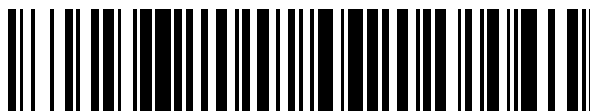


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 812**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/199** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2006 E 06816743 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 1937748**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un polímero PET con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

**20.10.2005 US 254407**

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

**15.01.2015**

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)  
Ricardo Margain No. 444, Torre sur, Piso 16, Col.  
Valle de Campestre  
San Pedro Garza García, Nuevo León 66265, MX**

72 Inventor/es:

**COLHOUN, FREDERICK LESLIE y  
MURDAUGH, PERRY MICHAEL, SR.**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 526 812 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

Procedimiento para la producción de un polímero PET con propiedades mejoradas.

### 5 Campo de la invención

La presente invención se dirige a un procedimiento para hacer determinados poliésteres que tienen propiedades de moldeo por inyección convenientes a la vez que mantienen buenas velocidades de cristalización y características de relación de estiramiento naturales. Estos poliésteres se pueden usar de forma ventajosa, por ejemplo, en aplicaciones para agua, por ejemplo, para la fabricación de envases para bebidas. Estos poliésteres también se pueden usar en la fabricación de filamentos continuos en masa, y otros artículos que se pueden beneficiar de dichas propiedades.

#### Antecedentes

Los copolímeros de poli(tereftalato de etileno), denominados normalmente polímeros PET, se usan ampliamente en la fabricación de envases de peso ligero para bebidas carbonatadas y no carbonatadas, zumos, agua, gelatinas, mermeladas y otros alimentos similares. Los envases hechos por moldeo por estiramiento y soplado de polímeros PET tienen excelentes propiedades mecánicas tales como una alta resistencia y resistencia al impacto, así como buenas propiedades de barrera para gases. Los ejemplos de documentos de la técnica anterior que describen polímeros PET que tienen un contenido de DEG comparativamente bajo y V.I. comparativamente alta son US 6284866 y JP 2004-189975.

Típicamente, para formar envases de plástico, el polímero PET se extruye y se forman virutas o pelets. Después, los pelets se funden y se usan para hacer una preforma de envase por moldeo por inyección. La preforma posteriormente se vuelve a calentar y por estiramiento y soplado en un molde, lo que proporciona la forma final del envase. La etapa de moldeo por estiramiento y soplado hace que se produzca la orientación biaxial del poliéster al menos en algunas partes del envase y proporciona resistencia al envase, de modo que puede resistir la deformación por presión interna durante el uso y puede contener el fluido de forma adecuada.

Hay tres características clave de los polímeros PET que son importantes para hacer envases por moldeo por estiramiento y soplado, en particular, su relación de estiramiento natural, su velocidad de cristalización y la velocidad a la que se llenan los moldes de inyección.

La relación de estiramiento natural es una propiedad inherente de un polímero y es una medida de cuánto se puede estirar la preforma para que tome la forma del artículo final. En los presentes ejemplos, el volumen sin soplado de un polímero dado se usa como una medida de la relación de estiramiento natural de ese polímero. La relación de estiramiento natural de un polímero influye en el diseño de la preforma determinando sus limitaciones de relación de estiramiento. Debido al alto coste de la maquinaria de moldeo por inyección, se pueden usar nuevas resinas PET que funcionan bien con los diseños de preformas existentes. Las resinas con relaciones de estiramiento natural muy bajas en general crean problemas de procesamiento durante el moldeo por estiramiento y soplado, mientras que las resinas con relaciones de estiramiento natural muy altas en general producen envases con propiedades físicas malas si se usan junto con maquinaria de preformas y botellas.

La velocidad de cristalización de un polímero PET puede influir en la claridad o transparencia del artículo final. Por lo tanto, el control de la velocidad de cristalización se hace importante, en especial cuando la aplicación requiere productos claros o transparentes. La cristalización por inducción térmica tiende a formar cristalitas grandes en el polímero, dando como resultado turbidez. Con el fin de minimizar la formación de cristalitas y por lo tanto tener preformas claras, la velocidad de cristalización térmica tiene que ser suficientemente lenta de modo que se puedan producir preformas con poca o sin cristalinidad. Sin embargo, si la velocidad de cristalización térmica es demasiado baja, las tasas de producción de resina PET usando polimerización en estado sólido se pueden afectar de forma adversa porque el PET necesita cristalizar antes de la polimerización en estado sólido.

La velocidad a la que un polímero llena un molde de inyección está directamente relacionada con su viscosidad intrínseca. En general, se desea una resina de menor viscosidad porque llenará el molde de inyección más fácilmente, conduciendo a una reducción en el tiempo del ciclo de moldeo por inyección y un aumento del rendimiento del producto. Además, una resina de menor viscosidad, reducirá la presión de inyección necesaria para llenar el molde en un tiempo dado, reduciendo el desgaste en la máquina de moldeo por inyección. Por lo tanto, los costes de fabricación se pueden reducir para resinas con una viscosidad intrínseca menor.

Desgraciadamente, la mejora de una de estas tres propiedades, relación de estiramiento natural, velocidad de cristalización o velocidad de llenado de inyección, normalmente ha producido el detrimento de una o ambas de las propiedades restantes. Por ejemplo, las composiciones con velocidades de cristalización adecuadamente lentas a menudo requieren una viscosidad intrínseca mayor para mantener una relación de estiramiento natural adecuada, que afecta de forma adversa al tiempo de llenado en el moldeo por inyección.

#### Breve descripción de la invención

10 Los autores de la invención han descubierto una composición de poliéster que tiene propiedades de moldeo por inyección convenientes mientras que retiene buenas velocidades de cristalización y características de relación de estiramiento natural.

En una realización, un poliéster comprende:

15

i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles de restos de ácido tereftálico y de 0 a 10% en moles de restos de comonomero de ácido carboxílico;

20 ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y restos de hidroxilo adicionales en una cantidad de hasta 10% en moles; en el que los restos de hidroxilo adicionales se seleccionan de a) restos de dietilenglicol y b) mezclas de restos de dietilenglicol y restos de comonomero de hidroxilo;

25 basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de componente de hidroxilo en el poliéster; en el que al menos uno de los componentes de ácido carboxílico y de hidroxilo comprende restos de comonomero, siendo la relación molar de los restos de comonomero totales a restos de dietilenglicol de 1,3:1,0 o mayor; y en el que el poliéster comprende menos de 2,3% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,40 dl/g y menor que 0,77 dl/g.

En otra realización, un poliéster comprende:

30

i) un componente de ácido carboxílico que comprende 100% en moles de restos de ácido tereftálico;

35 ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y restos de hidroxilo adicionales en una cantidad de hasta 10% en moles; en el que los restos de hidroxilo adicionales son restos de dietilenglicol y restos de comonomero de hidroxilo;

40 basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de componente de hidroxilo en el poliéster; en el que la relación molar de los restos de comonomero de hidroxilo a restos de dietilenglicol es de 1,3:1,0 o mayor; y en el que el poliéster comprende menos de 2,3% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,40 dl/g y menor que 0,80 dl/g.

En otra realización, un poliéster comprende:

45 i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles de restos de ácido tereftálico y de 0 a 10% en moles de restos de comonomero de ácido carboxílico;

ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y los restantes restos de dietilenglicol;

50 basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de componente de hidroxilo en el poliéster; en el que la relación molar de los restos de comonomero de ácido carboxílico a restos de dietilenglicol es 1,3:1,0 o mayor; y en el que el poliéster comprende menos de 2,3% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,40 dl/g y menor que 0,77 dl/g. En otra realización, el componente de hidroxilo comprende al menos 98,4% en moles de restos de etilenglicol y 1,6% en moles o menos de restos de dietilenglicol. En otra realización, el componente de hidroxilo comprende de 0,5 a 2,3% en moles de restos de dietilenglicol, o de 0,5 a 1,6% en moles de restos de dietilenglicol.

En otra realización, se proporciona un poliéster en el que el comonomero de ácido carboxílico se selecciona de ácido ftálico, ácido isoftálico, ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico,

ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, y ácido sebácico; o en el que el comonomero de hidroxilo se selecciona de 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-trimetilpentano-diol-(1,3), 2,5-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietil-propano-diol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

En otra realización, el componente de ácido carboxílico de los poliésteres comprende de 1 a 10% en moles de comonomero de ácido carboxílico. Los poliésteres también pueden comprender de 3 a 10% en moles de comonomero de ácido carboxílico o de 5 a 10% en moles de comonomero de ácido carboxílico. En otra realización, el componente de hidroxilo de los poliésteres de la invención comprende de 1 a 10% en moles de restos hidroxilo adicionales. Los poliésteres también pueden comprender de 3 a 10% en moles de restos hidroxilo adicionales o de 5 a 10% en moles de restos de hidroxilo adicionales.

En otra realización, los poliésteres comprenden menos de 2,0% en moles de dietilenglicol. En otra realización más, los poliésteres comprenden menos de 1,6% en moles of dietilenglicol.

En otra realización, la relación molar de los restos de comonomeros totales a restos de dietilenglicol en los poliésteres es de 1,5:1,0 o mayor.

En otra realización, la viscosidad intrínseca de los poliésteres es menor de 0,79 dl/g. Por ejemplo, la viscosidad intrínseca de las partículas de poliéster puede ser menor de 0,78 dl/g, o menor de 0,77 dl/g, o incluso menor de 0,76 dl/g.

Opcionalmente, los poliésteres contienen menos de 2 ppm de acetaldehído residual (medido por la prueba estándar nacional francesa). En otra realización, los poliésteres contienen menos de 1 ppm de acetaldehído residual.

Los poliésteres se pueden hacer a partir de materiales de partida vírgenes o a partir de polímeros de poliéster reciclados. En una realización, el poliéster se prepara a partir de 75% en peso o más de materiales de partida vírgenes.

Los poliésteres se pueden hacer por una serie de procedimientos bien conocidos en la materia. Por ejemplo, el polímero de poliéster se puede producir por polimerización en fundido, opcionalmente seguido de polimerización en estado sólido. El poliéster también se puede cristalizar antes o después de la formación de pelets.

En una realización de acuerdo con la invención, el polímero de poliéster se produce por polimerización en fundido con un peso molecular adecuado para aplicaciones de envases, con una viscosidad intrínseca mayor que 0,65 dl/g de acuerdo además con la reivindicación 1, y después se forman en partículas tales como pelets, y se cristalizan. Si se desea, los poliésteres pueden experimentar también la eliminación de la mayor parte del acetaldehído residual.

Los poliésteres se pueden usar para fabricar envases (p. ej., botellas), láminas, películas, bandejas, varillas, tubos, tapas, filamentos y fibras y otros artículos de envasado. En una realización, los polímeros de poliéster de la invención se usan para hacer envases de agua no carbonatada.

## Definiciones

A lo largo de la memoria descriptiva y reivindicaciones, incluyendo la siguiente descripción detallada, se aplican las siguientes definiciones.

Como se usa en la memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen los referentes plurales salvo que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia al procesado o fabricación de un polímero, una preforma, un artículo, un envase, o una botella se pretende que incluya el procesado o fabricación de uno y una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, envases o botellas. Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero se pretende que incluya otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado. También debe indicarse que el término "o" se usa en general en el sentido de incluir "y/o" salvo que el contenido claramente dicte otra cosa.

También se entenderá que la mención a una o más etapas del procedimiento no excluye la presencia de etapas de

procedimiento adicionales antes o después de las etapas citadas combinadas o etapas del procedimiento intermedias entre esas etapas expresamente identificadas. Además, las letras de las etapas del procedimiento son un medio conveniente para identificar actividades o etapas discretas, y salvo que se especifique otra cosa, las etapas del procedimiento citadas se pueden disponer en cualquier secuencia.

5 El término resto como se usa en el presente documento, se refiere a la parte de un compuesto que se incorpora en un poliéster durante la policondensación.

10 La expresión componente de ácido carboxílico como se usa en el presente documento, se refiere a todos los restos de ácido carboxílico de un poliéster.

La expresión componente de hidroxilo como se usa en el presente documento, se refiere a todos los restos de hidroxilo de un poliéster.

15 La expresión “resto de comonomero de ácido carboxílico” como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier resto de ácido carboxílico, distinto de los restos de ácido tereftálico.

20 La expresión “resto de comonomero de hidroxilo” como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier resto de hidroxilo, distinto de los restos de etilenglicol y restos de dietilenglicol.

La expresión “restos de comonomero totales” como se usa en el presente documento, se refiere a la suma de los restos de comonomero de ácido carboxílico y los restos de comonomero de hidroxilo.

25 Los valores de viscosidad intrínseca descritos a lo largo de esta solicitud se exponen en unidades de dl/g calculado a partir de la viscosidad inherente medida a 25°C en una mezcla de fenol/tetracloroetano 60/40 en p/p. La viscosidad intrínseca del poliéster se determina por el método descrito en la publicación de solicitud de EE.UU. nº 2005/0196566.

30 Excepto en los ejemplos de operación, o en otro sitio donde se indique, todos los números que expresan cantidades usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones debe entenderse como que están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas buscadas para obtener mediante la presente invención. Debe entenderse que los valores numéricos exactos descritos también forman realizaciones de la invención. Al menos, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe considerarse a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

35 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que se exponen en el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se dan de forma tan precisa como es posible, sin embargo, cualquier valor numérico, contiene de forma inherente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

#### 45 Descripción detallada de la invención

La presente descripción se dirige a determinados poliésteres que tienen propiedades de moldeo por inyección convenientes, mientras que retienen buenas velocidades de cristalización y características de relación de estiramiento natural.

50 En una realización, la presente descripción proporciona un poliéster que comprende:

i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles de restos de ácido tereftálico y de 0 a 10% en moles de restos de comonomero de ácido carboxílico;

55 ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y restos de hidroxilo adicionales en una cantidad de hasta 10% en moles; en el que los restos de hidroxilo adicionales se seleccionan de a) restos de dietilenglicol y b) mezclas de restos de dietilenglicol y restos de comonomero de hidroxilo;

basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de

componente de hidroxilo en el poliéster; en el que al menos uno de los componentes de ácido carboxílico y de hidroxilo comprende restos de comonomero, siendo la relación molar de los restos de comonomero totales a restos de dietilenglicol de 1,3:1,0 o mayor; y en el que el poliéster comprende menos de 2,3% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,40 dl/g y menor que 0,77 dl/g.

5

En otra realización, la presente descripción proporciona un poliéster que comprende:

i) un componente de ácido carboxílico que comprende 100% en moles de restos de ácido tereftálico;

10 ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y restos de hidroxilo adicionales en una cantidad de hasta 10% en moles; en el que los restos de hidroxilo adicionales son restos de dietilenglicol y restos de comonomero de hidroxilo;

basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de  
15 componente de hidroxilo en el poliéster; en el que la relación molar de los restos de comonomero de hidroxilo a restos de dietilenglicol es de 1,3:1,0 o mayor; y en el que el poliéster comprende menos de 2,3% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,40 dl/g y menor que 0,80 dl/g.

En otra realización, la presente descripción proporciona un poliéster que comprende:

20

i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles de restos de ácido tereftálico y de 0 a 10% en moles de restos de comonomero de ácido carboxílico;

ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y los restantes  
25 restos de dietilenglicol;

basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de  
componente de hidroxilo en el poliéster; en el que la relación molar de los restos de comonomero de ácido  
30 carboxílico a restos de dietilenglicol de 1,3:1,0 o mayor; y en el que el poliéster comprende menos de 2,3% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,40 dl/g y menor que 0,77 dl/g. En otra realización, el componente de hidroxilo comprende al menos 98,0% en moles de restos de etilenglicol y 2,0% en moles o menos de restos de dietilenglicol. En otra realización, el componente de hidroxilo comprende al menos 98,4% en moles de restos de etilenglicol y 1,6% en moles o menos de restos de dietilenglicol. En otras realizaciones, el componente de hidroxilo comprende de 0,5 a 2,3% en moles de restos de dietilenglicol, o de 0,5 a 2,0% de restos de dietilenglicol, o  
35 de 0,5 a 1,6% en moles de restos de dietilenglicol.

Típicamente, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) se hacen haciendo reaccionar un diol tal como etilenglicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su éster de dimetilo, para producir un monómero u oligómeros de éster (esterificación), que después se policondensan para producir el poliéster. Se puede usar más de  
40 un tipo de resto dicarboxílico en la reacción de esterificación y la totalidad de restos de ácido carboxílico forma el componente de ácido carboxílico del poliéster. Igualmente, la totalidad de los restos diol forma el componente de hidroxilo del poliéster.

En los poliésteres como se describen, el componente de ácido carboxílico comprende al menos 90% en moles de  
45 restos de ácido tereftálico, que pueden ser suministrados por ácido tereftálico o por otros derivados del ácido tereftálico, tales como, por ejemplo, ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido tereftálico. El porcentaje en moles de todos los compuestos que contienen al menos un grupo ácido carboxílico o sus derivados que están en el poliéster producto suman hasta 100%. En los polímeros de la invención, los demás restos de ácido carboxílico, a parte de los restos de ácido tereftálico, son restos de comonomero de ácido carboxílico (de 0 a 10% en moles).

50

En los poliésteres como se describen, el componente de hidroxilo comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y restos de hidroxilo adicionales en una cantidad de hasta 10% en moles. El porcentaje en moles de todos los compuestos que contienen grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos que forman parte del producto suman hasta 100%. El porcentaje en moles de los restos hidroxilo y restos ácido carboxílico en un producto  
55 se puede determinar por RMN de protón.

La reacción del componente de ácido carboxílico con el componente de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringido a los porcentajes en moles estequiométricos expuestos, puesto que se puede usar un exceso grande del componente de hidroxilo si se desea, p. ej., del orden de hasta 200% en moles con respecto al

100% en moles del componente de ácido carboxílico. Sin embargo, el polímero de poliéster hecho por la reacción, contendrá las cantidades expuestas de restos de ácido carboxílico y restos de diol.

Como se ha mencionado previamente, el componente de ácido carboxílico de los poliésteres de la invención, también puede incluir uno o más comonómeros de ácido carboxílico adicionales. Los ejemplos de compuestos que pueden proporcionar restos de comonómero de ácido carboxílico incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo los que tienen de 8 a 14 átomos de carbono; ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo, los que tienen de 4 a 12 átomos de carbono; o ácido dicarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo, los que tienen de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplo más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico; derivados de ácido isoftálico tales como, por ejemplo, ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido isoftálico; ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico tales como, por ejemplo, ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico; ácido ciclohexanodicarboxílico; ácido ciclohexanodiacético; ácido difenil-4,4'-dicarboxílico; ácido succínico; ácido glutárico; ácido adipico; ácido azelaico; y ácido sebácico; y similares. En una realización, se usan el ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o ácido ciclohexanodicarboxílico como comonómeros del ácido carboxílico. Debe entenderse que el uso de los correspondientes anhídridos, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos, está incluido en la expresión "ácido carboxílico". Los compuestos tricarboxílicos y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico también pueden modificar el poliéster. En una realización, los comonómeros de ácido carboxílico se eligen de ácido isoftálico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

Además del etilenglicol y dietilenglicol, el componente de hidroxilo del presente poliéster puede incluir monooles, dioles o restos con un número mayor de grupos hidroxilo, adicionales. Los ejemplos de compuestos que pueden proporcionar restos hidroxilo incluyen dioles cicloalifáticos, por ejemplo los que tienen de 6 a 20 átomos de carbono o dioles alifáticos, por ejemplo los que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de dichos dioles incluyen 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-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietil-propano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; o 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. En una realización de la invención, el comonómero hidroxilo es ciclohexanodimetanol.

En una realización, el componente de ácido carboxílico de los poliésteres de la invención comprende de 0 a 10% en moles de comonómero de ácido carboxílico, por ejemplo de 1 a 10% en moles de comonómero de ácido carboxílico. Los poliésteres también pueden comprender de 3 a 10% en moles de comonómero de ácido carboxílico o de 5 a 10% en moles de comonómero de ácido carboxílico. En otra realización, el componente de hidroxilo de los poliésteres de la invención comprende de 1 a 10% en moles de restos de hidroxilo adicionales. Los poliésteres también pueden comprender de 3 a 10% en moles de restos de hidroxilo adicionales o de 5 a 10% en moles de restos de hidroxilo adicionales. En otra realización, si los restos de ácido isoftálico se usan como restos de comonómero, el componente de hidroxilo comprende un comonómero de hidroxilo.

Los poliésteres de la presente descripción típicamente contienen un porcentaje en moles menor de dietilenglicol (DEG) que muchos de los otros poliésteres usados en aplicaciones similares. Se puede usar en la presente invención cualquier procedimiento adecuado para reducir el contenido de DEG de poliéster. Los métodos adecuados incluyen reducir la relación molar de diácido o diéster respecto al etilenglicol en la reacción de esterificación o transesterificación; reducir la temperatura de la reacción de esterificación o transesterificación, adición de aditivos de supresión de DEG, incluyendo sales de tetraalquilamonio y similares; y reducción del contenido de DEG del etilenglicol que se vuelve a reciclar a la reacción de esterificación o transesterificación.

En algunas realizaciones, los poliésteres comprenden menos de 2,0% en moles de dietilenglicol o menos de 1,6% en moles de dietilenglicol. La minimización del contenido de DEG permite la sustitución por comonómeros que podrían ser más eficaces en el retardo de la velocidad de cristalización o proporcionar otras características beneficiosas al poliéster. De esta forma, se puede reducir la cantidad total de modificación de comonómero usada.

Los autores de la invención han encontrado que una relación molar adecuada de los restos de comonómero totales a restos de dietilenglicol en los poliésteres de la invención es de 1,3:1,0 o mayor. En otra realización, la relación molar de los restos de comonómero totales a restos de dietilenglicol en los poliésteres de la invención es de 1,5:1,0 o mayor, por ejemplo 1,9:1,0 o mayor. En otras realizaciones, el porcentaje en moles de los restos de dietilenglicol más el porcentaje en moles de los restos de comonómero totales es mayor que 4,0%; mayor que 5,0%, o mayor que 5,5%, o incluso mayor que 6,0%.

Los autores de la invención han encontrado que minimizar el contenido de DEG y mantener las relaciones molares de comonomero a DEG mencionadas antes, permite una reducción de la viscosidad intrínseca de los pellets, mientras que se mantiene la relación de estiramiento natural y propiedades físicas del envase deseables. Una reducción de la viscosidad inherente de los pellets es valiosa en una serie de formas. Una viscosidad menor de la resina llenará el molde de inyección más fácilmente, conduciendo a una reducción del tipo de ciclo de moldeo por inyección y un aumento en el resultado del producto. Además, una resina de menor viscosidad reducirá la presión de inyección requerida para llenar el molde en un tiempo dado, reduciendo el desgaste en la máquina de moldeo por inyección. Por lo tanto, los costes de fabricación se pueden reducir para las resinas con una menor viscosidad intrínseca.

Por consiguiente, la viscosidad intrínseca de los poliésteres fabricados de acuerdo con la reivindicación 1, puede ser menor de 0,80 dl/g. Por ejemplo, la viscosidad intrínseca de las partículas de poliéster puede ser menor de 0,79 dl/g, menor de 0,78 dl/g, o menor de 0,77 dl/g, e incluso menor de 0,76 dl/g. En otra realización, los poliésteres tienen una viscosidad intrínseca mayor o igual que 0,40 dl/g. Sin embargo, los poliésteres con viscosidades intrínsecas menores de 0,65 dl/g pueden no ser adecuados para la preparación de algunos envases de bebidas. La viscosidad intrínseca adecuada se puede elegir para el mejor ajuste con la aplicación para la que se va a usar el poliéster. Por consiguiente, en una realización, los poliésteres de la invención pueden tener una viscosidad intrínseca mayor o igual que 0,65 dl/g. En otra realización, los poliésteres pueden tener una viscosidad intrínseca mayor o igual que 0,69 dl/g. Las viscosidades intrínsecas adecuadas para los poliésteres de la invención se pueden lograr mediante la manipulación adecuada del peso molecular de las cadenas de polímero de poliéster.

Los poliésteres con viscosidades intrínsecas que están dentro de un intervalo definido por cualesquiera dos valores de viscosidad intrínseca citados en la presente solicitud, también están dentro del alcance de la presente descripción. Por ejemplo, un poliéster puede tener una viscosidad intrínseca de 0,65 dl/g y 0,78 dl/g; o entre 0,76 dl/g y 0,80 dl/g; o entre 0,65 dl/g y 0,69 dl/g; etc.

Durante los procedimientos de moldeo o extrusión, se forma acetaldehído por descomposición térmica del poliéster. Cuando el poliéster se conforma en un artículo, el acetaldehído en las paredes del artículo podría migrar al contenido del artículo. Pequeñas cantidades de acetaldehído afectan de forma adversa a la propiedad de retención de sabor de los alimentos y bebidas, y la propiedad de retención de fragancia de los alimentos, bebidas, cosméticos y otros contenidos del envase. Por estas razones, es deseable minimizar la migración del acetaldehído en el contenido del envase.

Por lo tanto, en una realización, los poliésteres de la invención contienen menos de 5 ppm de acetaldehído residual (medido por la prueba estándar nacional francesa). En otra realización, los poliésteres contienen menos de 2 ppm de acetaldehído residual o incluso menos de 1 ppm de acetaldehído residual.

El contenido de acetaldehído se puede reducir de forma satisfactoria en composiciones de PET cristalino por polimerización en estado sólido. La polimerización en estado sólido de polímeros de PET no solo disminuye su contenido de acetaldehído sino que también disminuye su tendencia a formar acetaldehído. Además, se pueden usar poliamidas u otros depuradores de acetaldehído conocidos en la técnica para reducir el nivel de acetaldehído a un intervalo aceptable.

Los poliésteres se pueden hacer mediante fusión de polímero de poliéster reciclado postconsumo. Sin embargo, el peso molecular de los polímeros de poliéster reciclados en masa puede variar ampliamente dependiendo de su fuente o su requisito de uso. Por lo tanto, se desea usar al menos 75% en peso de polímero de poliéster virgen cuando se usan polímeros de poliéster reciclados. En general, un polímero de poliéster virgen se hace sin polímeros reciclados de postconsumo, pero puede contener opcionalmente polímeros recuperados o retriturados.

Los poliésteres se pueden hacer mediante una serie de procedimientos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los poliésteres se pueden producir por polimerización en fase fundida. Si los polímeros se van a usar para hacer envases de plástico, la polimerización se lleva a cabo hasta un peso molecular adecuado para dichas aplicaciones de envase, por ejemplo, produciendo polímeros que tienen una viscosidad intrínseca de al menos 0,65 dl/g. A la polimerización en fase fundida le pueden seguir etapas del procedimiento que comprenden, sin orden particular, la formación de partículas, tales como pellets, cristalización, y opcionalmente la eliminación de la mayoría del acetaldehído residual.

Se pueden usar diferentes procedimientos para solidificar el polímero de poliéster después de polimerización en fase



fundida. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido procedente de la fase fundida se puede dirigir a través de una hilera, o simplemente cortar, o tanto dirigir a través de una hilera seguido de corte del polímero fundido. Se puede usar una bomba de engranajes para dirigir el polímero de poliéster fundido a través de la hilera. Sin embargo, en lugar de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido se puede alimentar a una extrusora por un solo tornillo o por dos tornillos, opcionalmente a una temperatura de 190°C o más en el inyector de la extrusora. Una vez a través de la hilera, el polímero de poliéster se puede extraer en hilos, poner en contacto con un fluido frío y cortar en pelets, o el polímero se puede peletizar en el cabezal de la hilera, opcionalmente bajo el agua. El fundido de polímero de poliéster opcionalmente se puede filtrar para separar las partículas por encima de un tamaño designado antes de cortar. Se puede usar cualquier procedimiento o aparato de peletización o troceado en caliente convencional, incluyendo pero sin limitar troceadoras, peletizadoras de hilos y peletizadoras de hilo (de transporte forzado), máquina para formación de pastillas, peletizadoras de anillo de agua, peletizadoras de cara en caliente, peletizadoras bajo el agua y peletizadoras de centrifuga.

Los poliésteres también se pueden hacer usando polimerización en estado sólido después de polimerización en fundido. El PET cristalino puede estar en estado sólido puesto que el PET cristalino tiene un punto de fusión bien definido. En cambio, los copoliésteres no cristalinos o amorfos no pueden estar en estado sólido puesto que dichos copoliésteres carecen de una estructura cristalina definida y un punto de fusión bien definido y por lo tanto funden durante el procedimiento de formación en estado sólido formando aglomerados grandes. Por lo tanto, si la longitud de la cadena se va a aumentar por la polimerización en estado sólido en los poliésteres, los poliésteres se pueden cristalizar de antemano.

Se pueden usar diferentes procedimientos y aparatos para cristalizar los poliésteres. Por ejemplo, los poliésteres se pueden cristalizar térmicamente en un gas o un líquido. La cristalización se puede producir en un recipiente con agitación mecánica, un lecho fluidizado, un lecho agitado por movimiento fluido, o en un recipiente o tubería sin agitación. Los poliésteres también se pueden cristalizar en un medio líquido por encima de la temperatura de transición vítrea de fase del poliéster, típicamente entre 140°C y 180°C. Los poliésteres también se pueden cristalizar por estiramiento.

Típicamente, el poliéster se cristaliza hasta al menos 15% de grado de cristalización. También se pueden usar grados de cristalización mayores, por ejemplo, al menos 25%, o al menos 30%, o al menos 35% o al menos 40%. Los poliésteres de la invención se pueden cristalizar antes o después de la formación de pelets.

Una vez obtenidos los pelets cristalizados, se pueden transportar a una máquina para el procesamiento en fundido en la forma deseada, tal como fibras, láminas para la termoformación en bandejas, o preformas adecuadas para el moldeo por estiramiento y soplado en envases de bebidas o alimentos. Los ejemplos de envases de bebidas incluyen envases tales como botellas que tienen un volumen de 3 litros o menos, adecuado para el llenado en caliente de refrescos carbonatados o agua.

La presente descripción también proporciona un procedimiento para hacer un envase de poliéster, por ejemplo, una preforma o una botella de bebida, que comprende alimentar partículas o pelets de poliéster cristalizado de la invención en una zona de extrusión, fundir las partículas en la zona de extrusión para formar una composición de polímero de poliéster fundido, y formar una lámina o una pieza moldeada a partir del polímero de poliéster fundido extruido. Las partículas alimentadas a la zona de extrusión normalmente se secan y típicamente tienen cristalinidad suficiente para evitar que se peguen entre sí o al equipo durante el secado a una temperatura en el intervalo de 140°C a 180°C. Además, las partículas de poliéster cristalizadas alimentadas en la zona de extrusión, después de secado pueden contener niveles bajos de acetaldehído residual (medido por la prueba estándar nacional francesa), tal como 10 ppm o menos, 5 ppm o menos, 2 ppm o menos o incluso 1 ppm o menos. La lámina o parte moldeada después se puede procesar para hacer envases termoformados o moldeados por soplado.

La presente descripción también proporciona una mezcla de polímero que comprende un poliéster de la invención y uno o más polímeros adicionales, tales como poli(tereftalatos de alquileno) y poli(naftalatos de alquileno), junto con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato y poliamidas.

La presente descripción también proporciona una composición que comprende el poliéster de la invención y uno o más aditivos. Se pueden añadir aditivos a la fase fundida o al poliéster para potenciar sus propiedades de rendimiento. Por ejemplo, se puede usar uno o más de los siguientes compuestos como aditivos en los poliésteres de la invención: colorantes, pigmentos, fibras de vidrio, ayudantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes deslizantes, estabilizantes, antioxidantes, agentes de absorción de luz ultravioleta, desactivadores de metales, agentes de nucleación, compuestos de disminución del acetaldehído, ignífugos,

- ayudantes de desmoldeo de reciclaje, materiales depuradores de oxígeno, partículas plaquetarias, ayudantes de potenciación de la velocidad de recalentamiento tales como antimonio elemental o antimonio reducido o agentes de reducción para formar dichas especies en el sitio, carburo de silicio, negro de humo, grafito, carbón activado, nitruro de titanio, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo y similares, aditivos para la pegajosidad de botellas tales como talco, y cargas y similares. La resina también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como ácidos carboxílicos trifuncionales o tetrafuncionales o sus derivados o alcoholes tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles que forman poliésteres conocidos en general en la técnica.
- 5
- 10 Además de ser usado para la fabricación de envases (p. ej., botellas), los poliésteres también se pueden usar para hacer láminas, películas, bandejas, varillas, tubos, tapas, fibras, filamentos (tales como filamentos continuos en masa), otros artículos moldeados por inyección, y cualquier otro artículo moldeado, extruido o termoformado adecuado.
- 15 Las botellas de bebidas hechas de poli(tereftalato de etileno) adecuadas para contener agua o bebidas carbonatas y botellas de bebidas calientes que se rellenan en caliente en la botella, son ejemplos de los tipos de botellas que se pueden hacer a partir del pelet cristalizado de la invención.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más algunos aspectos de los poliésteres y métodos descritos en el presente documento. Sin embargo, estos ejemplos no deben considerarse limitantes de la invención.

## 20 Ejemplos

### Ejemplo 1 (comparativo)

- 25 Se preparó un poliéster que comprendía restos de ácido tereftálico y restos de etilenglicol con aproximadamente 3,09% en moles de restos de ciclohexanodimetanol y aproximadamente 3,38% en moles (1,83% en peso) de restos de dietilenglicol. La viscosidad inherente del poliéster era aproximadamente 0,725 dl/g. La viscosidad inherente se midió a 25°C usando 0,5 gramos de polímero por 100 ml de un disolvente que consistía en 60% en peso de fenol y
- 30 40% en peso de tetracloroetano. La viscosidad intrínseca correspondiente a esta viscosidad inherente es aproximadamente 0,762 dl/g. La relación (en una base de % en moles) de ciclohexanodimetanol a dietilenglicol era aproximadamente 0,91:1,0.

### Ejemplo 2

- 35 Se preparó un poliéster de la misma forma que en el ejemplo comparativo 1, que comprendía restos de ácido tereftálico y restos de etilenglicol con aproximadamente 3,80% en moles de restos de ciclohexanodimetanol y aproximadamente 2,0% en moles (1,08% en peso) de restos de dietilenglicol. La viscosidad inherente del poliéster era aproximadamente 0,724 dl/g y el correspondiente valor de viscosidad intrínseca era aproximadamente 0,761
- 40 dl/g. La relación (en una base de % en moles) de ciclohexanodimetanol a dietilenglicol era aproximadamente 1,09:1,0.

### Ejemplo 3

- 45 Se preparó un poliéster de la misma forma que en el ejemplo comparativo 1, que comprendía restos de ácido tereftálico y restos de etilenglicol con aproximadamente 3,76% en moles de restos de ciclohexanodimetanol y aproximadamente 2,02% en moles (1,09% en peso) de restos de dietilenglicol. La viscosidad inherente del poliéster era aproximadamente 0,718 dl/g y el correspondiente valor de viscosidad intrínseca era aproximadamente 0,754
- 50 dl/g. La relación (en una base de % en moles) de ciclohexanodimetanol a dietilenglicol era aproximadamente 1,86:1,0.

Se usó calorimetría diferencial de barrido para evaluar la velocidad de cristalización de las resinas de poliéster. Se usó una velocidad de barrido de 20°C/min. Se registró la temperatura correspondiente al máximo de la exoterma de cristalización en el barrido de enfriamiento.

- 55 Se usó el volumen sin soplado como una medición de la relación de estirado natural del polímero. Se llevó a cabo el ensayo sin soplado en preformas de 54 g de 2 litros, remojadas en agua hirviendo durante 180 s antes de la aplicación de aproximadamente 4,9 g/cm<sup>2</sup> (70 psig) de aire durante aproximadamente 60 s. Las botellas sin soplado resultantes se llenaron con agua, se taparon y se pesaron. Se restó el peso de la preforma y el tapón, y el peso neto

resultante se convirtió en volumen usando una densidad supuesta del agua de 1 g/cc. Los resultados registrados son medias de 24 mediciones.

- 5 Se registró el tiempo de llenado para el moldeo por inyección de las resinas en una máquina de moldeo por inyección Husky LX160 con un molde de inyección de 8 cavidades que hace preformas de 24,6 g. Los valores prefijados de temperatura del barril eran 280°C con una transición para mantener en posición a los 20 mm. La velocidad de llenado era 80% y la presión de llenado era 33%. Los tiempos de llenado se registraron a partir de la producción de la máquina en la pantalla del panel de control. Los resultados descritos son medias de 19 mediciones.
- 10 Se registró la presión de llenado máxima para el moldeo por inyección de las resinas en una máquina de moldeo por inyección Husky LX160 con un molde de inyección de 8 cavidades que hacía preformas de 24,6 g. Los valores prefijados de temperatura del barril eran 280°C con una transición para mantener en posición a los 20 mm. La velocidad de llenado era 33% y la presión de llenado era 60%. Las presiones de llenado máximas se registraron a partir de la observación de la producción de la máquina en la pantalla del panel de control. Los resultados descritos son medias de 19 mediciones.
- 15

Tabla 1

Material	Tcc (°C)	Volumen sin soplado (cc)	Tiempo de llenado (s)	Presión de llenado máxima (kg/cm <sup>2</sup> (psi))
Ejemplo comparativo 1	151	3247	1,97	15,86 (226,6)
Ejemplo 2	153	2958	2,00	16,02 (228,9)
Ejemplo 3	151	3087	1,98	15,43 (220,5)

- 20 El resultado del tiempo de llenado para el ejemplo comparativo 1 no está de acuerdo con los otros datos y se cree que ha influido en ellos la humedad excesiva acumulada en los pellets después de secado y antes de moldeo por inyección. Las preformas no se mantuvieron, por lo que no eran posibles las mediciones de viscosidad intrínseca para validar esta teoría.

- 25 Las composiciones de los ejemplos 2 y 3 se seleccionaron para dar comportamiento de cristalización muy similar al de la composición del ejemplo comparativo 1. Sin embargo, la composición del ejemplo 2 condujo a una disminución en la relación de estirado natural, medido por el volumen sin soplado, con respecto a la del ejemplo comparativo 1. Como se demuestra en el ejemplo 3, una reducción de la viscosidad intrínseca mitigaba el impacto del cambio de composición en el volumen sin soplado, y conducía a mejoras demostradas del tiempo de llenado del moldeo por inyección o reducción de la presión de llenado máxima durante el moldeo por inyección. La reducción adicional de la viscosidad intrínseca puede conducir a beneficios más pronunciados en el tiempo de llenado reducido o presión de llenado máxima reducida, a la vez que da un material de características de estirado similares a la composición del ejemplo comparativo 1. En una realización de la invención, cuanto menor es el contenido de DEG del poliéster, mayor es la reducción de viscosidad intrínseca que se puede lograr, mientras que se mantienen características de estirado favorables para usar en diseños de preforma de botella de agua convencionales.
- 30
- 35

Actualmente, para las máquinas de moldeo por inyección del estado de la técnica que hacen preformas para botellas de agua, una reducción de 0,02 s de tiempo de llenado valdría del orden de 38.000 dólares por máquina al año.

#### Ejemplo 4 (comparativo)

- 40 Se preparó un poliéster que comprendía restos de ácido tereftálico y restos de etilenglicol con aproximadamente 12% en moles de restos de ciclohexanodimetanol y aproximadamente 2,7% en moles (1,5% en peso) de restos de dietilenglicol. La viscosidad inherente del poliéster era aproximadamente 0,691 dl/g y el correspondiente valor de viscosidad intrínseca era aproximadamente 0,725 dl/g. La relación (en una base de % en moles) de ciclohexanodimetanol a dietilenglicol era aproximadamente 4,44:1,0.
- 45

#### Ejemplo 5 (comparativo)

- 50 Se preparó un poliéster que comprendía restos de ácido tereftálico y restos de etilenglicol con aproximadamente 31% en moles de restos de ciclohexanodimetanol y aproximadamente 2,7% en moles (1,5% en peso) de restos de dietilenglicol. La viscosidad inherente del poliéster era aproximadamente 0,755 dl/g y el correspondiente valor de viscosidad intrínseca era aproximadamente 0,796 dl/g. La relación (en una base de % en moles) de ciclohexanodimetanol a dietilenglicol era aproximadamente 11,48:1,0.

Tabla 2

Material	Tcc (°C)	Volumen sin soplado (cc)
Ejemplo comparativo 4	157	No se puede soplar sin rasgarse
Ejemplo comparativo 5	No detectable	No se puede soplar sin rasgarse

Las composiciones de poliésteres de los ejemplos comparativos 4 y 5 con más de 10% en moles de modificación no se podían soplar de forma satisfactoria en las formas sin soplado, indicando una falta de endurecimiento por deformación plástica. Estas composiciones no son adecuadas para el procedimiento de moldeo por estiramiento y soplado, cuando se hacen envases con los materiales como se describen en el presente documento.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer un poliéster, comprendiendo el poliéster:
- 5 i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles de restos de ácido tereftálico y de 0 a 10% en moles de restos de comonomero de ácido carboxílico;
- ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles de restos de etilenglicol y restos hidroxilo adicionales en una cantidad de hasta 10% en moles; en el que los restos hidroxilo adicionales comprenden mezclas  
10 de restos de dietilenglicol y restos de comonomero de hidroxilo;
- basado en 100% en moles de restos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de restos de componente de hidroxilo en el poliéster;
- 15 en el que al menos uno de los componentes de ácido carboxílico y de hidroxilo comprende restos de comonomero, siendo la relación molar de los restos de comonomero totales a restos de dietilenglicol de 1,3:1,0 o mayor; y
- en el que el poliéster comprende menos de 2,0% en moles de dietilenglicol y tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,65 dl/g y menor que 0,80 dl/g, medido a 25°C usando 0,5 gramos de polímero por 100 ml de un disolvente que  
20 consiste en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano,
- comprendiendo el procedimiento:
- hacer reaccionar el componente de ácido carboxílico i) con el componente de hidroxilo ii) en una polimerización en  
25 fase fundida hasta una viscosidad intrínseca del poliéster de al menos 0,65 dl/g.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el comonomero de ácido carboxílico se selecciona de ácido ftálico, ácido isoftálico, ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ésteres de dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido  
30 ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, y ácido sebáico; o en el que el comonomero de hidroxilo se selecciona de 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-trimetilpentano-diol-(1,3), 2,5-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietil-propano-diol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-  
35 hidroxietoxifenil)-propano, y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el comonomero de ácido carboxílico se elige de ácido isoftálico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico; o en el que el comonomero de hidroxilo es ciclohexanodimetanol.
- 40 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de los restos de comonomero totales a restos de dietilenglicol es 1,5:1,0 o mayor.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,65 dl/g y menor que 0,77 dl/g.
- 45 6. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende:
- añadir uno o más aditivos al poliéster obtenido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o añadir uno o más aditivos a la fase fundida.
- 50 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde el uno o más aditivos se seleccionan de colorantes, pigmentos, fibras de vidrio, modificadores de impacto, antioxidantes, lubricantes de superficie, agentes deslizantes, estabilizantes, antioxidantes, agentes de absorción de luz ultravioleta, desactivadores de metales, cargas, agentes de nucleación, estabilizantes, ignífugos, ayudantes de recalentamiento, ayudantes de cristalización,  
55 compuestos reductores de acetaldehído, ayudantes de desmoldeo de reciclaje, materiales depuradores de oxígeno, partículas plaquetarias, y mezclas de los mismos.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster comprende menos de 1,6% en moles de dietilenglicol.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster comprende al menos 98,4% en moles de restos de etilenglicol y menos de 1,6% en moles de restos de dietilenglicol.