos a temperatura constante, la tolva se mantuvo cerrada y se hizo circular aire seco a 150 °C hacia la tolva desde un sistema de secado auxiliar. Esto impidió la aparición de deriva térmica y la absorción de humedad durante los experimentos y ayudó a mantener la consistencia entre los distintos 5 ensayos.

Para todos los ensayos, el husillo se fijó a 100 RPM con una temperatura del cuerpo cilíndrico constante de 270 °C o 280 °C. No se utilizó placa rompedora durante el ensayo de extrusión con el fin de simular las mayores tasas de producción y contrapresión reducida de una máquina de moldeo por inyección (los ensayos posteriores con la placa rompedora colocada no mostraron una diferencia significativa). La velocidad de recogida de la película se mantuvo constante en 10 pies/s al pasar por el escáner óptico. La tasa de producción de masa (también conocida como «caudal» o «tasa de salida») fue medida pesando la cantidad de material extrudido en un minuto. Tanto para el recuento de geles como para las mediciones de la producción en masa, los resultados presentados son el promedio de dos mediciones. Puesto que el detector óptico no fue capaz de distinguir las burbujas de aire de las partes no fundidas, el número de burbujas se contó manualmente en la película durante un minuto de tiempo de extrusión. 10 15

El escáner óptico se fijó a la resolución máxima y fue capaz de detectar geles hasta el nivel de submicras. Debido a que la película fue colada y no pulida, algunas de las líneas de matriz y «marcas de vibración del rodillo» fueron captadas también por el detector como defectos, lo que infló en cierta medida los números. Sin embargo, el recuento total de defectos expresado en función del área mostró una buena correlación con las puntuaciones visuales del recuento de defectos de la película. 20

Tabla III - Resultados de extrusión para resinas procesadas en fase fundida

N.º de experimento	Husillo	Resina	Temp. cilindr. (°C)	Producción (lb/min)	Recuento de geles 1000 geles/m <sup>2</sup>	Burbujas (por min.)
1	A	1	270	1,26	31,8	2
3	A	3	270	1,29	53,7	0
5	A	1	270	1,27	28,5	0
6	A	1	280	1,26	23,1	6
8	A	3	280	1,245	37,5	0
12	B	3	270	1,45	77,5	0
16	B	3	280	1,465	66,0	4
28	D	3	270	1,50	84,0	1
32	D	3	280	1,505	64,0	17
34	E	1	270	1,405	55,0	20
36	E	3	270	1,40	75,0	1
38	E	1	280	1,43	34,0	53
40	E	3	280	1,40	63,0	3
C10	B	1	270	1,445	69,0	208
C14	B	1	280	1,465	50,0	212
C18	C	1	270	1,56	68,3	363
C20	C	3	270	1,575	97,0	172
C22	C	1	280	1,615	82,0	500
C24	C	3	280	1,60	74,0	107
C26	D	1	270	1,49	59	169
C30	D	1	280	1,52	39	170

25

Tabla IV - Resultados de extrusión para resinas procesadas en estado sólido

N.º de experimento	Husillo	Resina	Temp. cilindr. (°C)	Producción (lb/min)	Recuento de geles 1000 geles/m <sup>2</sup>	Burbujas (por min.)
C2	A	2	270	1,245	102	1
C4	A	4	270	1,265	129	5
C7	A	2	280	1,275	44,6	0
C9	A	4	280	1,265	69,5	5
C11	B	2	270	1,378	120	0

C13	B	4	270	1,37	159	15
C15	B	2	280	1,44	72	2
C17	B	4	280	1,42	101	8
C19	C	2	270	1,55	149,3	64
C 21	C	4	270	1,55	123	78
C 23	C	2	280	1,335	150	0
C 25	C	4	280	1,585	139	48
C 27	D	2	270	1,43	157	9
C 29	D	4	270	1,445	149	29
C 31	D	2	280	1,485	100	3
C 33	D	4	280	1,495	115	6
C 35	E	2	270	1,32	115	0
C37	E	4	270	1,245	116	0
C39	E	2	280	1,39	78	0
C41	E	4	280	1,335	93	1

La inspección de los datos muestra que las resinas procesadas en fase fundida 1 y 3 presentaron, en promedio, un menor número de defectos de tipo gel, pero un número mucho mayor de defectos de burbujas. La inferior cristalinidad significa que el husillo no tuvo que trabajar con tanta intensidad para eliminar los geles de alto punto de fusión. Además, los husillos con las mayores longitudes de la zona de alimentación (p. ej., husillo B, C y D) fueron mucho más propensos a desarrollar burbujas que los husillos con zonas de alimentación más cortas (A y B).

Las resinas 1 y 3 también presentaron un menor número de defectos de gel a una temperatura del cuerpo cilíndrico de 270 °C que las resinas procesadas en estado sólido 2 y 4 a 280 °C. El menor punto de fusión y la cristalinidad reducida de estas resinas procesadas en fase fundida hace que resulte mucho más fácil extrudir una película de alta calidad a bajas temperaturas, independientemente del tipo de husillo.

La comparación entre el husillo B y C (o A y E) ilustra cómo un cambio de CR, con todas las demás variables constantes, afectó a las propiedades globales. Se observa que al aumentar la CR se reducen los defectos, pero también se produce una ligera disminución de la producción. De igual modo, la comparación entre C y D ilustra el efecto de variar el ángulo de transición. Los datos muestran que el aumento de  $\Phi$  tiene un efecto similar que el aumento de la CR. Sin embargo,  $\Phi$  resulta más eficaz, dado que se elimina un mayor número de defectos con una menor reducción de la producción. Por lo tanto, la modificación del ángulo de transición, una variable que con frecuencia se ignora, es en realidad una variable de control más eficaz.

El efecto de la longitud de la zona de alimentación se puede determinar mediante la comparación entre A y B (o entre C y E). El aumento de la longitud de la zona de alimentación aumenta significativamente la producción, pero también aumenta significativamente la concentración de defectos. La mayoría de los husillos de moldeo por inyección para PET utilizan una longitud de la zona de alimentación que es de aproximadamente 0,5 L (12 D con una L/D de 24:1). Tal husillo generará una alta producción, pero estos datos ilustra claramente cómo una zona de alimentación de esta longitud resulta perjudicial en términos de la calidad del material extrudido.

Los efectos sobre la IV se ilustran mediante la comparación de las resinas 1 y 3 para el caso en fase fundida, y 2 y 4 para el caso en estado sólido. Se observa que las resinas con menores IV tendían a presentar un mayor número de defectos de burbujas cuando la longitud de la zona de alimentación era mayor.

Para ilustrar mejor los datos, los resultados recogidos en la tabla III y en la tabla IV se ajustaron a una curva utilizando un modelo lineal (más interacciones) y las ecuaciones resultantes se muestran en la tabla V (obsérvese que las burbujas requieren el uso de una transformación logarítmica para mejorar la calidad del ajuste). Durante el procedimiento de ajuste se eliminaron los términos cuya importancia de cara al modelo no se consideró significativa. La bondad del ajuste, determinada por el parámetro R<sup>2</sup>, fue satisfactoria para todos los modelos. Los parámetros del ajuste incluyen la longitud de la zona de alimentación («Alimentación») en unidades de «diámetros», la relación de compresión (CR), el ángulo de transición denotado como «fi») en unidades de grados, la IV (o lt.V. ), la temperatura de fusión T<sub>m1</sub> (denotada como «T<sub>m</sub>») en unidades de grados Celsius, y la temperatura de procesamiento (T), también en unidades de grados Celsius. Mientras que la Alimentación se define en términos de diámetros D, es posible convertirla a f, que es una expresión basada en una fracción de la longitud total del husillo, multiplicando el coeficiente por 24.



Tabla V. Ajustes del modelo

Respuesta	Ajuste del modelo	R2
Producción en masa M (lb/min)	$M = 1,28 - 0,00096 * T_m + 0,05 * \text{Alimentación} - 0,184 * CR + 0,0018 * T_m + 0,133 * fi$	0,86
Burbujas (por minuto)	$\text{burbujas} = \exp(-4,017 + 1,735 * \text{Alimentación} - 1,798 * CR + 0,415 * T - 148,9 * IV + 0,0694 * T_m - 0,00558 * \text{Alimentación} * T_m - 0,00196 * T * T_m + 0,6674 * IV * T_m - 2,364 * fi) - 3$	0,74
geles (k/minuto)	$\text{geles} = -1943 + 12 * T_m + 8,6 * \text{Alimentación} - 32,3 * CR + 6,2 * T - 30,7 * fi + 181 * IV - 0,041 * T * T_m$	0,89
amps del husillo	$\text{amps} = 47,3 - 0,014 * T_m + 0,05 * \text{Alimentación} - 8,9 * CR + 0,078 * T - 0,14 * fi - 36,1 * IV + 18,5 * CR * IV - 0,43 * \text{Alimentación} * CR$	0,77

- En el caso de la tasa de producción en masa, los efectos relativos de cada variable se pueden comparado directamente observando los coeficientes del modelo, ya que no hay términos de interacción. Por ejemplo, el aumento de la longitud de la zona de alimentación en 1 giro provoca un aumento del flujo en masa de aproximadamente 0,05 lbs/min. Para lograr un aumento similar mediante la CR o el ángulo de conicidad, sería necesario reducir la CR en 0,3 unidades o el ángulo de transición en aproximadamente 0,3 grados. Una regla heurística aproximada obtenida a partir de estos datos es que, para mantener un caudal másico constante a una T (y Tm1) dada, el cambio en  $\Phi + CR$  debe ser de aproximadamente 1/3 del cambio en la Alimentación (en unidades de D). Así pues, si la Alimentación se incrementa en 1 giro, la suma del ángulo de conicidad y la CR debe aumentar en 0,33 unidades para mantener la tasa de producción aproximadamente constante. Si se aumenta en mayor medida, la producción en masa se reducirá.
- 15 La disminución de Tml también incrementa la tasa de producción en alrededor de 0,01 lb/min por cada 10 °C de reducción. Esto es aproximadamente el 5% superior, en promedio, para una resina procesada en fase fundida con Tml = 180 °C en comparación con una resina procesada en estado sólido (Tml = 240 °C). Esta producción superior en comparación con las resinas con menores Tml también les aporta una ventaja al procesarlas a menores temperaturas del cuerpo cilíndrico. Por ejemplo, una caída de 10 °C en la temperatura del cuerpo cilíndrico T reduce la producción en aproximadamente 0,02 lb/min. Esto se ve compensado por una caída de 20 °C en la Tml de la resina base. Dado que la diferencia en términos de Tml entre las resinas procesadas en fase fundida de la presente invención y las resinas procesadas en estado sólido se encuentra comprendida entre 40 y 60 °C, esto significa que una resina con Tml baja se puede procesar más rápidamente que las resinas procesadas en estado sólido, incluso cuando la temperatura del cuerpo cilíndrico es menor.
- 25 Aunque resulta evidente a partir de los datos que mayores longitudes de alimentación se traducen en una mayor tasa de salida, se observa una desventaja en términos del número de defectos de burbujas y de geles. Las resinas con menores Tml ya presentan un número significativamente menor de geles debido a su menor cristalinidad de partida, por lo que el diseño del husillo pone un mayor énfasis en la reducción de las burbujas. Asimismo, la It.V. tiene un impacto significativo sobre las burbujas, siendo las resinas con mayor It.V. más inmunes a su formación. Así pues, la longitud de la zona de alimentación debe acortarse para disminuir las burbujas, si bien se han de ajustar otras variables con el fin de mantener la tasa de producción en un nivel alto. La evaluación del modelo de las burbujas resulta un poco más complicado, dado los términos de interacción y la dependencia exponencial, si bien el modelo muestra que, para una resina con Tml = 180 °C, el número de defectos de burbujas se reducirá en aproximadamente 60/minuto, por cada disminución de 1 giro en la longitud de la zona de alimentación (aunque esto varía en función de la It.V. debido al efecto de interacción). De manera similar, el número de burbujas disminuye en aproximadamente 10/minuto y 20/minuto para un aumento de 0,1 unidades en la CR y fi, respectivamente, y en 30/minuto para un aumento de 10 °C en la Tm de la resina.
- 40 El número de burbujas disminuye en aproximadamente 240/minuto por cada aumento de 0,1 dl/g en la It.V. Como se observa en la tabla III, las muestras con alta It.V. y baja Tm presentan un número de burbujas mucho menor que las análogas con baja It.V. (compárese C10 con 12). Por consiguiente, es necesario realizar una mayor modificación del husillo en términos de reducción de la Alimentación y/o aumento de la CR y del ángulo de conicidad cuando la It.V. es baja. En el caso de resinas con elevada It.V., es preferente un simple aumento de la CR y/o de la conicidad hasta niveles más altos, ya que esta opción tiene un menor impacto negativo sobre la tasa de producción.

**Ejemplos comparativos y ejemplos 55 a 107 - Ensayos de extrusión con husillos de mezcla**

Esta serie de experimentos se realizó con condiciones casi idénticas a las utilizadas en los ensayos 1 a 41. Las únicas diferencias fueron (1) se instaló la placa rompedora, (2) la temperatura del cuerpo cilíndrico se mantuvo constante a 280 °C, (3) se añadieron dos nuevas resinas procesadas en fase fundida que poseen mayor TmI (resinas 5 y 6 en la tabla I) y (4) se evaluaron otros tres husillos de «mezcla». Los husillos de mezcla incluyen un husillo de barrera, un husillo GP con un mezclador dispersivo Maddock y un husillo GP con un mezclador distributivo de tipo Saxton. Los husillos se denotan como F, G, y H en la tabla II, respectivamente. Para G y H, las secciones de mezcla se encontraban en la zona de dosificación, aproximadamente 2 giros desde el extremo del husillo.

10

Los resultados se recogen en la tabla VI. En el caso de los husillos de A a E, los resultados son muy similares a los correspondientes a los ensayos 1 a 41, lo que ilustra que la placa rompedora no tuvo un efecto importante. Se observó que los husillos con zona de alimentación más corta mostraron un rendimiento mucho mejor con las resinas de TmI baja. Además, en las resinas de It.V. elevada, un aumento de CR y/o  $d\Phi$  también redujo significativamente

15

el nivel de defectos. En las resinas de menor It.V., también fue precisa una zona de alimentación más corta.

Tabla VI - Resultados del segundo ensayo de extrusión para resinas procesadas en fase fundida

N.º de experimento	Husillo	Resina	Temp. cilind. (°C)	Producción (lb/min)	Recuento de geles 1000 geles/m <sup>2</sup>	Burbujas (por min.)
55	E	1	280	1,38	31	58
57	E	3	280	1,4	47	0
59	E	5	280	1,44	76	18
60	E	6	280	1,42	60	1
61	A	1	280	1,24	37	5
63	A	3	280	1,24	53	0
65	A	5	280	1,3	73	6
66	A	6	280	1,26	64	0
69	B	3	280	1,435	75	30
72	B	6	280	1,475	72	22
81	D	6	280	1,495	88	17
83	D	3	280	1,48	75	42
87	D	6 rep	280	1,5	80	44
88	F	5	280	1,465	89	0
89	F	6	280	1,415	77	0
91	F	3	280	1,345	50	0
93	F	1	280	1,325	34	0
94	F	5 rep	280	1,425	84	0
95	G	5	280	1,47	66	0
96	G	6	280	1,415	57	0
98	G	3	280	1,39	51	0
100	G	1	280	1,4	36	0
101	G	5 rep	280	1,455	62	0
102	H	5	280	1,37	83	0
103	H	6	280	1,305	55	0
105	H	3	280	1,315	60	0
107	H	1	280	1,305	37	0
C67	B	1	280	1,415	55	150
C71	B	5	280	1,47	91	44
C73	C	1	280	1,545	53	241
C75	C	3	280	1,56	74	214
C77	C	5	280	1,48	80	0*
C78	C	6	280	1,515	72	85
C79	C	5 rep	280	1,565	74	150
C80	D	5	280	1,455	97	21
C85	D	1	280	1,51	50	179
C86	D	5 rep	280	1,505	90	75

\* Se sufrieron problemas con la tolva de alimentación durante el ensayo C77, por lo que se repitió el experimento, y el análisis C79 muestra un alto número de burbujas.

Tabla VII - Resultados del segundo ensayo de extrusión para resinas procesadas en estado sólido

N.º de experimento	Husillo	Resina	Temp. cilind. (°C)	Producción (lb/min)	Recuento de geles 1000 geles/m <sup>2</sup>	Burbujas (por min.)
C56	E	2	280	1,35	162	4
C58	E	4	280	1,33	164	25
C62	A	2	280	1,26	145	5
C64	A	4	280	1,25	150	10
C68	B	2	280	1,355	117	36
C70	B	4	280	1,345	116	78
C74	C	2	280	1,555	124	163
C76	C	4	280	1,535	111	242
C82	D	4	280	1,43	128	86
C84	D	2	280	1,435	176	41
C90	F	4	280	1,09	151	0
C92	F	2	280	1,09	51	0
C97	G	4	280	1,23	118	0
C99	G	2	280	1,35	157	0
C104	H	4	280	1,27	84	0
C106	H	2	280	1,295	69	0

5 En el caso de las resinas de 5 y 6 (que presentaban valores de Tml intermedios entre las demás resinas), el comportamiento en cuanto a defectos 55 fue típicamente intermedio entre el de las demás resinas. Aunque estas resinas mostraron un mejor comportamiento que las resinas con Tml baja en los husillos con zona de alimentación larga, no funcionaron tan bien en los husillos con zona de alimentación corta.

10 En el caso del husillo de barrera F, se observó que el comportamiento en términos de la alimentación fue notablemente diferente dependiendo de la resina. Las resinas procesadas en estado sólido con alta Tml (2 y 4) presentaron la menor tasa de alimentación de todas, mientras que las resinas intermedias Tml (5 y 6) fueron las mejores. Es evidente que el filete de barrera fue una mejor opción en el caso de las resinas con Tml intermedia. No se observó presencia de defectos de burbujas en todos los materiales debido a la menor longitud de la zona de alimentación. Los recuentos de geles fueron más bajos para las resinas con baja Tml.

Los husillos de mezcla G y H se comportaron de manera similar al husillo de barrera, aunque de forma no tan pronunciada. No se observó presencia de burbujas y las tasas de producción en masa fueron reducidas en el material de Tml alta. Los recuentos de geles fueron ligeramente inferiores para las resinas 1 y 3, aunque la diferencia entre las resinas fue pequeña.

#### Ejemplo 47 y ejemplos comparativos 45, 46 y 48 - Ensayo de moldeo por extrusión y soplado

En los ejemplos comparativos 45 y 46, se utilizó un husillo de propósito general de 80 mm de diámetro, que normalmente se utiliza para el polietileno, para las resinas de moldeo por extrusión y soplado 3 y 4 (tabla I) en una máquina de moldeo por extrusión y soplado Bekum. Este husillo presentó una L/D de 24:1 con 12 filetes de alimentación, 4 filetes de transición y, seguidamente, 9 filetes que incluyen descompresión, mezcla y dosificación. La relación de compresión fue de 3,2:1. En el caso de la resina procesada en estado sólido 7 (ejemplo comparativo 46) no se observaron partes no fundidas hasta a una temperatura del cuerpo cilíndrico de 500 °F (260 °C). Por el contrario, en el ejemplo comparativo 45, se observó un número extremo y evidente de partes no fundidas y burbujas en la resina procesada en fase fundida 3, como consecuencia de la larga longitud de la zona de alimentación (0,48 L).

En el ejemplo 47 y el ejemplo comparativo 48, se procesaron las mismas resinas (3 y 4 respectivamente) utilizando un husillo de barrera con una zona de alimentación de 5 D (0,21 L), una CR de 2,1 y un ángulo de conicidad eficaz de 0,7 grados. El husillo también contenía una sección de mezcla. Ambas se procesaron esencialmente con ausencia de defectos a una temperatura del cuerpo cilíndrico tan baja como 480 °F (249 °C). La resina procesada en fase fundida con baja Tml mostró un buen comportamiento debido a su menor longitud de la zona de alimentación.

**Ejemplos comparativos 42 a 44 - Ensayo de moldeo por inyección**

Las resinas 1, 3 y 7 se procesaron en una máquina Husky LX300 con una L/D de 25:1, un husillo de 100 mm de diámetro dotada de una herramienta de 32 cavidades con un peso de la pieza de 74,5 gramos. Este husillo poseía una sección de alimentación de 12 D (longitud de alimentación = 0,48 L) y una relación de compresión de 2,6. El ángulo de conicidad  $\Phi$  fue de aproximadamente 0,9 grados y se incluyeron secciones de mezcla dispersiva en la zona de dosificación. Se calculó que el SDP fue de 0,82. La resina se secó a 150 °C durante 6 horas antes del moldeo. Todos los puntos de consigna del calentador de la extrusora se fijaron en 270 °C. La velocidad del husillo fue de aproximadamente 52 rpm, el cojín del husillo fue de 25 mm y la contrapresión fue de 130 psi.

10

En el ejemplo comparativo 42, la resina 7 se procesó con un ciclo de 26,4 s y no se observaron defectos en la preforma. Esta es una resina procesada en estado sólido con It.V. alta tradicionalmente utilizada en el sector.

En el ejemplo comparativo 43, la resina 1 se procesó con un tiempo de ciclo de 25,9 s. De los 3 lotes en total, se observaron 16 preformas con partes no fundidas, 12 preformas con turbidez en el extremo y 2 preformas con bisel. También se observaron burbujas en otros dos lotes producidos en estas condiciones. Esta resina es una resina con baja It.V. y baja Tml de la presente invención, pero fue procesada utilizando un diseño del husillo fuera del alcance de la presente invención.

En el ejemplo comparativo 44, la resina 3 se procesó con un ciclo de 26,5 segundos. De los 30 lotes (960 preformas), seis presentaron defectos de partes no fundidas. Esta resina es una resina con alta It.V. y baja Tml de la presente invención pero, como en el caso del ejemplo comparativo 43, el diseño del husillo era incorrecto. Téngase en cuenta que se observa que las resinas con mayor It.V. presentan menos defectos que las resinas con baja It.V., aunque este nivel inferior todavía resultó inaceptable para un procedimiento comercial.

25

**Ejemplo 109 - Moldeo por inyección de preformas en una máquina de laboratorio de 42 mm**

En este ejemplo, se moldearon las preformas con un husillo de 42 mm en una máquina de moldeo Husky LX160. El husillo tenía una L/D de 25:1, una longitud de la zona de alimentación de 0,37 L, una profundidad de alimentación de 0,34 pulgadas y un ángulo de transición de aproximadamente 1 grado, lo que dio como resultado un SDP de -0,01. El husillo contenía múltiples secciones de mezcla, incluyendo una sección de onda con una CR variable entre 1,25 y 3,75 (CR media = 2,5). El husillo era de paso cuadrado, con una transición de paso variable. En esta máquina se procesaron una variedad de resinas, incluyendo las resinas 1 a 7 en la tabla I, utilizando una gama de condiciones distintas. En prácticamente todos los casos, no se observaron defectos significativos en las preformas debido a la longitud de la zona de alimentación más corta, el ángulo de transición relativamente alto (junto con una CR moderada) y el diámetro relativamente pequeño del husillo.

30

35

**Ejemplos comparativos 110 y ejemplo 111 - Moldeo por inyección de preformas**

Este experimento se realizó en condiciones similares a las utilizadas en el ejemplo comparativo 42, pero con dos diseños de husillos diferentes. En este experimento solamente se evaluó la resina 1 (ya que presenta la mayor propensión a las burbujas). En todos los ensayos se dejó un tiempo muerto 1,5 segundos mediante el ajuste de la velocidad de rotación del husillo con el fin de garantizar que el husillo se recuperase totalmente durante la plastificación. Las piezas también fueron evaluadas en términos del número de defectos de tipo burbuja, bisel y partes no fundidas.

40

45

En el ejemplo comparativo 110 se utiliza el mismo husillo que en el ejemplo comparativo 42. El tiempo de ciclo del moldeo por inyección fue de 24,4 segundos. Los defectos de tipo burbuja y bisel para este husillo fueron relativamente bajos en número, pero los defectos de partes no fundidas fueron elevados.

50

En el ejemplo 111 se utilizó un husillo de paso cuadrado normalmente utilizado para la mezcla de colorantes y aditivos. El husillo presentó una zona de alimentación de 0,4 L (aproximadamente 10 D) y múltiples secciones de mezcla. La zona de dosificación incluyó una sección de «onda» de profundidad variable en la que la CR eficaz varió entre aproximadamente 0,9 y un valor superior de aproximadamente 5,5 (valor medio de 3,2). El ángulo de transición que conducía a la parte inicial de la zona de dosificación fue de aproximadamente 0,7 grados, lo que se tradujo en un SDP aproximadamente igual a cero. Este husillo dio lugar a preformas que no mostraron defectos de ningún tipo, gracias a la menor longitud de la zona de alimentación y la elevada CR media. Por el contrario, no se pudo conseguir un tiempo de ciclo de moldeo por inyección equivalente al utilizado en el ejemplo comparativo 110, incluso al maximizar el ajuste de velocidad del husillo, lo que ilustra cómo acortar la zona de alimentación y aumentar la CR

55

5 puede reducir la tasa de producción. Si bien este husillo constituye un excelente ejemplo de cómo reducir los defectos, una versión más mejorada presentaría una CR ligeramente reducida o una mayor longitud de alimentación con el fin de conservar la mayor tasa de producción. Alternativamente, un ángulo de transición más pronunciado con una CR reducida daría lugar a un soporte para el lecho de sólidos, al tiempo que permitiría lograr una mayor producción. Por último, una mayor profundidad de alimentación podría contribuir a incrementar la tasa de producción, si fuese necesario.

#### **Ejemplos comparativos 49 a 54 - Moldeo por inyección de bandejas para la verdura y las frutas**

10 En los ejemplos comparativos 49 a 54, se utiliza una máquina de moldeo por inyección Cincinnati Milacron CM725 para moldear grandes bandejas para frutas y verduras para frigoríficos usando las resinas 1 a 6 (tabla I), respectivamente. El husillo utilizado es un husillo de propósito general con o sin componentes de mezcla o de barrera, con una L/D de 20:1 y una relación de compresión de 3,4. El husillo tenía 10 giros en la zona de alimentación (0,5 L), 5 giros en la de transición y 5 en la zona de dosificación. Las bandejas para frutas y verduras  
15 moldeadas con las resinas 1 y 3 (ejemplos comparativos 49 y 51) mostraron un número extremo de burbujas y partes no fundidas. Las bandejas moldeadas con las resinas procesadas en fase fundida y en estado sólido de mayores Tml (es decir, 2, 4, 5 y 6) presentaron un número mucho menor defectos de burbujas y partes no fundidas. El diseño del husillo incluyó una longitud de la zona de alimentación (0,5 L), que era demasiado largo para las resinas de Tml baja.

20

#### **Ejemplos y ejemplos comparativos 111-117 - Moldeo por inyección de preformas en una máquina de moldeo de 100 mm**

En estos ejemplos, se moldearon preformas de 42 gramos en una máquina de moldeo por inyección Husky E100 de  
25 48 cavidades. Para el estudio se utilizaron los husillos W y X, junto con las resinas 3, 6 y 8. La resina 8 se utilizó como control en estado sólido para el experimento. El husillo W es un husillo comercial Husky Low IV™ que había presentado problemas en el pasado con las resinas de Tml baja, en términos de burbujas y defectos. Las mediciones mostraron una zona de alimentación de 11 D (0,44 L) de longitud, una transición de aproximadamente 5 D, una sección de barrera intermedia de aproximadamente 4 D de longitud y, a continuación, una sección de dosificación final. El husillo también contenía un mezclador de tipo UCC en el extremo. El husillo X era una modificación de este diseño para reflejar los componentes de la presente invención. La zona de alimentación se redujo en aproximadamente dos filetes y el ángulo de conicidad se incrementó ligeramente desde 0,7 hasta 1 grado para reflejar la fusión más rápida de las resinas procesadas en fase fundida. Esto redujo el SDP de 0,93 a 0,01. Se  
30 añadieron a la zona de dosificación filetes adicionales que se «ahorran» en las zonas de alimentación y transición.  
35 No obstante, por lo demás el diseño del husillo fue el mismo que en el caso de W.

Para este experimento, la resina se secó a 150 °C y se moldeó en preformas. En las preformas se midió el nivel de defectos totales (burbujas y partes no fundidas), la tasa de producción, el tiempo de ciclo y el acetaldehído. El nivel de defectos se expresó como un porcentaje de las preformas que mostraron el defecto en una inspección visual.

40

Para exacerbar los diferentes tipos de defectos, se aplicaron 2 conjuntos de diferentes condiciones de ensayo. El primero, denominado condición de «burbujas», fue diseñado con el objetivo de aumentar la formación de burbujas en las preformas. Consistió en un tiempo de ciclo nominal de 30 s (11 segundos de tiempo de espera y 6 segundos de tiempo de enfriamiento) y una velocidad de husillo nominal comprendida entre 40 y 55 RPM (que se ajustó según  
45 necesidad para asegurar la completa recuperación del husillo). Los cuerpos cilíndricos se fijaron en 540 °F y la posición retrasada de la extrusora fue nominalmente de 200 mm. La segunda condición era la condición de «partes no fundidas» y consistió en un tiempo de ciclo nominal más corto, de 25 segundos (7,5 segundos el tiempo de espera y 4 segundos de enfriamiento). La velocidad del husillo se encontró entre 45 y 60 rpm y la extrusora se ajustó en la zona 1 a 500 °F, en la zona 2 a 515 °F y en la zona 3 a 530 °F. La posición retrasada de la extrusora también  
50 tomó el valor nominal de 200 mm.

La tasa de producción se determinó ajustando la contrapresión en 250 psi y el husillo a 50 RPM y midiendo el tiempo hasta la completa recuperación del husillo después de un lote de producción usando las condiciones óptimas de temperatura (véase más abajo).

55

También se determinaron las condiciones óptimas de funcionamiento de la máquina, definidas como las condiciones que dan lugar al tiempo total de ciclo más bajo posible manteniendo los niveles de defectos de las preformas por debajo del 2%. El objetivo aquí se centra en reducir la temperatura de la resina tanto como sea posible al tiempo que se mantiene la calidad de las preformas (es decir, ausencia de turbidez o defectos). Las preformas también fueron

evaluadas en términos de generación de acetaldehído (AA) y se agruparon en función de las cavidades que normalmente producían mayores niveles de AA frente a las que tendían a niveles bajos. Los valores de se promediaron en estas cavidades respectivamente.

- 5 Los resultados se recogen en la tabla VIII para las diferentes condiciones de operación e incluyendo los valores optimizados. El husillo modificado X que presentó el SDP bajo dio lugar en todos los casos a preformas sin defectos prácticamente en todas las condiciones, además de lograr la plastificación del material a una mayor velocidad. Por el contrario, en el caso del husillo W, la contrapresión del husillo tuvo que aumentarse considerablemente con el fin de evitar la aparición de defectos, mientras que el husillo X mostró un buen funcionamiento incluso a baja
- 10 contrapresión. Como se observó, también fue posible reducir la temperatura de fusión en casi 20 °F con el husillo X en comparación con el husillo W. En la mayoría de los casos esto también se tradujo en un menor tiempo de ciclo.

Tabla VIII. Comparación de los resultados de moldeo

	Husillo W			Husillo X		
	C115	C116	C117	112	113	114
	Resina 3	Resina 6	Resina 8 (SS)	Resina 3	Resina 6	Resina 8 (SS)
Nivel medio de defectos:						
Condición «burbujas»	13%	1%	5,8%	0%	0%	0%
Condición «partes no fundidas»	18%	13,5%	11,9%	0,1%	0%	0%
Condiciones de análisis optimizadas: Tiempo de ciclo:	25 s	25 s	25 s	24 s	26 s	24 s
Nivel de defectos:	2%	2,2%	1,6%	0%	0,9%	0%
Temp. cuerpo cilíndrico:	555 °F	555 °F	555 °F	535 °F	535 °F	535 °F
Contrapresión (psi):	775	775	555	250	250	250
Producción (kg/h):	NT	360	325	380	410	375
Acetaldehído (optimizado):						
cavidad alta (ppm medio)	5	3,4	10,3	3,4	2,9	7,3
cavidad baja (ppm medio)	3,6	2,8	7,3	2,8	2,0	6,0

- 15 La invención se ha descrito en detalle con especial referencia a diversas realizaciones de la misma, pero se debe entender que se pueden introducir variaciones y modificaciones sin desviación del alcance de la invención, de acuerdo con las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende:
- 5 a. la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido;  
 b. la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un poliéster fundido; y  
 c. la formación de un artículo a partir del poliéster fundido
- 10 en el que las partículas de poliéster comprenden:
- (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y  
 15 (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol,  
 basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster, y las partículas de poliéster además **se caracterizan por** una o más de las siguientes condiciones:
- 20 1. poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido entre 140 °C y 220 °C y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g;  
 2. presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una  
 25 línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C;  
 3. poseer una lt.V. en su superficie que es menos de 0,25 dl/g mayor que la lt.V. en su centro; o  
 4. no han sido procesadas en estado sólido;
- en el que el dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total, L, una  
 30 longitud de la zona de alimentación comprendida en el intervalo de entre 0,16 L y 0,45 L, un ángulo de conicidad,  $\Phi$ , comprendido en el intervalo de entre 0,5 grados y 5,0 grados, y una relación de compresión, CR, comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 5,0.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster comprenden:
- 35 (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y  
 (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90 por ciento en moles de residuos de etilenglicol,  
 40 basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster, en donde las partículas de poliéster no han sido procesadas en estado sólido, y en donde el dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende además un cuerpo cilíndrico que aloja el husillo a una temperatura del cuerpo cilíndrico comprendida en el intervalo de entre 260 °C y 290 °C.
- 45 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster poseen una lt.V. comprendida en el intervalo de entre 0,60 dl/g y 1,2 dl/g.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster poseen una Tm1  
 50 comprendida en el intervalo de entre 150 °C y 210 °C.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster comprenden más del 70 por ciento en peso de poliéster virgen.
- 55 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster presentan un porcentaje de cristalinidad comprendido en el intervalo de entre el 5% y el 44%.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster son gránulos y los gránulos presentan un peso comprendido en el intervalo de entre 0,7 g/50 gránulos y 2,5 g/50 gránulos.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas de poliéster comprenden un agente de recalentamiento, absorbedores de UV, agentes antiadherencia, agentes antiestáticos, colorantes, eliminadores de oxígeno, agentes reductores de acetaldehído, agentes de deslizamiento, agentes de nucleación, agentes de fijación electrostática, colorantes, agentes potenciadores de la resistencia en estado fundido, adyuvantes de procesamiento, 5 lubricantes o combinaciones de los mismos.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el husillo posee además un diámetro, D, y una relación L: D comprendida en el intervalo de entre 18:1 y 36:1.

10 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el husillo posee una longitud de la zona de alimentación comprendida en el intervalo de entre 0,16 L y 0,40 L.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ángulo de conicidad  $\phi$ , está comprendido en el intervalo de entre 1,0 grados y 2,0 grados.

15

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de compresión, CR, está comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 4,0.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la longitud de la zona de alimentación se define como  $f \cdot L$  y  $f$  se define por la siguiente ecuación:

20

$$f \leq 0,23 + 0,0011 \cdot T_{m1} + 0,62 \cdot It.V.$$

en la que las unidades de  $T_{m1}$  son grados centígrados, las unidades de  $It.V.$  son dl/g, y  $f$  representa la fracción de la 25 longitud total.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una lámina producida en un extrusor con un husillo de 3,81 cm (1,5 pulgadas) de diámetro que gira a 100 rpm, un punto de consigna de la temperatura del cuerpo cilíndrico de 270 °C, y extrudida a través de una matriz de 30,48 cm (12 pulgadas) tiene menos de 100.000 geles/m<sup>2</sup> 30 y menos de 50 burbujas/minuto.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el dispositivo de procesamiento en estado fundido es una máquina de moldeo por inyección de una sola etapa o de varias etapas y el artículo es una preforma, o el dispositivo de procesamiento en estado fundido es una extrusora, y el artículo es una lámina o una película . 35

16. Un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende:

35

- a. la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido;
- b. la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un 40 poliéster fundido; y
- c. la formación de un artículo a partir del poliéster fundido

en el que las partículas de poliéster comprenden:

- 45 (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y
- (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol,

basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en 50 moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster, y las partículas de poliéster además se **caracterizan por** una o más de las siguientes condiciones:

1. poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido entre 140 °C y 220 °C y que presenta un área de la endoterma de 55 fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g;
2. presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C;
3. poseer una  $It.V.$  en su superficie que es menos de 0,25 dl/g mayor que la  $It.V.$  en su centro; o



4. no han sido procesadas en estado sólido;

en el que el dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total, L, y una longitud de la zona de alimentación, f\*L, en la que f representa la fracción del total del husillo que se encuentra la zona de alimentación, un ángulo de conicidad,  $\Phi$ , en grados, y una relación de compresión, CR, de tal manera que se cumpla la siguiente fórmula:

$$- 0,4 \leq 7,64*f - 0,96*CR - \varphi + 0,601 \leq + 0,4 .$$

10 17. Un procedimiento para el procesamiento en estado fundido de un poliéster que comprende:

- a. la introducción de partículas de poliéster en un dispositivo de procesamiento en estado fundido;
- b. la fusión de las partículas de poliéster en el dispositivo de procesamiento en estado fundido para producir un poliéster fundido; y
- 15 c. la formación de un artículo a partir del poliéster fundido

en el que las partículas de poliéster comprenden:

- 20 (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y
- (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol,

basado en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de ácido carboxílico y en el 100 por ciento en moles de los residuos de componente de hidroxilo en las partículas de poliéster, y las partículas de poliéster además **se caracterizan** por una o más de las siguientes condiciones:

- 1. poseer al menos dos picos de fusión, en donde uno de los al menos dos picos de fusión es un pico de punto de fusión bajo con un intervalo comprendido entre 140 °C y 230 °C y que presenta un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g;
- 30 2. presentar uno o más picos de fusión, por lo menos uno de los cuales, cuando se mide mediante una primera exploración de calentamiento DSC, presenta una curva de calentamiento que se separa con respecto a una línea de base en la dirección endotérmica a una temperatura menor de o igual a 200 °C;
- 3. poseer una lt.V. en su superficie que es menos de 0,25 dl/g mayor que la lt.V. en su centro; o
- 4. no han sido procesadas en estado sólido;

35 en el que el dispositivo de procesamiento en estado fundido comprende un husillo con una longitud total, L, una longitud de la zona de alimentación comprendida en el intervalo de entre 0,16 L y 0,45 L, un ángulo de conicidad,  $\Phi$ , comprendido en el intervalo de entre 0,5 grados y 5,0 grados, y una relación de compresión, CR, comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 5,0.

40

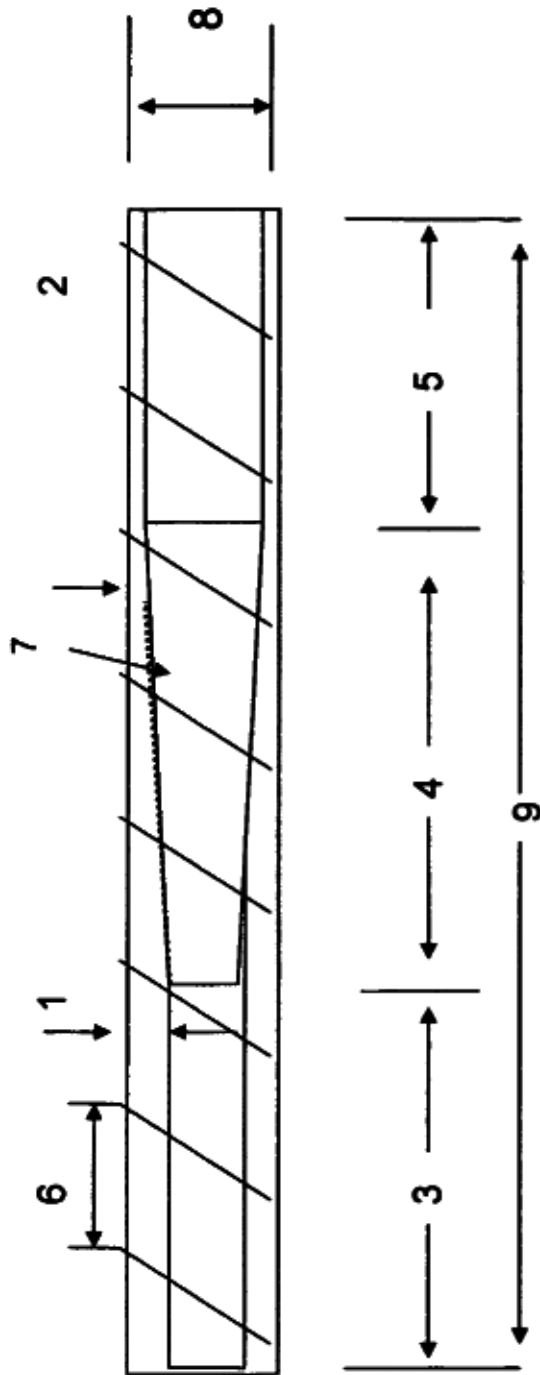


Figura 1