

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 932**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/12** (2006.01)

**B29K 67/00** (2006.01)

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/185** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2005 E 08005050 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 1953179**

54 Título: **Partículas de polímero de poliéster que tienen una superficie pequeña para centrar un gradiente de viscosidad**

30 Prioridad:

**08.03.2004 US 795783**

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

**27.05.2016**

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;  
EKART, MICHAEL PAUL;  
JERNIGAN, MARY THERESE y  
WEINHOLD, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 571 932 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**

Partículas de polímero de poliéster que tienen una superficie pequeña para centrar un gradiente de viscosidad.

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricar un contenedor de gránulos de polímero de poliéster en el que dichas partículas de polímero de poliéster tienen, una superficie pequeña para centrar un gradiente de peso molecular.

Los gránulos de polímero de poliéster, y en particular homopolímeros y copolímeros de tereftalato de polietileno (PET), experimentan una pérdida de viscosidad intrínseca durante el procesamiento por fusión en, por ejemplo, una extrusora de moldeo por inyección. Como resultado de perder viscosidad intrínseca, las propiedades físicas del polímero también se degradan. Una causa de la pérdida de viscosidad intrínseca es la degradación hidrolítica del polímero causada por el agua absorbida en el polímero antes del procesamiento por fusión. Para impedir la hidrólisis, el polímero se seca a fondo antes del procesamiento por fusión. Mientras que secar el polímero reduce la pérdida de viscosidad intrínseca, no obstante, se experimenta cierta caída de viscosidad intrínseca, requiriéndose de ese modo el uso de un polímero que tenga una viscosidad intrínseca más elevada que la viscosidad intrínseca del contenedor objetivo para compensar las pérdidas de viscosidad intrínseca durante la extrusión. El uso de polímeros con viscosidad intrínseca más elevada que la objetivo tiene la desventaja añadida de costes más elevados debido a un consumo de más energía requerido para calentar el polímero durante un tiempo más extenso y para agitar un material más viscoso, y/o debido a la extensión del tiempo de permanencia durante la polimerización en fase fundida para poner la viscosidad intrínseca hasta el nivel deseado, dando como resultado una tasa de producción disminuida. El uso de polímeros de poliéster con viscosidad intrínseca más elevada que la objetivo también tiene la desventaja de requerir más energía para alimentar el polímero a lo largo del husillo en la extrusora.

- 25 Es por tanto un objeto del procedimiento de la presente invención reducir la pérdida de viscosidad intrínseca experimentada por el polímero de poliéster durante el procesamiento por fusión para fabricar contenedores.

Para resolver este problema, y otros problemas, se usa una composición de poliéster en un proceso para fabricar un contenedor que tenga una viscosidad intrínseca adecuada para contenedores, e incluso pierda menos viscosidad intrínseca durante el procesamiento por fusión que los poliésteres existentes.

Las partículas de polímero de poliéster usadas en el presente proceso comprenden preferentemente un polímero de poliéster que comprende:

- 35 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90% molar de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y

40 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90% molar de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y al 100 por ciento molar de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, en las que dicha partícula tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,7 dL/g, y la viscosidad intrínseca en la superficie de la partícula es menos de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula.

45 En otra forma de realización, dicho polímero de poliéster puede contener al menos:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprenda al menos el 92% molar (o al menos el 96% molar) de los residuos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y

50 (b) un componente de hidroxilo que comprenda al menos el 92% molar (o al menos el 96% molar) de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido policarboxílico y al 100 por ciento molar de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

En una forma de realización preferida, la partícula tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,74 dL/g, se prefiere aún más de al menos 0,77 dL/g.

Una partícula de poliéster se puede usar en el proceso que tiene un grado de cristalinidad de al menos el 35% y una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dL/g, teniendo dicha partícula una viscosidad intrínseca en su superficie y una viscosidad intrínseca en su centro, en la que la viscosidad intrínseca en la superficie de la partícula es menos de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula. De acuerdo con la presente invención 5 dichas partículas contienen menos de 10 ppm de acetaldehído y/o la partícula de poliéster es un polímero de poliéster virgen.

La presente invención se refiere a un proceso para fabricar un contenedor de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende alimentar partículas de poliéster que tengan un grado de cristalinidad de al menos 10 el 35% y una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dL/g a 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 parte moldeada a partir del polímero de poliéster fundido extruido, en el que las partículas de poliéster alimentadas a la zona de extrusión tienen una viscosidad intrínseca en su superficie que es menos de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en su centro.

15 Las partículas de poliéster pueden tener un peso de partícula de más de 1,0 g por 100 partículas y menos de 100 g por 100 partículas, comprendiendo dichas partículas que comprenden polímero de poliéster virgen al menos al 75%:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90% molar de los residuos de ácido tereftálico, 20 o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90% molar de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y al 100 por ciento molar de los 25 residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, teniendo las partículas un grado de cristalinidad de al menos el 35%, una viscosidad intrínseca de al menos 0,77 dL/g, una viscosidad intrínseca en su superficie y una viscosidad intrínseca en su centro en las que la viscosidad intrínseca en la superficie de las partículas no es más de 0,15 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de las partículas, y teniendo un nivel de acetaldehído de 10 ppm o menos.

30 En una forma de realización, dichas partículas comprenden un grueso que tiene un volumen de al menos 1,0 metro cúbico. En una forma de realización preferida, la diferencia de viscosidad intrínseca entre la superficie y el centro no es mayor de 0,15 dL/g; se prefiere aún más no mayor de 0,10 ó 0,05 dL/g.

35 De acuerdo con la presente invención, entre otros, los contenedores moldeados por soplado, las botellas de bebidas y las preformas se obtienen a partir de cualquier partícula como se describe en este documento.

La presente invención se puede entender con mayor facilidad por la referencia a la siguiente descripción detallada de la invención y los ejemplos proporcionados en la misma. Se debe observar también que, como se usa en la 40 memoria descriptiva y las reivindicaciones anexas, las formas en singular "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a procesar o crear un "polímero", una "partícula", "preforma", "artículo", "contenedor", o "botella" está destinada a incluir el procesamiento o creación de un único y una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, contenedores o botellas. Las referencias a una composición que contenga "un" ingrediente o "un" polímero están destinadas a incluir otros 45 ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado.

Por "que comprende" o "que contiene" se quiere decir que al menos el compuesto, elemento, partícula, o paso del procedimiento etc. nombrado debe estar presente en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, pasos del procedimiento, etc., incluso si los 50 otros compuestos, material, partículas, pasos del procedimiento etc. tienen la misma función que lo que se nombra, a menos que se excluya expresamente en las reivindicaciones.

Se debe entender también que la mención a uno o más pasos del procedimiento no excluye la presencia de pasos del procedimiento adicionales antes o después de los pasos enumerados combinados o pasos del procedimiento 55 intermedios entre los pasos identificados expresamente. Además, la escritura de los pasos del proceso es un medio conveniente para identificar actividades o pasos separados, y a menos que se especifique de otro modo, los pasos del proceso enumerados se pueden disponer en cualquier secuencia. Además, a menos que se declare específicamente, los pasos enumerados se pueden llevar a cabo en cualquier secuencia.

Un intervalo declarado incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos dentro del intervalo.

Una composición de polímero de poliéster es cualquier polímero de poliéster termoplástico en cualquier estado (por ejemplo, sólido o fundido), y en cualquier forma, cada una como dicte el contexto en el que se use la frase, e incluye la composición de materia resultante de la fase fundida, o como un sólido, o la composición fundida de materia en una zona de extrusión, una lámina o preforma de botella, o en la forma de una botella moldeada por inyección-soplado. La composición de polímero de poliéster puede contener cualquier tipo y número de aditivos.

Los valores de viscosidad intrínseca descritos a lo largo de toda esta descripción para describir la viscosidad intrínseca de los gránulos se indican en unidades de dL/g calculados a partir de la viscosidad inherente medida a 25°C en fenol/tetracloroetano 60/40 peso/peso.

La viscosidad intrínseca de los gránulos se determina midiendo el peso molecular medio en peso del poliéster mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) a partir de la cual se puede calcular la viscosidad intrínseca como se describe a continuación. El análisis de GPC se usa para estimar el peso molecular de los gránulos de poliéster para determinar el gradiente de peso molecular desde la superficie hasta el centro de las partículas:

Solvente: cloruro de metileno/hexafluoroisopropanol 95/5 en volumen + 0,5 g/L de bromuro de tetraetilamonio  
Temperatura: ambiente

Tasa de flujo: 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 marcador de tasa de flujo de tolueno. Para materiales rellenos, la masa de muestra se incrementa de manera que la masa de polímero sea de 4 mg aproximadamente, y la solución resultante se pasa a través de un filtro de Teflón de 0,45 µm.

Volumen de inyección: 10 µL

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

Detección: absorbancia de UV a 255 nm

Calibradores: patrones de poliestireno monodisperso, MW = 580 a 4.000.000 g/mol, donde MW es el peso molecular pico

Parámetros de calibración universales:

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 dar los pesos moleculares medios en peso correctos para un conjunto de cinco muestras de polímero de poliéster previamente caracterizadas por la dispersión de luz.

El cálculo de la viscosidad inherente en 0,5 g/dL en fenol/tetracloroetano 60/40 a partir del peso molecular medio en peso,  $\langle M \rangle_w$ , se determina como se indica a continuación:

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

La viscosidad intrínseca (lt.V. o  $\eta_{int}$ ) se puede calcular entonces a partir de la viscosidad inherente usando la ecuación de Billmeyer como se indica a continuación:

$$lt.V. = 0,5 \left[ e^{0,5 \times lh.V.} - 1 \right] + (0,75 \times lh.V.)$$

La viscosidad de la solución se refiere a la composición y al peso molecular de un polímero de poliéster. Aunque los números de lhV para los productos cristalizados para determinar el gradiente de peso molecular se calculan mediante GPC, las mediciones de la viscosidad de la solución se realizan para determinar la viscosidad intrínseca de los gránulos y preformas. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de la viscosidad de la solución y

cálculos posteriores:

$$\eta_{inh} = \left[ \ln(t_s / t_o) \right] / C$$

- 5 donde  $\eta_{int}$  = Viscosidad inherente a 25°C en una concentración de polímero de 0,50 g/100 mL de fenol al 60% y 1,1,2,2-tetracloroetano al 40%  
 ln = Logaritmo natural  
 $t_s$  = Tiempo de flujo de muestra a través de un tubo capilar  
 $t_o$  = Tiempo de flujo de blanco de solvente a través de un tubo capilar  
 10 C = Concentración de polímero en gramos por 100 mL de solvente (0,50%).

La viscosidad intrínseca es el valor limitador en la dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Se define por la siguiente ecuación:

$$15 \quad \eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_r / C)$$

donde  $\eta_{int}$  = Viscosidad intrínseca

$\eta_r$  = Viscosidad relativa =  $t_s/t_o$

- 20  $\eta_{sp}$  = Viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

La calibración de instrumentos supone la prueba replicada de un material de referencia estándar y después aplicar ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de It.V. "aceptada".

- 25 Factor de calibración = It.V. aceptada de material de referencia / Promedio de determinaciones replicadas

$$\text{Ih.V. corregida} = \text{Ih.V. calculada} \times \text{Factor de calibración}$$

- 30 La viscosidad intrínseca (It.V. o  $\eta_{int}$ ) se puede estimar usando la ecuación de Billmeyer como se indica a continuación:

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

- 35 En una forma de realización una partícula de polímero de poliéster tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dL/g, una superficie, y un centro, en la que la viscosidad intrínseca en la superficie de la partícula no es más de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula, preferentemente no más de 0,20 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula. Una partícula de polímero de poliéster también puede tener una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dL/g, una superficie, y un centro, en la que la viscosidad intrínseca de la partícula en la superficie es mayor que la viscosidad intrínseca de la partícula en su centro en no más de 0,25 dL/g,  
 40 preferentemente en no más de 0,20 dL/g.

- Las partículas de poliéster son sólidas a 25°C y 1 atmósfera. La forma de las partículas no está limitada. Formas adecuadas incluyen esferas, cubos, gránulos, virutas, pastillas, estrellas, etcétera. En una forma de realización preferida, las partículas tienen un peso medio en número de al menos 0,10 g por 100 partículas, más  
 45 preferentemente mayor de 1,0 g por 100 partículas, y hasta aproximadamente 100 g por 100 partículas. El volumen de las partículas no está particularmente limitado, pero en una forma de realización, se proporciona un grueso de partículas que tienen un volumen de al menos 1 metro cúbico, o al menos 3 metros cúbicos. Por ejemplo, uno o más muestreos al azar de 10 o más partículas en un grueso de al menos 1 metro cúbico darán la superficie pequeña para centrar el gradiente de viscosidad intrínseca de la invención. Por lo tanto, en una forma de realización adicional, el  
 50 gradiente de viscosidad intrínseca media en un grueso de partículas que tienen un volumen de 1 metro cúbico o más es pequeño como se expone en esta descripción.

- La viscosidad intrínseca de las partículas de poliéster es adecuada para aplicaciones de contenedores. La viscosidad intrínseca de las partículas de poliéster es de al menos 0,70 dL/g. En otras formas de realización, la  
 55 viscosidad intrínseca de las partículas de poliéster puede ser de al menos 0,75, ó 0,77, ó 0,80 dL/g, y hasta aproximadamente 1,2 dL/g, ó 1,1 dL/g. Las partículas de poliéster alimentadas a una máquina de moldeo por

inyección de forma deseada no están sometidas a un incremento de su peso molecular en el estado sólido.

Las partículas de poliéster tienen una superficie pequeña para centrar el gradiente de peso molecular entre la superficie y el centro de las partículas en comparación a lo que se encuentra en las partículas de poliéster en estado sólido. Sin estar atado a una teoría, se cree que cuando hay una diferencia significativa en la viscosidad intrínseca entre el centro y la superficie de la partícula de poliéster, como en el caso de una partícula de poliéster en estado sólido, y tal polímero se funde, las cadenas poliméricas sufren reacciones químicas que equilibran la distribución del peso molecular. Incluso cuando el peso molecular medio en número no se ve afectado, el equilibrado hace que la viscosidad intrínseca y el peso molecular medio en peso disminuyan, lo cual también causa una degradación de las propiedades físicas del poliéster. Según esto, al procesar por fusión una partícula de poliéster que tiene una superficie más pequeña para centrar el gradiente de peso molecular, se reduce la pérdida de viscosidad intrínseca.

Las partículas de polímero de poliéster tienen una superficie y un centro, y la viscosidad intrínseca en la superficie de la partícula es menos de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula, preferentemente menos de 0,20 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula, preferentemente 0,15 dL/g o menos, ó 0,10 dL/g o menos, o incluso 0,050 dL/g o menos. En esta forma de realización, la viscosidad intrínseca del polímero de poliéster en la superficie de la partícula puede ser mucho menor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula. En otra forma de realización, sin embargo, se proporciona una partícula de poliéster que tiene una superficie pequeña para centrar el gradiente de viscosidad intrínseca en cuanto a que el valor absoluto de la diferencia en la viscosidad intrínseca entre el centro del gránulo y la superficie del gránulo es inferior a (es decir, nunca puede variar en más de) 0,25 dL/g de tal manera que la viscosidad intrínseca de la superficie no puede caer por debajo de ni exceder 0,20 dL/g con relación al centro de la partícula, preferentemente 0,15 dL/g o menos, ó 0,10 dL/g o menos, o incluso 0,50 dL/g o menos. En otra forma de realización, en un grueso de gránulos que tienen un volumen de 1 metro cúbico o más, el promedio de viscosidad intrínseca de las diferencias entre la viscosidad intrínseca de la superficie de las partículas y la viscosidad intrínseca del centro de las partículas en el grueso no es mayor de 0,25 dL/g, ó 0,20 dL/g, ó 0,15 dL/g, ó 0,10 dL/g ó 0,05 dL/g.

La superficie del gránulo se define como el 8 al 12% más externo en masa, mientras que el centro es el 8 al 16% más interno en masa alrededor del punto central de la partícula. Mientras que el punto central de una partícula con forma irregular puede ser difícil de determinar con precisión, es la mejor aproximación de la intersección entre la mayoría de las líneas rectas que se pueden trazar a través de la partícula entre los bordes o esquinas que tienen la mayor distancia entre sí. Para medir la viscosidad intrínseca de la superficie y el centro, un muestreo al azar de 10 gránulos de un lote se disuelve gradualmente de acuerdo con el procedimiento expuesto en los Ejemplos, el promedio ponderado de todos los cortes medidos dentro del primer 8-12% en masa disuelto que es la superficie del gránulo se registra como superficie de viscosidad intrínseca, y el promedio ponderado de todos los cortes medidos dentro del último 8-16% en masa que es el centro se registra como el centro de viscosidad intrínseca, y siendo el gradiente la diferencia entre la superficie de viscosidad intrínseca menos el centro de viscosidad intrínseca. El número de mediciones tomadas dentro de cada intervalo no está limitado, y puede ser tan solo una medición. El procedimiento de GPC descrito anteriormente se usa para medir por separado la viscosidad intrínseca de cada porción disuelta. De este modo, un gradiente que empieza desde la superficie de la partícula hasta llegar al centro de la partícula se puede medir, tomando sólo un corte de una superficie y de un centro o tantos cortes a lo largo de toda la partícula como se desee. De forma alternativa, la partícula se corta en láminas con un microtomo, se corta un pedazo de la superficie, se corta un pedazo del centro, y después se miden por separado mediante el procedimiento de GPC descrito anteriormente.

Puesto que las partículas de poliéster que tienen una superficie pequeña para centrar el gradiente de peso molecular sufren una menor pérdida de viscosidad intrínseca durante el procesamiento por fusión que los poliésteres convencionales, se prevé una o más ventajas. El poliéster en cuestión puede tener una viscosidad intrínseca inferior que los productos convencionales para obtener la misma viscosidad intrínseca y propiedades físicas en una parte moldeada; por lo tanto, se reducen los costes de manufacturación para el poliéster. El poliéster de viscosidad intrínseca inferior también puede reducir la viscosidad del polímero durante las primeras etapas del procesamiento por fusión; por tanto, se requerirían temperaturas inferiores y/o se reducirían los costes de energía. Como resultado de las temperaturas inferiores del procesamiento por fusión, el nivel de acetaldehído en las preformas sería inferior, y el tiempo requerido para enfriar el polímero después del procesamiento por fusión disminuiría como lo haría el tiempo total del ciclo de moldeo por inyección. De forma alternativa, es necesario un menor secado para ocasionar la misma pérdida de viscosidad intrínseca que los poliésteres convencionales; por lo tanto, se reducen los costes operativos de secado y de capital.

El polímero se puede producir mediante polimerización en fase fundida a un peso molecular adecuado para

aplicaciones de contenedores que tengan una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dL/g seguido por los pasos del proceso que comprenden en un orden no particular: formación de partículas como gránulos, cristalización, y preferentemente retirada de la mayor parte del acetaldehído residual. De acuerdo con la presente invención se alimenta la extrusora para fabricar láminas o preformas con partículas de poliéster que no se han sometido a un incremento de su peso molecular en el estado sólido en un proceso típico de polimerización en estado sólido, que confiere una diferencia indeseablemente grande en la viscosidad intrínseca entre el centro de la partícula y la superficie de la partícula.

De ese modo, en una forma de realización, se proporciona una partícula de poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dL/g obtenida mediante polimerización en fase fundida y sin polimerización en estado sólido, en la que la partícula tiene una lt.V., una superficie, y un centro, en la que la viscosidad intrínseca en la superficie de la partícula es menos de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula, preferentemente menos de 0,2 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de la partícula, y en otra forma de realización más, dicha partícula tiene una viscosidad intrínseca en la superficie que no varía con respecto a la viscosidad intrínseca de la partícula en su centro en más de 0,25 dL/g.

La presente invención se refiere a un proceso para fabricar un contenedor de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, preferentemente una preforma o botella de bebida, que comprende alimentar partículas de poliéster cristalizadas que tienen una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dL/g, a 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 parte moldeada a partir del polímero de poliéster fundido extruido, en el que las partículas de poliéster tienen una lt.V., una superficie, y un centro, (y al menos una porción de las partículas de poliéster, preferentemente todas las partículas, tienen una viscosidad intrínseca en su superficie que no varía con respecto a la viscosidad intrínseca en su centro en más de 0,25 dL/g, preferentemente en no más de 0,20 dL/g. Las partículas alimentadas a la zona de extrusión preferentemente se secan. Las partículas de forma deseada tienen suficiente cristalinidad para impedir que se adhieran las unas a las otras y/o al equipo durante el secado a una temperatura que oscile entre 140°C y 180°C. Además, las partículas de poliéster cristalizadas alimentadas a la zona de extrusión después del secado contienen preferentemente bajos niveles de acetaldehído (medido por la Prueba estándar nacional francesa), como 10 ppm o menos, ó 5 ppm o menos, o incluso 2 ppm o menos. La lámina o parte moldeada se puede procesar más aún para fabricar contenedores termoformados o moldeados por soplado.

Habitualmente, los poliésteres como el tereftalato de polietileno se producen haciendo reaccionar un diol como etilenglicol con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su éster de dimetilo para producir un monómero de éster y/u oligómeros, que se policondensan después para producir el poliéster. Más de un compuesto que contenga grupo/s ácido/s carboxílico/s o derivado/s del/los mismo/s se puede reaccionar durante el proceso. Todos los compuestos que contienen grupo/s ácido/s carboxílico/s o derivado/s del/los mismo/s que se encuentran en el producto comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % molar de todos los compuestos que contienen grupo/s ácido/s carboxílico/s o derivado/s del/los mismo/s que se encuentran en el producto ascienden a 100. Los "residuos" de compuesto/s que contiene/n grupo/s ácido/s carboxílico/s o derivado/s del/los mismo/s que se encuentran en el producto se refieren a la porción de dicho/s compuesto/s que permanece en la cadena oligomérica y/o polimérica después de la reacción de condensación con un compuesto/s que contiene/n grupo/s hidroxilo/s. Los residuos del componente de ácido carboxílico se refieren a la porción del dicho componente que permanece en la cadena oligomérica y/o polimérica después de que el dicho componente se condense con un compuesto que contiene grupo/s hidroxilo/s.

Más de un compuesto que contenga grupo/s hidroxilo/s o derivado/s del/los mismo/s puede pasar a formar parte del/los producto/s de polímero de poliéster. Todos los compuestos que contienen grupo/s hidroxilo/s o derivados del/los mismo/s que pasan a formar parte de dicho/s producto/s comprenden el componente de hidroxilo. El % molar de todos los compuestos que contienen grupo/s hidroxilo/s o derivados del/los mismo/s que pasan a formar parte de dicho/s producto/s ascienden a 100. Los residuos del/los compuesto/s que contiene/n grupo/s hidroxilo/s o derivados del/los mismo/s que pasan a formar parte de dicho producto se refieren a la porción de dicho/s compuesto/s que permanece en dicho producto después de que dicho/s compuesto/s se condense/n con un compuesto/s que contiene/n grupo/s ácido/s carboxílico/s o derivado/s del/los mismo/s y se policondense/n aún más con cadenas poliméricas de poliéster de longitud variada. Los residuos del componente de hidroxilo se refieren a la porción del dicho componente que permanece en dicho producto.

El % molar de los residuos de hidroxilo y los residuos de ácido carboxílico en el/los producto/s se puede determinar mediante RMN protónica.

Los polímeros de poliéster como se usan en el procedimiento de la invención comprenden:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90% molar de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90% molar de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y al 100 por ciento molar de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

10

En otra forma de realización, el polímero de poliéster comprende:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 92% molar, o al menos el 96% molar, de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 92% molar, o al menos el 96% molar, de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y al 100 por ciento molar de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

La reacción del componente de ácido carboxílico con el componente de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no se restringe a los porcentajes molares declarados ya que se puede utilizar un gran exceso del componente de hidroxilo si se desea, por ejemplo del orden de hasta el 200% molar con relación al 100% molar del componente de ácido carboxílico usado. El polímero de poliéster producido mediante la reacción contendrá, sin embargo, las cantidades declaradas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y de residuos de etilenglicol.

Derivados de ácido tereftálico y ácido naftaleno dicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y naftalatos de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

30

Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, el/los componente/s de ácido carboxílico del presente poliéster puede/n incluir uno o más compuestos ácidos carboxílicos modificadores adicionales. Tales compuestos ácidos carboxílicos modificadores incluyen compuestos ácidos monocarboxílicos, compuestos ácidos dicarboxílicos, y compuestos con un número más elevado de grupos ácidos carboxílicos. Ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como un componente/s de ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares, con el ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, y ácido ciclohexanodicarboxílico siendo los más preferibles. Se debería entender que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres, y cloruros de ácido correspondientes de éstos ácidos se incluye en el término "ácido carboxílico". También es posible para los compuestos tricarboxílicos y los compuestos con un número más elevado de grupos ácidos carboxílicos modificar el poliéster.

Además de un componente de hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente de hidroxilo del presente poliéster puede incluir monoles modificadores adicionales, dioles, o compuestos con un número más elevado de grupos hidroxilos. Ejemplos de compuestos hidroxilos modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de tales dioles 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-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietil propano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di(hidroxi-etoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxi-etoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxi-propoxifenil)-propano.

Las composiciones de gránulos de poliéster pueden incluir mezclas de tereftalatos de polialquileno y naftalatos de polialquileno junto con otros polímeros termoplásticos como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster debería comprender una mayoría de los polímeros de poliéster, más preferentemente en



una cantidad de al menos el 80% en peso, o al menos el 95% en peso, y más preferentemente el 100% en peso, en base al peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo rellenos, compuestos o partículas inorgánicas, fibras, modificadores de impacto, u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan ningún relleno, fibra, o modificador de impacto u otro polímero que  
5 forme una fase discontinua.

Las composiciones de poliéster se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para efectuar una esterificación y una policondensación. Los procesos de manufacturación en fase fundida de poliéster incluyen una condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en  
10 presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido por una policondensación en las zonas de prepolímero y de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o un intercambio de éster normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido por una prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada uno opcionalmente puede estar en estado sólido de acuerdo con procedimientos conocidos.

15 Para una mayor ilustración, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados de los mismos que forman ésteres, y uno o más dioles se alimentan continuamente a un reactor de esterificación operado a una temperatura de entre 200°C y 300°C aproximadamente, habitualmente entre 240°C y 290°C, y a una presión de entre 1 psig aproximadamente hasta 70 psig aproximadamente. El tiempo de  
20 permanencia de los reactantes oscila habitualmente entre una y cinco horas aproximadamente. Normalmente, el/los ácido/s dicarboxílico/s se esterifica/n directamente con diol/es a presión elevada y a una temperatura de 240°C aproximadamente a 270°C aproximadamente. La reacción de esterificación se continúa hasta que se consiga un grado de esterificación de al menos el 60%, pero más habitualmente hasta que se consiga un grado de esterificación de al menos el 85% para producir el monómero y/u oligómeros deseados. La/s reacción/es que forman monómeros  
25 y/u oligómeros se descatalizan habitualmente en el proceso de esterificación directa y se catalizan en procesos de intercambio de éster.

Los catalizadores de policondensación se pueden añadir opcionalmente en la zona de esterificación junto con los catalizadores de esterificación/intercambio de éster. Si un catalizador de policondensación se añadió a la zona de  
30 esterificación, se mezcla habitualmente con el diol y se alimenta al reactor de esterificación. Los catalizadores de intercambio de éster típicos, que se pueden usar por separado o en combinación, incluyen alcóxidos de titanio, ésteres de estaño (II) o (IV), cinc, manganeso, o acetatos o benzoatos de magnesio y/u otros materiales catalizadores semejantes que sean bien conocidos para los expertos en la materia. Compuestos que contienen fósforo y algunos colorantes también pueden estar presentes en la zona de esterificación.

35 Los productos resultantes formados en la zona de esterificación incluyen monómero de tereftalato de bis(2-hidroxietil) (BHET), oligómeros de peso molecular bajo, DEG, y agua (o alcohol en el caso del intercambio de éster) como el subproducto de condensación, junto con otras impurezas traza formadas mediante la reacción del catalizador, si hay alguno, o materiales de partida y otros compuestos como colorantes, impurezas en los materiales  
40 de partida o los compuestos que contienen fósforo. Las cantidades relativas de BHET y especie oligomérica variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa en cuyo caso la cantidad de especie oligomérica es significativa e incluso está presente como la especie principal, o un proceso de intercambio de éster en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina por encima de la especie oligomérica. El agua (o alcohol) se retira cuando la reacción de esterificación (o el intercambio de éster) procede a impulsar el equilibrio hacia los  
45 productos. La zona de esterificación habitualmente produce la mezcla de monómero y oligómero, si hay alguna, de forma continua en una serie de uno o más reactores. De forma alternativa, la mezcla de monómero y oligómero se podría producir en uno o más reactores por lotes. Se entiende, sin embargo, que en un proceso para producir PEN, la mezcla de reacción contendrá especie monomérica de naftalato de bis(2-hidroxietil) y sus oligómeros correspondientes.

50 Una vez que el monómero/oligómero de éster se produce al grado deseado de esterificación, se transporta desde los reactores de esterificación en la zona de esterificación a la zona de policondensación compuesta de una zona de prepolímero y una zona de acabado. Se inician las reacciones de policondensación 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 el  
55 fundido se solidifica formando sólidos precursores en la forma de virutas, gránulos, o cualquier otra forma.

Cada zona puede comprender una serie de uno o más vasos de reacción distintos que operen en diferentes condiciones, o las zonas se pueden combinar en un vaso de reacción que use una o más subetapas que operen en diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede suponer el uso de uno o más

reactores operados de forma continua, uno o más reactores por lotes, o incluso uno o más pasos de reacción o subetapas llevadas a cabo en un único vaso de reactor. En algunos diseños de 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. Mientras que otros diseños de reactor pueden regular el tiempo de permanencia entre la zona de prepolimerización hasta la zona de acabado en una relación de 2:1 aproximadamente, una distinción común en muchos diseños entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado es que ésta última zona opera frecuentemente a una temperatura más elevada y/o una presión inferior que las condiciones de funcionamiento en la zona de prepolimerización. Por lo general, cada una de las zonas de prepolimerización y de acabado comprenden una o una serie de más de un vaso de reacción, y los reactores de prepolimerización y de acabado se secuencian en una serie como parte de un proceso continuo para la manufacturación del polímero de poliéster.

En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como la polimerizadora baja, los monómeros y oligómeros de bajo peso molecular se polimerizan a través de la policondensación para formar poliéster de tereftalato de polietileno (o poliéster de 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 los oligómeros de bajo peso molecular para formar prepolímero y separar el diol como un subproducto. Otros compuestos como compuestos que contienen fósforo, compuestos de cobalto, y colorantes también se pueden añadir en la zona de prepolimerización. Estos compuestos se pueden añadir, sin embargo, en la zona de acabado en lugar de o además de en la zona de prepolimerización y la zona de esterificación. En un proceso típico a base de DMT, los expertos en la materia apreciarán que otro material catalizador y puntos de adición del material catalizador y otros ingredientes varían con respecto a un proceso típico de esterificación directa.

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

Esta etapa de policondensación de prepolímero por lo general emplea una serie de uno o más vasos y se opera a una temperatura de entre 250°C y 305°C aproximadamente durante un periodo de entre aproximadamente cinco minutos a cuatro horas. Durante esta etapa, la viscosidad intrínseca de los monómeros y oligómeros se incrementa hasta aproximadamente no más de 0,5 dL/g aproximadamente. El subproducto de diol se retira del prepolímero fundido usando un vacío aplicado que oscila entre 4 y 70 torr para llevar drive la reacción a su terminación. En este respecto, el polímero fundido se agita a veces para promover el escape del diol del polímero fundido. Cuando el polímero fundido es alimentado en vasos sucesivos, el peso molecular y de ese modo la viscosidad intrínseca del polímero fundido incrementa. La presión de cada vaso por lo general se disminuye para hacer posible un mayor grado de polimerización en cada vaso sucesivo o en cada zona sucesiva dentro de un vaso. Sin embargo, para facilitar la retirada de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos, y otros subproductos de reacción, los reactores son operados habitualmente bajo un vacío o purgados con un gas inerte. El gas inerte es cualquier gas que no cause características de la reacción o del producto no deseadas en condiciones de reacción. Los gases adecuados incluyen, pero no están limitados al argón, helio y nitrógeno.

El prepolímero es alimentado de la zona de prepolímero a una zona de acabado donde la segunda mitad de la policondensación se continúa en uno o más vasos de acabado generalmente, pero no necesariamente, subidos a temperaturas más elevadas que las presentes en la zona de prepolimerización, hasta un valor dentro de un intervalo de entre 270°C y 305°C hasta que la viscosidad intrínseca del fundido se incrementa de la lt.V del fundido en la zona de prepolimerización (habitualmente 0,30 pero normalmente no más de 0,5) a una lt.V de al menos 0,55. La viscosidad intrínseca de las composiciones de poliéster oscila entre 0,55 aproximadamente y 1,15 dL/g aproximadamente. Preferentemente, la viscosidad intrínseca de las partículas de poliéster oscila entre 0,70 dL/g y 1,15 dL/g sin polimerización en estado sólido. El vaso final, generalmente conocido en la industria como la "polimerizadora alta", "máquina de acabados", o "policondensador", se opera a una presión inferior a la usada en la zona de prepolimerización, por ejemplo dentro de un intervalo de entre 0,2 y 4,0 torr aproximadamente. Aunque la zona de acabado habitualmente supone la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que difiera el tamaño de las moléculas, y de ese modo la viscosidad, significa que las condiciones de reacción y vaso/s también pueden diferir. Sin embargo, como el reactor de prepolímero, cada uno del/los vaso/s de acabado se opera bajo vacío o gas inerte, y cada uno habitualmente es agitado para facilitar la retirada de etilenglicol, aunque la forma de la agitación es adecuada para viscosidades más elevadas.

Se pueden añadir aditivos a la fase fundida o al polímero de poliéster para mejorar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Por ejemplo, se pueden incluir coadyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desafilamiento, estabilizadores, antioxidantes, agentes absorbentes de luz

- ultravioleta, desactivadores de metal, colorantes, agentes nucleantes, compuestos reductores de acetaldehído, coadyuvantes de mejora de la tasa de recalentamiento como antimonio elemental o antimonio reducido o agentes reductores para formar tales especies in situ, carburo de silicio, negro de humo, grafito, carbón activado, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo y similares, aditivos para botellas adherentes como talco, y rellenos y similares. La resina también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación como ácidos carboxílicos trifuncionales o tetrafuncionales o sus derivados y/o alcoholes como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles que forman poliéster generalmente conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren un análisis extensivo. Cualquiera de estos compuestos se puede usar en la presente composición.
- 5
- 10 Se puede permitir que el polímero fundido de la polimerización en fase fundida se solidifique a partir del fundido sin una mayor cristalización. De forma alternativa, el polímero fundido se puede solidificar primero y después cristalizar a partir del cristal.
- 15 En lugar de producir la partícula de poliéster directamente a partir del proceso de polimerización en fase fundida, la partícula se puede producir fundiendo polímero de poliéster reciclado tras el consumo. Sin embargo, ya que el peso molecular del grueso de polímeros de poliéster reciclados puede variar ampliamente dependiendo de su fuente o su requisito de servicio, se prefiere que la composición de la partícula de poliéster comprenda polímero de poliéster virgen en al menos el 75% en peso. Un polímero de poliéster virgen se produce sin polímeros reciclados tras el consumo, pero opcionalmente puede contener desechos o polímero recuperado.
- 20
- El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster del proceso en fase fundida no está limitado. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido de la fase fundida puede ser dirigido a través de una matriz, o simplemente cortado, o tanto dirigido a través de una matriz seguido por el corte del polímero fundido. Una bomba de engranajes se puede usar como la 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 una extrusora de un único o de doble husillo y extruido a través de una matriz, opcionalmente a una temperatura de 190°C o más en la boquilla de la extrusora. Una vez que ha pasado a través de la matriz, el polímero de poliéster se puede extender en forma de filamentos, poner en contacto con un fluido frío, y cortar en gránulos, o el polímero se puede peletizar en el cabezal de la matriz, opcionalmente bajo el agua. El polímero de poliéster fundido se filtra opcionalmente para retirar partículas por encima de un tamaño designado antes de ser cortado. Se puede usar cualquier procedimiento y aparato convencional de peletización o corte en dados en caliente, incluyendo pero no estando limitado al corte en dados, peletización de filamentos y peletización (con transporte forzado) de filamentos, pastilladoras, peletizadoras de anillo de agua, peletizadoras de cara caliente, peletizadoras submarinas y peletizadoras centrifugas.
- 25
- 30
- 35 El procedimiento y aparato usado 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 vaso agitado mecánicamente; un lecho fluidizado; un lecho agitado mediante movimiento de fluido; un vaso o tubo no agitado; cristalizado en un medio líquido por encima de la  $T_g$  del polímero de poliéster, preferentemente de 140°C a 180°C; o cualquier otro medio conocido en la técnica. También, el polímero se puede cristalizar por deformación.
- 40
- De acuerdo con la presente invención se cristalizan las partículas de polímero usadas en el procedimiento de la invención, preferentemente en la forma de gránulos, a al menos el 35%, o preferentemente al menos al 40%.
- 45 La cristalinidad de los gránulos se determina usando la Calorimetría diferencial de barrido (DSC). El peso de la muestra para esta medición es de  $10 \pm 1$  mg y la muestra consiste en (1) una porción de un único gránulo, o bien más preferentemente (2) una muestra tomada de diversos gramos de gránulos molidos criogénicamente. Se lleva a cabo el primer barrido de calentamiento. La muestra se calienta desde aproximadamente 25°C hasta 290°C a una tasa de 20°C/minuto, y se determina el valor absoluto del área de las endotermias de fusión (una o más) menos el área de cualquier exotermia de cristalización. Este área corresponde al calor neto de la fusión y se expresa en Joules. El calor de la fusión del 100% de PET cristalino se considera que es de 119 Joules/gramo, por lo que la cristalinidad de la fracción de peso del gránulo se calcula como el calor neto de la fusión dividido por 119. A menos que se declare de otra manera, el punto de fusión inicial en cada caso también se determina usando el mismo barrido de DSC.
- 50
- 55 El porcentaje de cristalinidad se calcula a partir de ambos del:

Punto de fusión pico bajo:  $T_{m1a}$

Punto de fusión pico alto:  $T_{m1b}$

Obsérvese que en algunos casos, particularmente a una cristalinidad baja, la redistribución de los cristales se puede producir tan rápidamente en el instrumento de DSC que no se detecte el verdadero punto de fusión inferior. El punto de fusión inferior se puede observar después incrementando la tasa de rampa de temperatura del instrumento de DSC y usando muestras más pequeñas. Un calorímetro Perkin-Elmer Pyris-1 se usa para la calorimetría de alta velocidad. La masa del espécimen se regula para ser inversamente proporcional a la tasa de barrido. Aproximadamente una muestra de 1 mg se usa a 500°C/min y aproximadamente 5 mg se usan a 100°C/min. Se usaron platos de muestras de DSC típicos. Se lleva a cabo una sustracción de línea base para minimizar la curvatura en la línea base.

10

Una vez que los gránulos se cristalizan al grado deseado, son transportados a una máquina para procesarse por fusión en la forma deseada, como láminas para la termoformación en bandejas o preformas adecuadas para el moldeo por inyección-soplado en forma de contenedores de bebidas o de alimentos. Ejemplos de contenedores de bebidas incluyen contenedores que tienen un volumen de 3 litros o menos, adecuados para el llenado en caliente, refrescos carbonatados, o agua.

15

De ese modo, también se proporciona el proceso para fabricar un contenedor como una bandeja o una preforma de botella adecuada para el moldeo por inyección-soplado que comprende secar gránulos de PET que tienen una viscosidad intrínseca que oscila entre 0,7 y 1,15 dL/g y una superficie pequeña para centrar el gradiente de peso molecular en una zona de secado a una temperatura de zona de al menos 140°C, introducir los gránulos secados en una zona de extrusión para formar una composición de polímero de PET fundido, y formar una lámina o una parte moldeada del polímero de PET fundido extruido.

20

En esta forma de realización, los gránulos que se preparan para la introducción en una extrusora preferentemente no están en estado sólido, o si están en estado sólido se han refundido y solidificado para dar una superficie pequeña deseada para centrar el gradiente de peso molecular. Estas partículas de poliéster tienen una viscosidad intrínseca suficientemente alta de tal manera que las propiedades físicas son adecuadas para la manufacturación de preformas de botellas y bandejas. Los gránulos de alta viscosidad intrínseca en estado no sólido se han cristalizado lo suficiente para impedirles que se aglomeren de forma significativa en el secador a temperaturas de 140°C o más, y hasta aproximadamente 190°C, ó 180°C. Se necesitan secadores que alimenten a las extrusoras de fusión para reducir el contenido de humedad de los gránulos. La humedad dentro o sobre los gránulos alimentados a una cámara de extrusión de fusión hará que el fundido pierda viscosidad intrínseca a temperaturas de fusión hidrolizando los enlaces éster con un cambio resultante en las características de flujo de fusión del polímero y la relación de estiramiento de la preforma cuando es soplada en forma de botellas. Por lo tanto, antes de la extrusión los gránulos se secan a una temperatura de 140°C o más para disipar la mayor parte de toda la humedad sobre y dentro del gránulo, lo cual significa que la temperatura del medio de calentamiento (como un flujo de gas nitrógeno o aire) es de 140°C o más. Es deseable secar los gránulos a altas temperaturas de 140°C o más para disminuir el tiempo de permanencia de los gránulos en el secador e incrementar el rendimiento.

25

30

35

Para secar a altas temperaturas mientras se minimiza la aglomeración en un secador convencional equipado con o sin un agitador, los gránulos se deberían cristalizar a 140°C o más. En general, el tiempo de permanencia típico de los gránulos en el secador a temperaturas convencionales (140°C a 190°C) será de media de 0,75 horas a 8 horas. Se puede usar cualquier secador convencional. Los gránulos se pueden poner en contacto con un flujo de aire calentado o gas inerte como nitrógeno para elevar la temperatura de los gránulos y retirar volátiles del interior de los gránulos, y también se pueden agitar mediante una cuchilla o paleta de mezcla giratoria. La tasa de flujo del gas de calentamiento, si se usa, es un equilibrio entre el consumo de energía, el tiempo de permanencia de los gránulos, y que evita preferentemente la fluidización de los gránulos. Las tasas de flujo de gas adecuadas oscilan entre 0,05 y 100 scfm por cada libra por hora de gránulos descargados del secador, preferentemente entre 0,2 y 5 scfm por lb/h de gránulos.

40

45

50

Una vez que se han secado los gránulos, se introducen en una zona de extrusión para formar polímero de poliéster fundido, seguido por el procesamiento del polímero fundido para formar una parte moldeada, como una preforma de botella (parísón) mediante la inyección del fundido en un molde o la extrusión en forma de una lámina o recubrimiento. Los procedimientos para la introducción de los gránulos secados en una zona de extrusión, para el procesamiento por fusión, el moldeo por inyección, y la extrusión de láminas son convencionales y conocidos para los expertos en la manufacturación de tales contenedores. Las temperaturas del barril de la extrusora que oscilan entre 260°C y 305°C son adecuadas para procesar las partículas de poliéster de la invención.

55

En la extrusora, o en la fase fundida para producir el polímero de poliéster, se pueden añadir otros componentes a la

composición de la presente invención para mejorar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Estos componentes se pueden añadir puros al grueso de poliéster, se pueden añadir como una dispersión en un portador de líquido o se pueden añadir al grueso de poliéster como un concentrado de poliéster que contiene al menos el 0,5% en peso aproximadamente del componente en el poliéster diluido en el grueso de poliéster.

5

Los tipos de componentes adecuados incluyen coadyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, estabilizadores, agentes de desafilamiento, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metal, colorantes, agentes nucleantes, compuestos reductores de acetaldehído, coadyuvantes de mejora de la tasa de recalentamiento, aditivos para botellas adherentes como talco, y rellenos y similares se pueden incluir. La resina también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación como comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles que forman poliéster generalmente conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren un análisis extensivo. Cualquiera de estos compuestos se puede usar en la presente composición.

15

Los contenedores no solo pueden estar hechos de gránulos producidos de acuerdo con el proceso de esta invención, sino que otros ítems como una lámina, película, botellas, bandejas, otro envase, varillas, tubos, tapas, filamentos y fibras, y otros artículos moldeados por inyección también se pueden manufacturar usando las partículas de poliéster de la invención. Las botellas de bebidas hechas a partir de tereftalato de polietileno adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y la botella de bebidas fraguada al calor adecuada para contener bebidas que son llenadas en caliente en la botella son ejemplos de los tipos de botellas que están hechas a partir del gránulo cristalizado de la invención.

La invención se puede entender más a fondo ahora mediante la referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos no limitadores.

### **EJEMPLOS**

El procedimiento para determinar el gradiente de peso molecular en todos los gránulos fue como se describe a continuación. 10 gránulos que tenían una masa combinada de  $0,20 \pm 0,06$  gramos se colocaron en una cesta pequeña de malla metálica de acero inoxidable. La cesta se colocó en un matraz pequeño que contenía de 3 a 4 mL de solvente de GPC removido (hexafluoroisopropanol al 70%, cloruro de metileno al 30%) de tal manera que los gránulos se sumergieron en el solvente. Tras un periodo de tiempo apropiado para la tasa de disolución de los gránulos (aproximadamente 2 minutos para los gránulos de los Ejemplos 2 y 4 y 10 minutos para los gránulos de los Ejemplos comparativos 1 y 3) la cesta se retiró del matraz. Esto hizo que la capa externa de los gránulos se disolviese en el solvente de GPC. El procedimiento se repitió secuencialmente usando solvente nuevo para cada ciclo hasta que los gránulos se disolvieron por completo. La solución de cada ciclo de disolución ("corte") se diluyó con solvente de GPC adicional para incrementar el volumen a 10,0 mL. La distribución del peso molecular de cada "corte" se midió inyectando 10  $\mu$ L en la GPC. La viscosidad intrínseca se calculó a partir del  $\langle M \rangle_w$  usando las relaciones dadas anteriormente. La masa de polímero presente en cada "corte" se calculó como el área de pico cromatográfico para ese "corte" dividido por el área de pico cromatográfico total para todos los "cortes" de esa muestra.

Aparte de los valores de viscosidad intrínseca reportados para determinar el gradiente de peso molecular, los valores de viscosidad intrínseca reportados se determinan mediante el procedimiento de viscosidad de la solución.

#### Ejemplo comparativo 1

Gránulos en estado sólido convencionales comercialmente disponibles en Eastman Chemical Company como PET CB11E se secaron en un secador de aire desecante de escala comercial. La temperatura en la tolva primaria del secador (tiempo de permanencia de los gránulos de 5,5 horas) era de 175°C y la temperatura en la tolva secundaria del secador (tiempo de permanencia de 2 horas) era de 185°C. Los gránulos tenían un grado de cristalinidad de aproximadamente el 47% en peso medido por DSC. La viscosidad intrínseca de los gránulos secados era de 0,803 dL/g. La diferencia de viscosidad intrínseca entre el centro y la superficie (el gradiente de viscosidad intrínseca del gránulo) se midió de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente y los resultados se dan en la Tabla 1.

Tabla 1: Gradiente de viscosidad intrínseca para los gránulos del Ejemplo comparativo 1

Corte	Fracción de peso acumulativo disuelta	$\langle M \rangle_w$	viscosidad intrínseca calculada de $\langle M \rangle_w$
1 (superficie)	0,090	71794	0,976
2	0,168	62511	0,881
3	0,245	58167	0,836
Corte	Fracción de peso acumulativo disuelta	$\langle M \rangle_w$	viscosidad intrínseca calculada de $\langle M \rangle_w$
4	0,318	55094	0,803
5	0,394	52909	0,780
6	0,475	50790	0,757
7	0,522	50210	0,750
8	0,575	49440	0,742
9	0,620	48601	0,733
10	0,683	47826	0,725
11	0,719	47403	0,720
12	0,820	46720	0,712
13	0,847	46314	0,708
14 (centro)	1,000	44861	0,692

Los resultados muestran que la viscosidad intrínseca del corte de la superficie (Corte 1, 9,0% más externo en peso de los gránulos) era de 0,976 y que la viscosidad intrínseca del corte del centro (Corte 14, 15,3% central en peso de los gránulos) era de 0,692 aproximadamente. Esto corresponde a una diferencia de viscosidad intrínseca de 0,284 entre la superficie y el centro de los gránulos.

Los gránulos secados se procesaron por fusión formando preformas usando una máquina de moldeo por inyección de escala comercial para fabricar las preformas. La temperatura de las zonas del barril de la extrusora de la máquina de moldeo oscilaba entre 275°C y 295°C. La viscosidad intrínseca de las preformas era de 0,759 dL/g. El procesamiento por fusión hizo que la viscosidad intrínseca se redujese en 0,044 dL/g.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la presente invención)

Los gránulos de poliéster que tienen una composición química similar a los gránulos del Ejemplo 1 tenían una viscosidad intrínseca de 0,831 dL/g (viscosidad de la solución) después de secarse bajo las mismas condiciones que se describen en el Ejemplo 1. Los gránulos tenían un grado de cristalinidad del 36,5% en peso aproximadamente medido por DSC y no estaban en estado sólido. El gradiente de viscosidad intrínseca entre el centro y la superficie se midió de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente. La Tabla 2 expone los resultados de las mediciones.

Tabla 2: Gradiente de viscosidad intrínseca para los gránulos del Ejemplo 2

Corte	Fracción de peso acumulativo disuelta	$\langle M \rangle_w$	viscosidad intrínseca calculada de $\langle M \rangle_w$
1 (superficie)	0,102	57351	0,827
2	0,300	57576	0,829
3	0,444	58347	0,838
4	0,595	57871	0,832
5	0,691	58300	0,837
6	0,791	57608	0,830
7	0,850	59243	0,847
8	0,901	59208	0,847
9	0,936	58596	0,840
10	0,970	59493	0,849
11 (centro)	1,000	59128	0,846

Los resultados muestran que la viscosidad intrínseca del corte de la superficie (Corte 1, 10,2% más externo en peso de los gránulos) era de 0,827 y que la viscosidad intrínseca de los cortes del centro (Cortes 8-11, 15,0% central en peso de los gránulos) era de 0,847 aproximadamente. Esto corresponde a una diferencia de viscosidad intrínseca de 0,020 entre la superficie y el centro de los gránulos.

Los gránulos secados se procesaron por fusión formando preformas usando las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1. La viscosidad intrínseca de las preformas era de 0,812 dL/g. El procesamiento por fusión

hizo que la viscosidad intrínseca se redujese en 0,019 dL/g, menos del 50% de la reducción de viscosidad intrínseca experimentada por los gránulos convencionales del Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

- 5 Gránulos polimerizados en estado sólido convencionales comercialmente disponibles en Eastman Chemical Company como Voridian CB12 en estado sólido a una viscosidad intrínseca (antes de secarse) de 0,850 se secaron en un secador pequeño (de 40 libras de capacidad aproximadamente) a 150°C durante 6 horas. Los gránulos tenían un grado de cristalinidad de aproximadamente el 48% en peso medido por DSC. La diferencia de viscosidad intrínseca entre el centro y la superficie (el gradiente de viscosidad intrínseca del gránulos) se midió de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente y los resultados se dan en la Tabla 3

Tabla 3: Gradiente de viscosidad intrínseca para los gránulos del Ejemplo comparativo 3

Corte	Fracción de peso acumulativo disuelta	$\langle M \rangle_w$	viscosidad intrínseca calculada de $\langle M \rangle_w$
1 (superficie)	0,083	80992	1,067
2	0,143	73439	0,992
3	0,212	67237	0,930
4	0,340	61829	0,874
5	0,467	57023	0,823
6	0,608	54777	0,800
7	0,737	51950	0,769
8	0,862	50299	0,751
9	0,904	50609	0,754
10	0,952	49795	0,746
11	0,977	49063	0,738
12 (centro)	1,000	48459	0,731

- 15 Los resultados muestran que la viscosidad intrínseca del corte de la superficie (Corte 1, 8,3% más externo en peso de los gránulos) era de 1,067 y que la viscosidad intrínseca de los cortes del centro (Cortes 9-12, 13,8% central en peso de los gránulos) era de 0,744 aproximadamente. Esto corresponde a una diferencia de viscosidad intrínseca de 0,323 entre la superficie y el centro de los gránulos.
- 20 Los gránulos secados se procesaron por fusión formando preformas usando una máquina de moldeo por inyección de escala de laboratorio. La temperatura del barril de la extrusora de la máquina de moldeo era de 285°C. La viscosidad intrínseca de las preformas era de 0,801 dL/g. El procesamiento por fusión hizo que la viscosidad intrínseca se redujese en 0,049 dL/g.
- 25 Ejemplo 4 (de acuerdo con la presente invención)
- Gránulos de poliéster del mismo lote que los usados en el Ejemplo 2 se secaron y se procesaron por fusión formando preformas usando las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 3. Estos gránulos tenían una viscosidad intrínseca (antes de secarse) de 0,830 y menos diferencia (<0,2 dL/g) entre la viscosidad intrínseca del centro y la superficie del gránulo. La viscosidad intrínseca de las preformas era de 0,810 dL/g. El procesamiento por fusión hizo que la viscosidad intrínseca se redujese en 0,020 dL/g, menos del 50% de la reducción de viscosidad intrínseca experimentada por los gránulos convencionales del Ejemplo 3.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para fabricar un contenedor a partir de un polímero de poliéster, que comprende alimentar partículas de poliéster que tienen un grado de cristalinidad de al menos el 35% y una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dL/g a 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 parte moldeada del polímero de poliéster fundido extruido, que comprende además secar las partículas antes de alimentar las partículas a la zona de extrusión, en el que las partículas no son polimerizadas en estado sólido antes de secarse y en el que las partículas tienen un nivel de acetaldehído de 10 ppm o menos antes de fundirse en la zona de extrusión,
- 10 en el que las partículas de poliéster alimentadas a la zona de extrusión tienen una viscosidad intrínseca en su superficie que es menos de 0,25 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en su centro, siendo la "superficie" el 8 - 12% más externo en masa, mientras que el "centro" es el 8 - 16% más interno en masa de la partícula alrededor del punto central de la partícula, en el que el grado de cristalinidad, viscosidad intrínseca y diferencia en viscosidad intrínseca entre la superficie y el centro se determinan de acuerdo con los procedimientos respectivos como se da a conocer en la descripción, y
- 15 en el que dichas partículas son en la forma de gránulos.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la viscosidad intrínseca en la superficie de las partículas es menos de 0,20 dL/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de las partículas, o en el que la diferencia entre la viscosidad intrínseca de las partículas en su superficie y su centro es de 0,10 dL/g o menos, o en el que la diferencia es de 0,05 dL/g o menos.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que la parte moldeada es una preforma de contenedor.
4. El proceso de la reivindicación 3, que comprende moldear por inyección-soplado la preforma en forma de un contenedor de bebidas.
- 30 5. El proceso de la reivindicación 4, en el que el contenedor tiene un volumen de 3 litros o menos.
6. El proceso de la reivindicación 2, que comprende secar las partículas en una zona de secado a una temperatura de al menos 140°C antes de fundir las partículas en la zona de extrusión.
- 35 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que las partículas de polímero de poliéster comprenden:
- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90% molar de los residuos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y
- 40 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90% molar de los residuos de etilenglicol,
- en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y al 100 por ciento molar de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster, y al menos el 75% del polímero de poliéster es
- 45 polímero virgen.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que las partículas de polímero de poliéster comprenden:
- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 92% molar de los residuos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y
- 50 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 92% molar de los residuos de etilenglicol,
- en base al 100 por ciento molar de los residuos del componente de ácido carboxílico y al 100 por ciento molar de los
- 55 residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.