

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 080**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

B32B 1/02 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2007** **E 07254147 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016** **EP 1918327**

54 Título: **Mezcla de polietilen tereftalato apta para extrusión**

30 Prioridad:

20.10.2006 US 853187 P

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

10.11.2016

73 Titular/es:

**PEPSICO, INC (100.0%)
700 Anderson Hill Road Purchase
New York 10577, US**

72 Inventor/es:

**SEQUEIRA, CLARENCE y
FARHA, SAID**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 589 080 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

Mezcla de polietilen tereftalato apta para extrusión

5 Antecedentes

Las resinas poliméricas, tales como PET, se usan ampliamente en la industria de envasado. PET es una resina de poliéster termoplástica y lineal. La miríada de ventajas de PET incluye tenacidad, transparencia, buenas propiedades de barrera, ligereza, flexibilidad de diseño, resistencia química y buen rendimiento de período de caducidad. Además, PET es respetuoso con el medio ambiente ya que se puede reciclar. Estas características de PET lo convierten en un material popular en la fabricación de recipientes, por ejemplo, botellas para bebidas.

Las botellas para bebidas de PET están formadas comúnmente mediante moldeo por soplado y extrusión (EBM). EBM incluye la extrusión de una resina polimérica en un estado reblandecido a través de una boquilla para formar una preforma. La preforma se coloca en un molde hueco para soplado que tiene una cavidad que corresponde a la forma deseada de la botella. Se inyecta aire para inflar la preforma contra las paredes interiores del molde para soplado. Tras el contacto con las paredes, la preforma se enfría instantáneamente y asume permanentemente la forma de una botella.

Para formar botellas para bebidas, normalmente se usa PET de "calidad para botellas" que tiene una viscosidad inherente (V.I.) de aproximadamente 0,72-0,84 dl/g. El documento US 5.756.578 de Hanes divulga una composición que comprende una mezcla de polietilen tereftalato cristalino (PET) y polietilen tereftalato amorfo (PETG) con monovinilarileno/copolímero de bloques de dieno conjugado, así como también un proceso para preparar la composición y la fabricación de artículos a partir de la composición. El PET de calidad para botellas tiene cadenas poliméricas lineales y no se puede usar en la producción de recipientes grandes tales como botellas con asa debido a su pobre resistencia en estado fundido. La baja resistencia en estado fundido tiene como resultado la incapacidad para formar una preforma. Si no se forma la preforma de forma apropiada, se extrae el mismo por medio de su propio peso, dando como resultado una forma de reloj de arena. La flacidez de la preforma tiene como resultado una distribución de material pobre en las paredes del recipiente resultante y un proceso de moldeo por soplado que no se puede controlar.

Para contrarrestar el problema de la flacidez de la preforma, se puede usar PET de peso molecular elevado que tiene un V.I. de 1,0 dl/g o más. El peso molecular medio de la resina refleja la longitud media de las cadenas poliméricas presentes en la misma. En general, la resistencia en estado fundido aumenta con la longitud de cadena y, de este modo, con el peso molecular. No obstante, V.I. elevado requiere temperaturas de procesado elevadas. Las temperaturas elevadas provocan que la resina se degrade térmicamente dando como resultado más amarilleo en las partes terminadas. La ventana de proceso se estrecha, dificultando la realización de una operación de moldeo por soplado estable durante un período amplio. Además, las longitudes de cadena largas son más susceptibles de cizalladura y degradación térmica. Estas resinas también tienden a ser más caras que la resina de PET de calidad para botellas que comúnmente se usa para producir envases de recipientes para bebidas, aumentando el coste de fabricación.

Una solución alternativa es usar copolímeros de PET ramificado. Un ejemplo es el Copoliéster Eastar™ EB062, fabricado y comercializado por Eastman Chemical Company. EB062 es una versión ramificada de copolímero de CHDM altamente modificado (1,4-ciclohexanodimetanol) que tiene un V.I. de 0,75 dl/g. La ramificación aumenta de manera eficaz la resistencia en estado fundido de la resina. El copolímero usado en esta resina evita la cristalización que produce elevada transparencia, al tiempo que permite el procesado de la resina a temperaturas bajas. Las temperaturas de procesado bajas tienen como resultado una viscosidad en estado fundido más elevada que, a su vez, sirve para mejorar la estabilidad de proceso en el moldeo por soplado y extrusión. Desafortunadamente, los niveles elevados de copolímeros evitan que la velocidad de cristalización alcance tal nivel que tenga como resultado una resina prácticamente amorfa que afecte a la aptitud de reciclado. Las resinas amorfas, añadidas a la corriente de reciclaje de PET, provocan problemas de adhesión, aglomeración y unión durante el proceso de secado. PET amorfo cuando se procesa en estado fundido con PET de calidad para botellas afecta negativamente al rendimiento de la resina reciclada evitando la cristalinidad y la temperatura en estado fundido, al tiempo que aumenta la captación por parte de la boquilla, y reduce las propiedades físicas tales como dureza, propiedades de tracción y flexurales. La gravedad de los efectos no deseados da lugar a una relación directa con el porcentaje del contenido de PET amorfo en el PET reciclado y procesado en estado fundido. Como resultado de ello, los copolímeros de PET, tales como EB062 no se pueden reciclar a concentraciones elevadas en la corriente de reciclaje de PET ya que estas resinas se usan más ampliamente para el moldeo por soplado y extrusión.

A partir de la discusión anterior, resulta deseable proporcionar resinas de mezclas de PET útiles para el moldeo por soplado y extrusión y que se puedan reciclar de forma sencilla.

65 Sumario

La presente invención se refiere a un proceso de moldeo por soplado y extrusión que implica el uso de resinas de

mezcla de poliéster apropiadas. En particular, la mezcla de poliéster comprende un componente de base copolimérico de poliéster de cristalización lenta y un componente de poliéster apto para cristalización, en el que la mezcla de poliéster es capaz de formar artículos sometidos a extrusión que tienen buena transparencia y aptitud de reciclaje. El copoliéster basado en PET puede ser un PET modificado con CHDM ramificado (PETG) o un PET de cristalización lenta modificado con IPA. Se añade una cantidad eficaz de componente de poliéster cristizable al componente de base para conferir a la resina de mezcla polimérica la resistencia suficiente en estado fundido y una velocidad de cristalización más rápida. En un ejemplo, la resistencia en estado fundido de la mezcla polimérica es de al menos aproximadamente 1.500 Pa·s. La mezcla de poliéster debería también tener suficiente cristalinidad para reducir la adhesión y la aglomeración, lo cual convierte a la mezcla de poliéster en conductora para el reciclaje.

Un copolímero de base de poliéster, tal como copoliéster basado en PET se mejora como componente de base. El copoliéster de base de PET, por ejemplo, comprende PET de cristalización lenta ramificado. La base y los componentes de poliéster aptos para cristalización se mezclan y procesan para formar la mezcla de poliéster. Se proporciona una cantidad eficaz del componente de poliéster apto para cristalización de manera que la resina polimérica formada se dota con una resistencia en estado fundido suficiente que la convierte en apropiada para extrusión. La base y los componentes de mezcla se pueden someter a pre-formación de compuestos como etapa por separado, se pueden secar e introducir en el extrusor de una máquina de EBM. La resistencia en estado fundido se puede mejorar, por ejemplo mediante la adición de un prolongador de cadena y/o agente de ramificación en la etapa de pre-formación de compuestos.

En un aspecto, el copoliéster de base y el componente de poliéster apto para cristalización adicional se pueden mezclar de forma inmediata y a medida que salen de un recipiente de polimerización en una ubicación del fabricante. Un enfoque alternativo podría implicar el copoliéster de base y un componente de PET apto para cristalización secándose de manera completa hasta niveles de humedad muy bajos y después mezclándose en estado fundido como componente individual a usar en el moldeo por soplado y extrusión. La viscosidad de la mezcla se puede mejorar por medio de adición de un prolongador de cadena y/o agente de ramificación. Este tipo de aditivo se puede añadir junto con dos componentes de resina al comienzo del proceso de mezcla o durante o después de la etapa final del proceso de mezcla. Alternativamente, el prolongador de cadena se podría añadir en forma de aditivo junto con la mezcla sometida a pre-formación de compuestos en la garganta del extrusor usado en el proceso de extrusión para formar el recipiente moldeado por soplado y extrusión (EBM).

La mezcla formulada como se describe se prestaría por sí misma a la esterificación. Esta característica única de esta mezcla permite la formación de un copolímero de bloques con una longitud crítica de las unidades de bloques cristalinos y componente amorfo. La longitud de la secuencia de bloques alternativa del PET cristalino se optimiza para cumplir los requisitos de aptitud de procesado en las tres operaciones críticas. En el primer ejemplo, la proporción de ingredientes cristalinos y amorfos usados en la formulación de mezcla así como también el tiempo total de procesado en estado fundido y la temperatura tienen como resultado un microgránulo de resina o briqueta con una velocidad y alcance de cristalización apropiados para permitir que el microgránulo inactivado y amorfo experimente extrusión a partir del extrusor para formar una piel cristalina bajo condiciones apropiadas. La piel cristalina formada durante el proceso de cristalización es adecuada para permitir el secado posterior en un dispositivo de secado de desecador convencional. Esto es una ventaja clave que permite que el microgránulo de PET mezclado o la briqueta se seque en condiciones similares a las usadas para la resina cristalina. El alcance del secado posible es muchas veces menor que el posible para las composiciones de PET amorfas aptas para extrusión que se encuentran comercialmente disponibles. Durante la fase siguiente de procesado en estado fundido necesaria para el moldeo por soplado y extrusión de un recipiente a partir de esta formulación de PET única, continúa la transesterificación. El alcance de la transesterificación durante el segundo historial en estado fundido que es una función del tiempo y temperatura de fusión, se permite cierta aleatorización de los bloques cristalinos lo cual tiene como resultado una velocidad de cristalización más limitada. No obstante, la longitud de los bloques cristalinos es suficientemente grande como para que la velocidad de cristalización limitada no permita una cristalinidad apropiada, lo cual tiene como resultado una turbidez en la pared del recipiente o las secciones de estrangulamiento más gruesas. Durante el procesado, la masa fundida sometida a extrusión viaja a través del cabezal de la boquilla, forma la preforma y se inactiva, formando el recipiente soplado, en un tiempo total de menos de un minuto. Por otra parte, las unidades de repetición de bloque cristalino son suficientemente largas como para evitar el secado en los procesos de reciclaje de PET posteriores. Como es bien sabido por parte de los expertos en la materia, los recipientes de PET reciclado se trituran, se lavan y se secan. El proceso de secado, que normalmente se realiza a 160 °C durante unas cuatro horas, permitiría el desarrollo de una cristalinidad apropiada en la escama molida con el fin de evitar la adhesión o la formación de grumos a niveles que superen un 20 % en el PET reciclado. El secado sin adhesión no resulta posible con las calidades actuales de PET amorfo apto para extrusión.

En otro aspecto, un proceso de extrusión que comprende añadir un componente de base copolimérico de poliéster de cristalización lenta, un componente de poliéster apto para cristalización, y un agente prolongador o de ramificación de cadena directamente a un extrusor, ya sea como componentes por separado o como microgránulos sometidos a extrusión con el componente cristalino en la parte exterior. Los componentes se someten a extrusión para formar un artículo sometido a extrusión.

En otro aspecto, se puede preparar un artículo de multicapa sometido a extrusión que tiene buena transparencia y aptitud de reciclado por medio de co-extrusión de capas internas y externas de poliéster apto para cristalización y una capa intermedia que comprende un copolímero de poliéster de cristalización lenta. La capa intermedia puede comprender una mezcla de poliéster sometida a formación de compuestos que comprende un componente de base de copolímero de poliéster de cristalización lenta y un componente de poliéster apto para cristalización.

Estos y otros objetivos, junto con las ventajas y características de la presente invención divulgados en la presente memoria, resultarán evidentes a través de la referencia a la siguiente descripción y los dibujos adjuntos. Además, se comprende que las características de diversas realizaciones descritas en la presente memoria no son mutuamente excluyentes y pueden existir en diversas combinaciones y permutaciones.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos, los caracteres de referencia similares generalmente se refieren a las mismas partes en las vistas diferentes. También, los dibujos no necesariamente están a escala, enfatizándose generalmente la ilustración de los principios de la invención. En la siguiente descripción, se describen diversos ejemplos de la presente invención con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

La Figura 1 a-b muestra vistas en corte transversal de resinas de PET aptas para extrusión de acuerdo con los ejemplos de la invención;

La Figura 2 muestra flujos de proceso de acuerdo con diferentes ejemplos de la invención;

La Figura 3a muestra un flujo de proceso de acuerdo con otro ejemplo de la invención;

La Figura 3b muestra un flujo de proceso de acuerdo con otro ejemplo de la invención.

La Figura 4 exhibe diversas muestras de EB062 tras la experimentación;

La Figura 5 muestra los efectos de la temperatura sobre la viscosidad en estado fundido de EB062;

Las Figuras 6-8 muestran las exploraciones DSC de diversas resinas poliméricas;

Las Figuras 9-10 muestran las viscosidades en estado fundido de diversas resinas de mezcla polimérica en función de la temperatura;

Las Figuras 11-18 muestran las viscosidades en estado fundido de diversas resinas de mezcla polimérica en función de la velocidad de cizalladura a diversas temperaturas;

La Figura 19 muestra una curva maestra de PET a diversas temperaturas;

Las Figuras 20-24 muestran el efecto de la temperatura sobre las diversas muestras de mezcla polimérica;

Las Figuras 25-27 muestran las exploraciones DSC de muestras de resina de mezcla polimérica a partir de los experimentos térmicos;

La Figura 28 muestra las transiciones térmicas iniciales, registradas para secciones de materiales de pared de botellas secadas a vacío (1 Control, 1A, 1B, 1C y 1E), calentadas hasta 10 °C por minuto en un DSC;

La Figura 29 muestra las transiciones térmicas iniciales, registradas para resinas secadas a vacío (EB062, WA 314 y PET-M), calentadas a 10 °C por minuto en un DSC;

La Figura 30 muestra transiciones térmicas iniciales, registradas para las secciones de materiales de pared de botella secados a vacío (2B, 2C y 2D), calentados a 10 °C por minuto en un DSC;

La Figura 31 muestra una cristalización isotérmica de una mezcla de resina amorfa a diversas temperaturas;

La Figura 32 ilustra una muestra de resina amorfa que contiene un 50 % de EB062 calentada desde el estado amorfo a 10 °C en DSC tras diversos tiempos de exposición a 270 °C;

y

La Figura 33 muestra la cristalización isotérmica para un 50 % de la muestra de mezcla EB062 como función de la transesterificación.

Descripción detallada

Las mezclas de poliéster tienen suficiente resistencia en estado fundido para permitir su uso en procesos de extrusión, tal como procesos de moldeo por soplado y extrusión (EBM). La mezcla de poliéster debería tener también suficiente cristalinidad para reducir la adhesión y la aglomeración, lo que convierte la mezcla polimérica en conductora para el reciclaje. Se pueden formar diversos tipos de recipientes con la mezcla de PET usando el proceso de EBM. Por ejemplo, se pueden formar recipientes para alimentos o bebidas de diversos tamaños y formas usando la mezcla de PET, incluyendo recipientes desde unas pocas onzas (1 onza = 28,35 gramos) hasta o más de 5 galones (18,93 litros), así como recipientes de tipo botella con asa. La resina de mezcla de PET apta para extrusión también se puede usar para formar botellas o recipientes pequeños o de tamaño medio, tal como botellas para bebidas.

La Figura 1 a-b muestra estructuras poliméricas de acuerdo con diversos ejemplos de la invención. En referencia a la Figura 1a, se muestra una estructura polimérica 100 que comprende una estructura de mono-capa. La estructura de mono-capa comprende una mezcla polimérica que incluye una base y componentes de mezcla. La mezcla polimérica tiene una resistencia en estado fundido suficiente apropiada para extrusión. La resistencia en estado fundido es análoga como viscosidad de cizalladura cero como se comprende comúnmente en la técnica. Por ejemplo, la resistencia en estado fundido de la mezcla polimérica es de al menos 1.500 Pa·s. En un ejemplo, la resistencia en estado fundido de la mezcla polimérica es de aproximadamente 1.500-20.000 Pa·s. En un ejemplo, la resistencia en estado fundido de la mezcla polimérica es de aproximadamente 2.000-10.000 Pa·s. En un ejemplo, la resistencia en estado fundido de la mezcla polimérica es de aproximadamente 4.000-10.000 Pa·s. El espesor de la estructura polimérica puede ser de aproximadamente, por ejemplo, de 0,25 a 1,27 mm (de 10-50 milésimas de pulgada). Otros espesores pueden resultar útiles, por ejemplo, dependiendo del tamaño del recipiente formado.

La mezcla polimérica, en una realización, comprende además cristalinidad suficiente para facilitar el reciclaje. Por ejemplo, la cristalinidad de la mezcla polimérica debería reducir los problemas de adhesión, aglomeración y/o unión, que pueden ocurrir durante el proceso de secado en la corriente de reciclaje. Normalmente, la cristalinidad de la mezcla polimérica puede ser de aproximadamente un 3 a un 40 % y preferentemente de aproximadamente un 15 a un 30 %. En una realización, el componente de base comprende un copolímero basado en poliéster. El copolímero basado en poliéster puede estar basado en PET. En un ejemplo, el copolímero basado en poliéster comprende copoliéster de PET modificado con CHDM. Preferentemente, el copolímero basado en poliéster comprende una versión ramificada del copoliéster de PET. Un copoliéster de PET ramificado está comercialmente disponible en, por ejemplo, Eastman Chemical Company como Copolyester de calidad Eastar™ EB062. EB062 tiene un V.I. de aproximadamente 0,75 dl/g y es esencialmente un material de copoliéster amorfo, con una cristalinidad de menos de un 15 % incluso durante períodos largos bajo calentamiento isotérmico. También se pueden usar otros tipos de copoliésteres ramificado con cristalinidad limitada.

El componente de poliéster cristalizable, en una realización, comprende PET de calidad para botellas. Generalmente, el PET de calidad para botellas se refiere a PET con baja modificación copolimérica, que tiene como resultado una resina semi-cristalina de cristalización rápida. El PET de calidad para botellas, por ejemplo, tiene un V.I. de aproximadamente 0,72-0,86 dl/g y se usa comúnmente en la formación de botellas para bebidas de tamaño pequeño y mediano mediante moldeo por soplado y estirado por inyección (ISBM). Diversos tipos de PET de calidad para botellas se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, PET de Eastapak 9921 o WA314 de Eastman Chemical Company, Invista's 1101 o M&G's 8006.

En un ejemplo alternativo, el componente de poliéster copolimerizable comprende un polímero basado en poliéster con elevado peso molecular. El polímero basado en poliéster comprende una resina de PET lineal de elevado peso molecular (PM). El PET lineal de elevado PM, en un ejemplo, tiene un V.I. de aproximadamente 1,25 dl/g. Diversos tipos de PET de PM elevado se pueden usar, por ejemplo, DB1 de M&G (Italia). Alternativamente, el componente de mezcla comprende una resina de PET de cristalización rápida modificada, en un ejemplo, y se modifica mezclando PET de calidad para botellas con PET ramificado de alto PM. El PET modificado, por ejemplo, comprende aproximadamente un 60 % en peso del PET ramificado de PM elevado y, por consiguiente, aproximadamente un 40 % en peso de PET de calidad para botellas. Otros porcentajes de PET lineal de PM elevado y de calidad para botellas también son agentes de ramificación o prolongadores de cadena útiles.

En otro ejemplo, el componente de poliéster apto para cristalización comprende un polímero de base de poliéster modificado. El polímero de base de poliéster modificado comprende PET modificado. En un ejemplo, el PET está modificado con agentes de ramificación y/o prolongadores de cadena. La modificación de PET lineal de PM elevado o una combinación de PET y PET lineal de PM elevado con prolongadores y/o agentes de reticulación también resulta útil. Los prolongadores de cadena y los agentes de ramificación son compuestos de peso molecular bajo que comprenden dos (en el caso de los prolongadores de cadena) o más (en el caso del agente de ramificación) grupos funcionales reactivos. Los grupos funcionales reactivos pueden reaccionar con grupos terminales o grupos funcionales en el PET para ampliar la longitud de las cadenas poliméricas, creando ramificación ligera, y/o formando una red tridimensional con la matriz polimérica. Esto aumenta ventajosamente el peso molecular medio del PET y mejora su resistencia en estado fundido.

Diversos compuestos son útiles como agentes de reticulación o prolongadores de cadena. El grado de expansión de cadena o reticulación logrado depende de la estructura y funcionalidades de los compuestos usados. Por ejemplo, se pueden usar los compuestos que contienen grupos di- o multi funcionales epoxi (por ejemplo, glicidilo) o funcionales anhídrido. Estos grupos funcionales pueden reaccionar con los grupos hidroxilo o carboxilo en PET para expandir la longitud de cadena y/o crear ramificación o reticulación en la resina. Los ejemplos de compuestos útiles incluyen anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico (PMDA), ácido trimelítico y sus derivados de haloformilo. Los agentes de ramificación de cadena como pentaeritritol o trimetilolpropano también se pueden usar (véase la patente de Estados Unidos 4.219.52). Los prolongadores de cadena comerciales tales como CESA-Extend de Clariant también se pueden usar.

En un ejemplo, se añade aproximadamente un 0,1-5 % en peso de los ingredientes activos de los prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación del peso total del PET. Preferentemente, se añade aproximadamente un 0,1-0,6 % en peso de los prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación. La cantidad total de prolongadores y/o agentes de reticulación añadidos, por ejemplo, puede variar dependiendo del(de los) tipo(s) y peso molecular de los componentes de PET. En un ejemplo, los prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación se añaden antes de que el PET penetre en el extrusor para la formación de una preforma.

En otro ejemplo, la resina de PET de calidad para botellas se modifica en la etapa 222 por medio de irradiación de la preforma a medida que sale por el cabezal de la boquilla extrusora. La ramificación de las cadenas de PET se puede llevar a cabo *in situ* usando agentes de iniciación por haz de electrones sometidos a formación de compuestos para dar lugar a masas fundidas y activando los iniciadores como preforma en estado fundido a medida que sale por el cabezal de la boquilla extrusora. Esto se puede lograr, por ejemplo, por medio de exposición de la preforma fundida con radiación de haz de electrones tan pronto como la masa fundida sale por el cabezal de la boquilla. La irradiación tiene como resultado la formación de un radical activo que puede reaccionar con grupos funcionales en la mezcla polimérica, dando como resultado ramificación y, por consiguiente, una resistencia en estado fundido elevada.

La base y los componentes de mezcla forman fases principales y secundarias en la mezcla polimérica. La mezcla polimérica comprende una cantidad eficaz de componente de mezcla (fase secundaria) añadida al copoliéster (fase principal). En un ejemplo, se añade aproximadamente un 0,5-45 % en peso de componente de mezcla (fase secundaria) del peso total de la mezcla polimérica. En otro ejemplo, se añade un 15-30 % en peso del componente de mezcla (fase secundaria) del peso total de la mezcla polimérica. La mezcla polimérica también se pueden dotar de otras cantidades eficaces del componente de mezcla. Por ejemplo, la cantidad del componente de mezcla se puede ajustar para lograr la resistencia en estado fundido deseada con la cristalinidad deseada.

En referencia a la Figura 1 b, se muestra una estructura polimérica de multi-capa 100 de acuerdo con un ejemplo de la invención. La estructura polimérica de multi-capa comprende una primera capa 120, una segunda capa 140, y una capa intermedia 160 intercalada entre la primera y la segunda capa. La primera y segundas capas se pueden formar a partir de los mismos materiales o materiales diferentes. Los materiales apropiados para las capas primera y/o segunda pueden incluir, por ejemplo, polímeros o copolímeros basados en poliéster tales como PET de calidad para botellas, PET de elevado V.I., PETG ramificado o una de sus combinaciones. También se pueden usar otros materiales que tengan resistencia en estado fundido suficiente para el moldeo por soplado y extrusión. Por ejemplo, se pueden usar calidades de M&G (Gruppo Mossi & Ghisolfi, Italia) DB1 o DB2 u otros tipos de copoliésteres ramificados. Las capas también pueden incluir material re triturado. Una de las capas primera y segunda sirve como pared de recipiente interno mientras que la otra sirve como pared de recipiente externo.

La capa intermedia 160 comprende una mezcla polimérica. La mezcla polimérica comprende un copolímero basado en poliéster tal como un copoliéster basado en PET y además comprende un componente de mezcla. El copolímero basado en el poliéster comprende PETG y preferentemente PETG ramificado, tal como Eastar™ EB062. También se pueden usar otros tipos de copoliésteres ramificados. El componente de mezcla puede incluir, por ejemplo, componentes de mezcla descritos en la Figura 1a. Dichos componentes de mezcla incluyen un polímero basado en poliéster tal como PET de calidad para botellas, copolímero basado en poliéster de PM elevado tal como PET, una combinación de PET de calidad para botellas y lineal de PM elevado o un polímero basado en poliéster modificado tal como PET modificado que tiene prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación.

La resina de mezcla polimérica de acuerdo con la invención comprende un contenido polimérico bajo y una cristalinidad más elevada que Eastar™ EB062. En tal caso, la corriente de reciclaje polimérica puede comprender un porcentaje elevado de la resina de mezcla polimérica sin afectar al rendimiento de la resina reivindicada.

En otro ejemplo, la primera y segunda capas comprenden PET de calidad para botellas que intercala la capa intermedia de mezcla polimérica. Alternativamente, la estructura de multi-capa 100 incluye una capa intermedia 160 que comprende material re triturado. Una de las capas externas (por ejemplo, 120) comprende una mezcla polimérica tal como la descrita en la Figura 1a. La otra de las capas externas (por ejemplo, 140) comprende, por ejemplo, PET de calidad para botellas.

La Figura 2 muestra procesos 200 para formación de un recipiente que comprende una resina de PET apta para extrusión de acuerdo con diferentes realizaciones de la invención. En la etapa 210, se proporciona resina de PET.

La resina de PET, en un ejemplo, comprende una resina de PET de calidad para botellas que tiene un V.I. de aproximadamente 0,8-0,84 dl/g. Las resinas de PET comercialmente disponibles, por ejemplo, Invista 1101, o Eastman 9921, se pueden usar. Alternativamente, la resina de PET de calidad para botellas se puede sintetizar haciendo reaccionar ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) en una reacción de policondensación junto con agentes de ramificación y modificadores para controlar la velocidad de cristalización del copolímero de PET de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica. El peso molecular se puede seleccionar por medio del control de la duración de la etapa de polimerización en estado sólido. La resina de PET de calidad para botellas se puede proporcionar en forma de escamas o microgránulos (colectivamente "microgránulos"). Se podría añadir PET de peso molecular elevado o PET de cristalización lenta (etapa 214) para formar una mezcla de microgránulos. También se podrían añadir prolongadores de cadena o agentes de ramificación (etapa 212) a la mezcla de microgránulos. Cada componente de la mezcla de microgránulos podría secarse de forma individual. Esta mezcla podría introducirse en el extrusor principal para mezclar en estado fundido y producir una preforma como se muestra en la etapa 220.

En la etapa 220, se somete a extrusión la resina de PET de calidad para botellas para formar una preforma. En un ejemplo, se lleva a cabo la co-extrusión para formar una preforma de multi-capas. En un ejemplo, se somete a co-extrusión la resina de PET de calidad para botellas con Eastar™ Copolyester EB062 para formar una preforma que comprende la estructura de multicapa mostrada en la Figura 1b.

Los microgránulos normalmente se secan de forma exhaustiva antes de la alimentación en el extrusor. La humedad, si está presente en los microgránulos, favorece la degradación hidrolítica de las cadenas de PET lineales aptas para cristalización durante la extrusión o el moldeo por soplado, dando como resultado una escisión de la cadena o una disminución drástica de V.I. de la resina. El secado se puede lograr por medio de cualquier dispositivo de secado con desecador convencional. El secado a vacío también se ha comprobado que resulta eficaz para reducir la humedad de las mezclas de microgránulos de resina. Además, también se podría instalar una tolva de dispositivo de secado en la garganta de entrada del extrusor para hacer pasar aire secante caliente a través de los microgránulos, antes de que penetren en el extrusor para garantizar la sequedad máxima. Preferentemente, los niveles de humedad son menores de aproximadamente 100 ppm. Más específicamente, los niveles de humedad pueden ser menores que aproximadamente 50 ppm.

Se pueden usar alimentadores volumétricos y gravimétricos para controlar las cantidades respectivas de PET de calidad de cristalización rápida y microgránulos copoliméricos de PET de cristalización lenta alimentados al extrusor. Tras la entrada en el extrusor, los microgránulos se calientan hasta una temperatura por encima del punto de fusión de PET para reblandecer la resina. En un ejemplo, los microgránulos se calientan por encima de 220 °C. La resina reblandecida se somete a extrusión a través de un cabezal de boquilla para formar un tubo hueco. En el caso de co-extrusión, se someten a extrusión capas múltiples de resina de manera concurrente a través de un cabezal de boquilla que comprende una pluralidad de boquillas anulares y concéntricas para formar un tubo de multi-capas. Normalmente, el tubo se somete a extrusión en sentido descendente hacia las dos mitades de un molde abierto. Cuando el tubo alcanza la longitud apropiada, el molde se cierra, atrapando y manteniendo el extremo del cuello del tubo abierto y estrangulando el extremo inferior cerrado. De este modo, se forma la preforma.

Las etapas 212, 214 y 222 muestran modos alternativos de modificación de PET de calidad para botellas para producir PET modificado de la Figura 1a, de acuerdo con diferentes ejemplos de la invención.

En un ejemplo, en la etapa 212, se añaden prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación a la resina de PET de calidad para botellas. Estos compuestos favorecen la expansión de cadena, las reacciones suaves de reticulación o ramificación en la resina, aumentando el peso molecular medio y, por consiguiente, la resistencia en estado fundido de la resina. También se pueden usar los prolongadores de cadena comerciales y/o los agentes de reticulación que incluyen, por ejemplo, PMDA, anhídrido trimelítico de Degussa Corporation, o CESA-Extend de Clariant. Estos compuestos se encuentran disponibles en forma de microgránulos. En un ejemplo, los compuestos se añaden a la garganta del extrusor. Se pueden usar alimentadores gravimétricos o volumétricos para controlar la cantidad añadida. En un ejemplo, se añade aproximadamente un 0,1-5 % en peso de los prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación.

En otro ejemplo, en la etapa 214, se mezcla la resina de PET de calidad para botellas con una resina de PET lineal de peso molecular elevado antes de entrar en el extrusor. La resina de PET ramificada o de peso molecular elevado, en un ejemplo, tiene un V.I. de aproximadamente 1,0 dl/g. Por ejemplo, se pueden usar DB1 o DB2 de M&G. Alternativamente, se podría añadir un copolímero de PET de cristalización lenta en la etapa 214.

Son posibles las variaciones de los procesos anteriormente descritos para producir PET modificado. Por ejemplo, el PET de calidad para botellas se puede modificar por medio de prolongadores de cadena y/o agentes de reticulación y por medio de mezcla con PET de PM elevado. Alternativamente, el PET de calidad para botellas se puede mezclar con PET de PM elevado y además someter a radiación para favorecer la ramificación y la reticulación de las cadenas poliméricas en la mezcla.

En la etapa 230, la preforma se moldea por soplado para formar el recipiente. En este caso, la preforma, en un estado reblandecido, se coloca en un molde por soplado que tiene una cavidad que corresponde a la forma deseada

de la botella. Se inyecta aire u otro gas comprimido para inflar la preforma contra las paredes interiores del molde por soplado. Tras el contacto con las paredes, la preforma se enfría de forma instantánea y asume permanentemente la forma de una botella. En un ejemplo, PET apto para extrusión con una temperatura de fusión de aproximadamente 240 °C se puede someter a soplado para dar lugar a una preforma que usa menos de 45 psi (0,31 MPa) de aire soplado.

La Figura 3 muestra un proceso 300 para formar un recipiente que comprende la resina de PET apta para extrusión de acuerdo con otro ejemplo de la invención. En la etapa 310, se proporciona una resina copolimérica de PET de cristalización lenta. La resina copolimérica de PET puede comprender Eastar™ Copolyester EB062 de Eastman Chemical Company. En la etapa 320, se proporciona una calidad de PET de cristalización rápida. En una realización, el PET de calidad para botellas que tiene un V.I. de aproximadamente 0,76-0,84 dl/g se podría añadir en la etapa 320. Los ejemplos son Invista 1101 o 9921 de Eastman Chemical. Alternativamente, se puede sintetizar el PET de calidad para botellas por medio del método descrito con carácter previo. El PET de calidad para botellas se proporciona en forma de, por ejemplo, escamas o microgránulos.

En la etapa 330, el copolímero de PET y el PET de calidad para botellas se alimentan a un extrusor. En un ejemplo, los polímeros se mezclan en el extrusor. Las resinas se calientan hasta una temperatura por encima de las temperaturas de fusión en el extrusor y se mezclan mediante la acción del husillo de extrusor. En un ejemplo, las resinas se calientan hasta una temperatura por encima de 245 °C. Alternativamente, la mezcla se puede llevar a cabo en un mezclador por separado o mezclador antes de que la mezcla de PET se alimente al extrusor. En un ejemplo, la mezcla comprende aproximadamente un 85 % en peso de EB062 y, por consiguiente, aproximadamente un 15 % en peso de PET de calidad para botellas de cristalización rápida.

La mezcla se somete a extrusión para formar una preforma. La preforma, en un ejemplo, comprende una estructura de mono-capa como se muestra en la Figura 1a. El proceso de extrusión para formar una preforma es similar al descrito en conexión con la Figura 2. En este caso, no obstante, el cabezal de la boquilla extrusora comprende una boquilla anular individual para formar una preforma de mono-capa. Finalmente, en la etapa 340, la preforma se somete a moldeo por soplado para formar un recipiente, como se describe en conexión con la Figura 2.

En un ejemplo alternativo, se pueden usar microgránulos de bi-componente para formar la resina de mezcla polimérica apta para extrusión. Los microgránulos de bi-componente se pueden usar para formar una resina de mezcla de PET apta para extrusión. Los microgránulos de bi-componente incluyen un núcleo que comprende un primer componente de la mezcla polimérica y una cubierta externa que comprende un segundo componente de la mezcla polimérica que cubre el núcleo. La cubierta podría servir como barrera para la protección del núcleo frente a la exposición a condiciones o elementos indeseables. En un ejemplo, el núcleo comprende un copolímero basado en poliéster y la cubierta comprende el componente de mezcla de la mezcla polimérica. En un ejemplo, el núcleo comprende copoliéster de PETG ramificado tal como EB062 mientras que la cubierta comprende PET o PET modificado. Los micro-gránulos de bi-componente comprenden PET o PET modificado. Los microgránulos de bi-componente facilitan el procesado de mezclas poliméricas con un componente de materia prima individual, que ventajosamente elimina los problemas asociados al secado de materiales que van de parcialmente cristalinos a amorfos.

Para formar microgránulos de bi-componente, se pueden usar dos extrusores o un sistema colector apropiados que alimente una boquilla concéntrica. Por ejemplo, se puede introducir la resina amorfa EB062 en el medio para formar el núcleo y se puede introducir el PET en el anillo externo que forma la cubierta que cubre el núcleo. Los porcentajes en peso exactos podrían adaptarse según se desee, por ejemplo, para producir una composición de mezcla de PET parcialmente cristalina que reduzca o elimine la formación de grumos en la corriente de reciclaje y minimice otros problemas anteriormente descritos. Alternativamente, los microgránulos de bi-componente se pueden formar por medio de adición de PET apto para cristalización de baja viscosidad o una poliamida a la resina EB062 amorfa. Durante la extrusión de la mezcla de PET fundida, las especies aptas para cristalización de baja viscosidad difunden hasta la superficie para producir una piel apta para cristalización que cubre el núcleo amorfo. Esto permitiría un secado mejor del microgránulo de material bi-compuesto.

El copoliéster de base y el componente de PET apto para cristalización se podrían secar de forma completa hasta niveles de humedad muy bajos y posteriormente se pueden mezclar en estado fundido como componente individual en un extrusor de husillo individual o doble. La viscosidad de la mezcla se podría mejorar por medio de la adición de un prolongador de cadena o agente de reticulación. Este tipo de aditivo puede añadirse junto con los dos componentes de resina al comienzo del proceso de mezcla o durante una etapa final o última del proceso de mezcla a través de puertos de corriente inferior en el extrusor.

La mezcla formulada como se ha descrito se presta por sí misma a transesterificación. Esta característica única de esta mezcla permite la formación de copolímero en forma de bloques con una longitud crítica de las unidades de bloques cristalinos y el componente amorfo. La longitud de las secuencias de bloques alternativos del PET cristalino se optimiza para cumplir los requisitos de aptitud de procesado en tres operaciones críticas. En el primer ejemplo, la proporción de ingredientes cristalinos y amorfos usados en la formulación de mezcla así como el tiempo y la temperatura de proceso total en estado fundido tienen como resultado un microgránulo de resina o briqueta con una

5 velocidad y alcance de cristalización apropiados para permitir que el microgránulo inactivado amorfo que se somete a extrusión a partir del extrusor forme una piel cristalina en condiciones apropiadas. La piel cristalina formada durante el proceso de cristalización es adecuada para permitir el secado posterior en un dispositivo de secado con desecador convencional. Esto es una ventaja clave que permite que el microgránulo o briqueta de PET mezclado se seque en condiciones similares a las usadas para una resina cristalina. El alcance del secado posible es muchas veces menor que el posible para las composiciones de PET amorfas aptas para extrusión que se encuentran comercialmente disponibles.

10 Una ventaja adicional de dicha mezcla sometida pre-formación de compuestos cristalizables resulta evidente durante la fase siguiente o el procesado en estado fundido necesarios para someter un recipiente a moldeo por soplado y extrusión. Las resinas amorfas son susceptibles de unión en la garganta del extrusor EBM. Una formulación mezclada parcialmente cristalina ofrece la ventaja única de permitir temperaturas elevadas de zona de entrada al tiempo que reduce en gran medida la oportunidad de unión o formación de grumos en la garganta del extrusor facilitando un proceso más estable y fiable. Esta es una ventaja clave que se apreciará por parte de los expertos en la materia.

15 El alcance de la transesterificación durante el segundo historial en estado fundido que es una función del tiempo y la temperatura de fusión, permite la aleatorización adicional de bloques cristalinos lo que tiene como resultado una velocidad de cristalización más limitada. No obstante, la longitud de los bloques cristalinos es suficientemente larga para que la velocidad de cristalización limitada no permita que la cristalinidad apropiada tenga como resultado una turbidez en la pared del recipiente o en las secciones de estrangulamiento más gruesas. Durante el proceso, la masa fundida sometida a extrusión viaja a través del cabezal de la boquilla, forma la preforma y experimenta inactivación formando el recipiente soplado, durante un tiempo total de menos de un minuto.

20 Otra ventaja clave es que las unidades de repetición del bloque cristalino tras el segundo historial en estado fundido sean suficientemente largas para evitar el secado en los procesos posteriores de reciclaje de PET. Para los expertos en la materia, los recipientes de PET se lavan triturados y se secan. El proceso de secado, que normalmente se lleva a cabo a 160 °C durante cuatro horas, permite el desarrollo de una cristalinidad apropiada en la escama triturada para evitar la adhesión o la formación de grumos en niveles que superen un 20 % en el PET reciclado. El secado sin adhesión no es posible con las actuales calidades de PET amorfo apto para extrusión.

25 La mezcla de PET resulta particularmente útil en las máquinas de alto rendimiento tales como sistemas de moldeo por soplado con ruedas rotatorias ("sistemas de extrusión por ruedas"). Los sistemas de ruedas se usan normalmente con resinas de HDPE & PP de índice de fusión fraccionario a bajo. Estas resinas tienen una viscosidad menor que los copolímeros de PET tal como EB062. En tal caso, las modificaciones a realizar para los sistemas de ruedas convencionales son compatibles con EB062. Estas modificaciones incluyen, por ejemplo, proporcionar extrusores grandes, y rediseñar los colectores de fusión y los cabezales de boquilla extrusora para abastecer a una resina de viscosidad elevada. Por medio de mezcla de EB062 con PET de calidad para botellas, de acuerdo con un ejemplo de la invención, se reduce la viscosidad de EB062. La mezcla de PET se puede usar en sistemas de ruedas sin necesidad de modificaciones grandes y costosas en las máquinas. Además, no se requiere la dedicación de la máquina ya que los sistemas convencionales ahora se pueden usar con la mezcla de PET.

Ejemplo 1

45 Este ejemplo ilustra la preparación y análisis de resinas de mezcla de PET. El ejemplo examina la dificultad de secado del poliéster amorfo, la introducción de cristalinidad por medio de formación de compuestos del poliéster amorfo con PET lineal apto para cristalización y el efecto sobre la viscosidad de las mezclas en función de la temperatura.

50 Materiales

Se mezcló en estado fundido PET Eastman EB062 de calidad para extrusión con PET Eastman 9921 en proporciones que se muestran en la Tabla 1

Tabla 1. Composiciones de mezcla preparadas

n.º Composición	EB062	9921
1	100	0
2	99,5	0,5
3	98	2
4	90	10
5	70	30
6	50	50
7	30	70
8	0	100

Análisis de humedad

5 Se usó un analizador de humedad de sólidos DuPont (26-321A) para controlar los niveles de humedad presente en las muestras tras exposición a diversas condiciones de secado. Las muestras de microgránulos de aproximadamente un gramo se calentaron durante al menos una hora a 140 °C o hasta obtener condiciones de equilibrio. Se calcularon los resultados en ppm o microgramos de agua desprendida por gramo de resina de poliéster.

Propiedades térmicas

10 Se usó un Perkin-Elmer DSC-7 para controlar las propiedades térmicas de todas las muestras de resina y mezclas a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C por minuto. Se utilizó una purga de nitrógeno para evitar la degradación por oxidación.

Análisis de viscosidad

15 Se usó un Analizador Dinámico de Rheometrics, RDA III, para evaluar las viscosidades de las resinas. El instrumento usa placas paralelas que oscilan a una tensión de un 15 % con una distancia de separación de 1 mm y atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de ensayo incluyen temperaturas de 260, 270 y 280 °C y una desviación de frecuencia logarítmica de 1-500 rad/s. La viscosidad presentada es la viscosidad del complejo en unidades de Pascal-segundo. Se secaron las muestras de resina de poliéster antes del ensayo a 115 °C (medido en la resina actual), a vacío, durante al menos 16 horas.

Extrusión

25 Se sometieron a extrusión las mezclas y controles usando un extrusor de 0,75 pulgadas (1,9 cm) de Haake Plasticoder equipado con un boquilla de hebras y un baño de agua para el enfriamiento de la fracción sometida a extrusión. Se mantuvieron las temperaturas a 270 °C en todas las zonas de temperatura a menos que se especificara lo contrario, y se ajustó la velocidad del husillo en 50 rpm. Con una velocidad de husillo de 50 rpm, el tiempo de retención del polímero en el extrusor es de 1,6 a 2,2 minutos, tal y como se determina midiendo el tiempo de un trazador visual a través del sistema de extrusión. La tolva, en la cual se coloca la resina seca, se protegió con una atmósfera de gas de nitrógeno con el fin de mantener la resina seca y evitar la degradación oxidativa de la fracción sometida a extrusión. Se tomaron lecturas de momento del extrusor durante la extrusión.

Resultados y discusión:

35 Se prepararon mezclas y materiales caracterizados de acuerdo con las condiciones experimentales previamente descritas. Las descripciones completas de estas evaluaciones se proporcionan bajo las lecturas apropiadas.

Secado preliminar e investigaciones de procesado

40 Durante las evaluaciones iniciales de la resina EB062 sustancialmente amorfa, se llevaron a cabo un número de estudios de secado y extrusión. Estos experimentos fueron necesarios con el fin de establecer las condiciones bajo las cuales el material se podría secar y someter a extrusión sin adhesión y degradación inapropiadas. La Tabla 2 proporciona una visión de estas evaluaciones.

45 Se registraron los cambios de viscosidad en estado fundido con el fin de establecer los efectos de los contenidos de humedad, condiciones de secado antes de la extrusión y condiciones de extrusión. Se comprobó que el secado al aire durante 24 horas a 160 °C tuvo como resultado una degradación significativa de la resina EB062. La extrusión de esta resina a 270 °C provocó degradación adicional. La Figura 4 muestra una fotografía que incluye las resinas secadas a 160 °C antes y después de la extrusión. Es significativamente más marronácea que otras resinas, con menos historiales de secado intenso.

50 Los resultados que se presentan en la Tabla 2 también indican que la exposición de EB062 a una temperatura de procesado mayor tiene como resultado una menor viscosidad en estado fundido a la temperatura de medición de 280 °C. Estos cambios se representan gráficamente en la Figura 5.

Experimentos de mezcla

60 Como resultado de los experimentos preliminares de secado y extrusión, se establecieron unas condiciones uniformes de secado y mezclado para la preparación de los materiales posteriores. Las resinas se secaron a vacío a 90 °C durante al menos 16 horas. El procesado de estos materiales secados, en cada composición listada en la Tabla 1 se llevó a cabo posteriormente a 270 °C bajo una purga de nitrógeno. Los niveles de humedad antes del procesado se mantuvieron cerca de 100 ppm o menos. El momento del extrusor para EB062 no mezclada fue de aproximadamente 2.250 libras-pulgada (393.750 N/m), mientras que para el PET puro fue de aproximadamente 3.100 libras-pulgada (542.500 N/m). Los valores para todas las mezclas varían entre 2.400-2.600 libras-pulgada

(420.000-455.000 N/m).

Evaluaciones térmicas

5 Se secaron a vacío resinas vírgenes, resinas de control no mezcladas sometidas a extrusión, y mezclas preparadas, durante la noche a 160 °C, con el fin de determinar las respuestas relativas de cristalización a esta condición de temperatura. Después, se calentaron las muestras a 10 °C por minuto en DSC con el fin de registrar las endotermas de fusión que son el resultado de la exposición térmica. La Figura 6 proporciona una visión normalizada de diez exploraciones de DSC, que proporcionan temperaturas de endoterma pico y calores de fusión para todos los materiales en las composiciones indicadas. Se puede apreciar que un 100 % de PET procesado exhibe un pico de temperatura bajo a aproximadamente 162 °C (lo que es el resultado de la temperatura de secado) y un pico de temperatura más elevado a aproximadamente 245 °C. A medida que disminuye la concentración del componente de PET en cada mezcla, disminuye el tamaño de la endoterma de temperatura elevada, sin embargo, no se observan cambios en las temperaturas pico. En el caso de EB062, se observa un pico de temperatura baja pequeño de 190-195 °C, así como el pico alrededor de 162-168. Estos picos tampoco muestran cambios de temperatura significativos como resultado de la composición de mezcla. La muestra de PET virgen exhibe una endoterma de fusión grande. Este pico es el resultado del historial de polimerización en estado sólido de la resina, que tuvo lugar a temperaturas mucho más elevadas de 160 °C. Esta muestra se cristaliza mucho más que el PET procesado o cualquiera de las mezclas. Las temperaturas de transición vítrea son similares para todos los materiales. Estos resultados térmicos muestran que no se puede apreciar desplazamiento significativo de las temperaturas de transición de las mezclas e indican que cada uno de los componentes de la mezcla continua actuando de manera independiente tras el procesado a las condiciones de extrusión de 270 °C.

También se registró el comportamiento térmico para las muestras recalentadas a partir del estado amorfo inactivado. Se comprobó este comportamiento en las exploraciones de DSC normalizadas de la Figura 7. Como se puede apreciar, PET virgen amorfo tiene menos tendencia a cristalizar que los materiales procesados, probablemente porque se degrada menos mediante el historial de extrusión. La mezcla de un 70 % de PET muestra cierto comportamiento de cristalización y fusión, al tiempo que la mezcla que contiene un 50 % de PET muestra únicamente una endoterma de fusión muy ligera a 230 °C. No se aprecia comportamiento de cristalización o fusión para ninguna de las muestras que contienen menos de un 50 % de PET. Las temperaturas de transición vítrea muestran disminuciones muy ligeras a medida que aumentan los niveles de PET.

Los resultados obtenidos para las muestras enfriadas desde el estado fundido se muestran en la Figura 8 normalizada. Como puede apreciarse, únicamente el 100 % de PET muestra alguna cantidad significativa de cristalización al tiempo que se enfría a 10 °C por minuto

Evaluaciones reológicas:

Se llevaron a cabo evaluaciones reológicas a 260, 270 y 280 °C. Se escogieron estas temperaturas de medición con el fin de comparar todas las mezclas en las mismas condiciones. Los resultados térmicos, obtenidos una vez que las muestras se habían mantenido a 160 °C durante la noche, indican que las proporciones del componente de PET de la mayoría de las mezclas están en estado cristalino tras la exposición prolongada a temperaturas normales de secado. De este modo, las temperaturas menores de 260 °C no serían apropiadas para el control de la reología de las muestras que contenían cantidades significativas de PET. Se prepararon las mezclas y el nivel de humedad presente en las resinas tras el secado se midió antes de la extrusión a 270 °C bajo nitrógeno. La Figura 9 muestra las viscosidades en estado fundido de las mezclas medidas a 1 rad/s en relación con la concentración de EB062 en PET. Todas las muestras se secaron a vacío durante la noche a 115 °C para obtener concentraciones de humedad menores de 100 ppm, antes de las evaluaciones reológicas. Los valores se proporcionan a 260, 270 y 280 °C. La Figura 10 proporciona los valores calculados asumiendo relaciones de aditivo entre los dos componentes. Los valores de EB062 procesado y PET 9921 se usaron para estos cálculos. Las Figuras 10-18 muestran todos los datos reológicos medidos representados como funciones de la velocidad de cizalladura para cada material a cada temperatura como se indica.

Velocidad de cizalladura - Superposición de temperaturas

Se usó la técnica de Velocidad de cizalladura - superposición de temperaturas (STS) en la viscosidad frente a los datos de velocidad de cizalladura con el fin de predecir las viscosidades fuera del intervalo de medición. Por ejemplo, la técnica STS se usó de forma satisfactoria para predecir la viscosidad a 210 °C para PET que normalmente estaría en estado sólido a esa temperatura.

La velocidad de cizalladura-superposición de temperaturas afirma que el aumento de temperatura es equivalente al aumento de la velocidad de cizalladura. Para este trabajo, se escoge una temperatura de referencia de 270 °C y se mueven horizontalmente las curvas a 260 °C y 280 °C a lo largo del eje de velocidad de cizalladura hasta que se juntan con los datos a 270 °C. La nueva curva es la curva maestro y se modeliza por medio de la Ecuación Cruzada:

$$\eta^* = \frac{c1}{(1 + (c2 \times X)^{(1-c3)})}$$

La cantidad de cambio de la velocidad de cizalladura, A_T , es proporcional a la temperatura y se modeliza por medio de la ecuación de Arrhenius

5

$$A_T = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

La Figura 19 muestra una curva maestro típica y el modelo matemático usado.

10 Las constantes de la Ecuación Cruzada son $c1$, $c2$ y $c3$. Las energías de activación se indican por medio de Ea y la constante de cambio horizontal viene indicada por AT . Las viscosidades se calcularon para diferentes temperaturas a 300 rad/s y se encontró que las viscosidades disminuyeron a medida que PET aumentaba, en línea con los valores de los datos actuales.

15 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra las evaluaciones técnicas de las botellas de moldeo por soplado y extrusión. Se evaluaron las botellas que contenían diversos niveles de PET de calidad para extrusión (EB062) y PET Eastman 9921 en términos de sus propiedades térmicas así como sus comportamientos bajo temperaturas de horno de 110, 150 y 200 °C (230, 302 y 392 °F).

20

Materiales

Las muestras de botellas contenían un 15, 30, 50 y 75 % de PET. PET Eastman EB062 de calidad para extrusión suministra la composición de resina restante.

25

Exposición al horno

Se prepararon las muestras para el tratamiento de la siguiente manera:

30

1. Se cortaron en trozos pequeños las paredes de las botellas, a partir de muestras que contenían: un 75 %, 50 %, 30 % y 15 % de PET, así como paredes laterales de 2 litros comerciales.
2. Las muestras cortadas se expusieron a las siguientes condiciones en un horno de vacío:

35

- a. 3 h a 110 °C en recipientes de Aluminio.
- b. 3 h a 150 °C en recipientes de Aluminio.
- c. 1,25 h a 200 °C en viales de vidrio.
- d. 4 h a 200 °C en viales de vidrio.

40

3. Se comprobó la adhesión de las muestras tratadas con calor y se examinaron visualmente después de cada etapa.
4. Se fotografiaron las muestras para documentar la adhesión y los cambios de color.

Propiedades térmicas

45

Se usó un Perkin-Elmer DSC-7 para controlar las propiedades térmicas de todas las resinas y las muestras plegadas a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C por minuto. Se utilizó una purga de nitrógeno para evitar la degradación oxidativa.

Resultados y discusión:

50

Exposición al horno

Se cortaron en trozos pequeños paredes de botellas, a partir de muestras que contenían: un 75 %, 50 %, 30 % y 15 % de PET así como una pared lateral de 2 litros comercial, y después se expusieron durante tres horas a 110 °C en recipientes de aluminio. A continuación, se retiraron y examinaron en términos de aspecto y características de adhesión. La muestra que contenía un 15 % de PET permaneció transparente y se adhirió ligeramente. Los materiales que contenían un 30 % de PET fueron ligeramente turbios y se adhirieron de forma ligera. Las muestras que contenían un 50 % de PET se comportaron y se parecieron a las que contenían un 30 % de PET. Las muestras

55

que contenían un 75 % de PET se adhirieron ligeramente menos, se rizaron de forma ligera y fueron ligeramente más turbias que los otros materiales. Estas muestras, de nuevo, se colocaron en recipientes de aluminio y se calentaron después a 150 °C durante tres horas. En cada caso, se adhirieron ligeramente más que lo sucedido en la condición previa de 110 °C. Se fotografiaron estas muestras y la Figura 20 muestra las diferencias de aspecto exhibidas.

Se colocaron las muestras en viales de vidrio y se pusieron en un horno a 200 °C durante 1,25 horas. Tras esta exposición se retiraron de los viales, se separaron y se fotografiaron para proporcionar los aspectos que se exhiben en la Figura 21. Estas muestras permanecieron relativamente blancas en cuanto a aspecto. Las muestras se colocaron después en viales de vidrio de nuevo y se mantuvieron a 200 °C durante cuatro horas adicionales. Como se muestra en las Figuras 22-24, las muestras que contenían niveles menores de PET mostraron colores más marrónceos. La muestra que contenía únicamente un 15 % de PET mostró el mayor cambio de color y pareció que los trozos experimentaron la mayor adhesión. Los trozos de la muestra de PET de pared de lateral de botellas de 2 litros comerciales permanecieron transparentes y no exhibieron características de adhesión durante todas las condiciones de exposición.

Evaluaciones térmicas

Se calentaron las secciones de cada botella a 110 °C por minuto en el DSC con el fin de registrar las transiciones térmicas resultantes de la composición de la muestra y las condiciones de procesado. Se midieron las temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas pico de exoterma de cristalización y calores de cristalización (ΔH), así como también las temperaturas de endoterma pico y los calores de fusión para todos los materiales en las composiciones indicadas en la Figura 25. La Figura 25 proporciona una visión normalizada de las exploraciones de DSC. Si se restan los calores de cristalización de los calores de fusión, se pueden obtener los valores aproximados para la cristalinidad inicial. Los valores obtenidos de esta forma (con 128 J/g tomados como PET 100 % cristalino) no son mayores de un 4 %, si se usa el peso de la muestra completa para obtener ΔH . Si estas muestras fueran un 100 % de PET, serían consideradas como de naturaleza sustancialmente amorfa.

También se registró el comportamiento térmico para las muestras recalentadas a partir del estado amorfo inactivado. Las exploraciones de DSC normalizado de la Figura 26 proporcionan una visión de este comportamiento. Como se puede observar, las muestras con cantidades más bajas de PET tuvieron menor tendencia a cristalizar que los materiales que contenían más PET. La mezcla de un 75 % de PET muestra cierta cristalización y comportamiento de fusión, mientras que la mezcla que contenía un 50 % de PET muestra únicamente una ligera endoterma de fusión a 230 °C. No se aprecia comportamiento de cristalización o fusión para ninguna muestra que contenga menos de un 50 % de PET. Las temperaturas de transición vítrea muestran disminuciones muy ligeras a medida que aumentan los niveles de PET.

Se apreció un comportamiento de cristalización muy escaso o nulo para las muestras enfriadas desde el estado fundido, como se muestra en la Figura 26 normalizada. Como se puede apreciar, ninguna de las muestras exhibe una cantidad significativa de cristalización al tiempo que se enfrían a 10 °C por minuto.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra una composición de monocapa de polietileno tereftalato preparada a partir de una mezcla de un PET de cristalización lenta y rápida con el uso de un prolongador de cadena comercial. Los recipientes se prepararon en una máquina de lanzadera equipada con un husillo de barrera L/D 25:1 de 50 mm. Los recipientes estaban formados por una resina de PET de cristalización lenta, EB062 y 9921. Similarmente, los recipientes también estuvieron formados por un PET WA314 de calidad para agua en lugar de 9921. Los materiales se secaron de forma exhaustiva hasta sequedad. Las resinas de PET cristalizables se mezclaron en peso usando un 15 % & 30 % de PET y < 1 % de prolongador de cadena CESA Extend de Clariant. Se ajustaron las temperaturas de boquilla y extrusor a 500 °F (260 °C). Se usó una herramienta de moldeo por soplado para recipientes con asa de 64 onzas (1,82 kg) para preparar los recipientes de monocapa. Los materiales re-triturados generados se secaron y se reutilizaron a un 40 % mezclados en la capa principal. Los recipientes producidos fueron traslúcidos con buena uniformidad de pared. Se midió la turbidez de la pared lateral de la botella para espesores de pared de 20 milésimas de pulgada (0,51 mm) a < 14 frente al control EB062 con un valor de turbidez de 4,1. Un recipiente similar preparado a partir de propileno clarificado tuvo una turbidez de 18,2. Las placas preparadas a partir del recipiente triturado que median 3 mm de espesor tuvieron un valor de turbidez < 3,5.

Se analizaron los recipientes por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC), como se resume en la Tabla 2 siguiente. Se analizaron las secciones de pared de los recipientes tras el secado durante la noche a 160 °C a vacío. Mientras WA314 por sí mismo en las condiciones descritas presentó un pico de fusión de 243 °C y una entalpía de fusión de 60 J/g, el recipiente de monocapa con re-trituración tuvo un pico de fusión de 242 °C con una entalpía de fusión de 7 J/g. EB062 secado en condiciones similares no mostró características de fusión significativas (Figuras 28 y 29). Esto demuestra la capacidad de la construcción de monocapa para tener la cristalinidad apropiada para cumplir los requisitos de aptitud de reciclado.

Tabla 2

Identificación	% de EB062	% de WA 314
Pared lateral de control 1	100	0
Pared lateral 1A	70	30
Pared lateral 1B	70	30*
Pared lateral 1C	85	15
Pared lateral 1E	66	34
Pared lateral 2B	58	42*
Pared lateral 2C	60	40
Pared lateral 2D	60	40
Resina WA 314	100	0
Resina EB062	0	100
Resina PET - M	0	0
* 40 % de re trituración		

Ejemplo 4

5 Este ejemplo ilustra una composición de multicapa de polietileno tereftalato. Usando el mismo equipamiento que en el Ejemplo 3, se produjeron también recipientes de multicapa. Esto se logró por medio del uso de un cabezal de boquilla de multicapa alimentado con resina procedente de extrusores por separado. Como en el Ejemplo 3, los recipientes se formaron usando 9921 y PET WA314 en experimentos separados. En uno de los experimentos, las capas interna y externa consistieron en PET WA314 de calidad para botellas mientras que se alimentó la capa media con EB062 con < 1 % de prolongador de cadena CESA Extend de Clariant. Las capas interna y externa presentaron una adición de un 30 % de PET mientras que el resto fue EB062. El recipiente de multicapa tuvo una transparencia mejor que el recipiente de monocapa. Se introdujo re-trituración seca en la capa media con EB062. Esto elevó eficazmente el contenido de PET cristalizante hasta un 42 % en la pared del recipiente. La transparencia con re-trituración fue mucho mejor que la de la construcción de monocapa.

También se analizó la pared lateral del recipiente de multicapa tras el primer secado a vacío a 160 °C. La temperatura de fusión del recipiente de multicapa con re-trituración fue de 242 con una entalpía de fusión de 13 J/g (Figura 30). Se llevaron a cabo estudios de aptitud de reciclaje simulando un proceso de reciclaje de PET. Las mezclas que contenían hasta un 30 % de recipientes EBM triturados en PET transparente lavado se pudieron secar a 160 °C durante 4 horas sin formación de grumos en el dispositivo de secado. Además, más de un 30 % de las mezclas se pudo procesar fácilmente en estado fundido y en estado sólido sin adhesión en el dispositivo de secado. Esto confirmó la aptitud de los materiales para el procesamiento en un proceso de reciclaje de PET incluso a cargas elevadas en la corriente de PET reciclado.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la utilidad de las mezclas sometidas a pre-formación de compuestos para preparar recipientes de monocapa transparentes. La resina sometida a pre-formación de compuesto se preparó a partir de un 50 % de PET cristalizante y EB062 usando un extrusor de doble husillo. La mezcla tuvo una buena transparencia. Las placas con un espesor de 3 mm formadas a partir de estas mezclas tuvieron una medición de turbidez menor de 5. La mezcla también demostró cristalización térmica rápida tras un historial de fusión.

Además, la mezcla se presta por sí misma a cristalización y pre-cristalización. En un ejemplo, una unidad de Solid-Aire preparada por Bepex International fue capaz de introducir una cristalinidad > 15 % en 10 minutos a 180 °C. La mezcla de PET cristalizada se pudo secar después en un equipo de secado convencional hasta niveles de humedad menores de 100 ppm en 8 horas de secado. Esta capacidad de cristalización tras el primer historial de fusión también quedó demostrado por medio de análisis DSC en la Figura 31. Específicamente, la Figura 31 muestra que un 50 % de mezcla sometida a pre-formación de compuestos tras un historial de fusión individual con un tiempo de residencia de aproximadamente un minuto alcanza la cristalinidad pico cuando se mantiene a 160 °C durante 2 minutos. El tiempo hasta alcanzar la cristalización pico se acorta hasta 1,5 minutos a medida que la mezcla nueva se mantiene a 170 °C. A 190 °C, el tiempo hasta alcanzar la cristalinidad pico se reduce hasta 1,3 minutos. Estos datos apoyan las velocidades de cristalización rápidas observadas con el cristizador industrial de Bepex. Por el contrario, las resinas existentes de moldeo por soplado y extrusión amorfas comerciales, tales como EB062, no se pueden cristalizar y/o secar por encima de 80 °C, que es la temperatura de transición vítrea comúnmente observada.

La mezcla también se formuló con agentes de ramificación y PMDA de prolongador de cadena. La mezcla sometida a pre-formación de compuestos demostró una viscosidad de cizalladura cero de > 4000 Pa·s. Esta resistencia en estado fundido fue apropiada para los recipientes de moldeo por soplado.

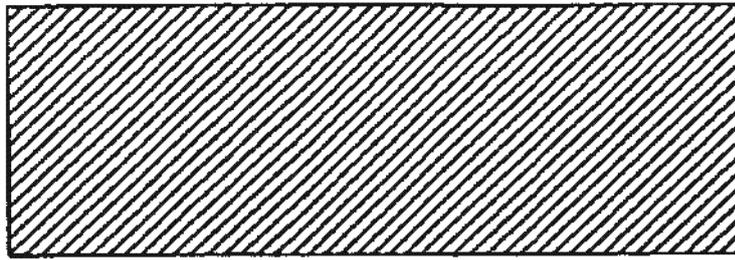
La naturaleza cristalina de la mezcla fue ventajosa en la operación de moldeo por soplado. No hubo problemas de unión en la garganta del extrusor, a diferencia de lo que, en ocasiones, se observó con las resinas de PET amorfas. Los recipientes producidos a partir de las mezclas sometidas a pre-formación de compuestos fueron transparentes.

También se demostró la capacidad de cristalización de las mezclas sometidas a pre-formación de compuestos por medio de análisis DSC. El comportamiento de la mezcla sometida a pre-formación de compuestos cuando se mantuvo durante 5 minutos adicionales a 270 °C, una condición similar al segundo historial de fusión en el procesado de fusión de EBM, se muestra en la Figura 32. La Figura 32 ilustra, aunque los tiempos de cristalización pico están ampliados a 170 °C y 180 °C, que las velocidades de cristalización son suficientemente rápidas para evitar la adhesión en los procesos de reciclaje de PET posteriores. La Figura 32 muestra el comportamiento de cristalización de la mezcla sometida a pre-formación de compuestos tal y como se recibe y como función de tiempos de transesterificación largos. Por ejemplo, una mezcla sometida a pre-formación de compuestos que contenía un 50 % de EB062 sometido a formación de compuestos en un extrusor de doble husillo con 1 procesado en estado fundido de 1 minuto demostró una cristalinidad pico a 161 °C y una fusión pico a 249 °C. La muestra que se mantuvo durante 15 y 30 minutos muestra picos de cristalización retardados y una limitación mayor de las velocidades de cristalización con el tiempo. Se proporcionan tiempos más largos para ilustrar el punto. Tiempos de residencia de quince minutos raramente se ponen en práctica en la industria sin problemas de degradación graves, mientras que las mezclas anteriormente descritas pueden resultar apropiadas para tiempos de procesado incluso más largos de 30 minutos.

La Figura 33 proporciona una evidencia adicional de que los recipientes producidos a partir de estas mezclas que se describen en la presente invención deberían ser completamente reciclables en la corriente de reciclaje de PET. La Figura 33 muestra que una resina mantenida a 270 °C durante 20 minutos cristaliza en menos de 10 minutos cuando se calienta hasta 160 °C, reforzando el hecho de que la aptitud de reciclaje de PET no debería constituir un problema con dicha formulación sometida a pre-formación de compuestos.

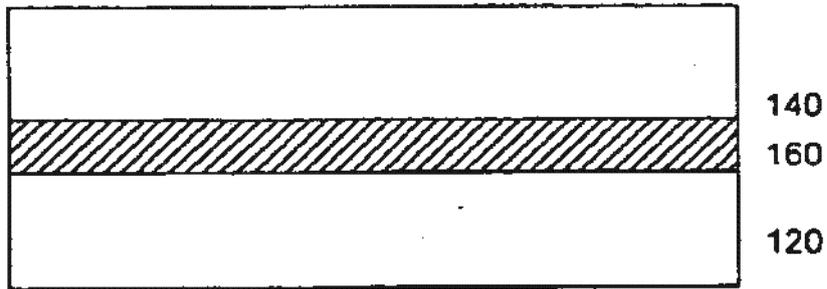
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de moldeo por soplado y extrusión caracterizado por que el proceso comprende mezclar un copolímero de polietilen tereftalato y 1,4-ciclohexanodimetanol, con polietilen tereftalato que tiene una viscosidad intrínseca de 0,72-0,86 dl/g, para formar una mezcla de poliéster; someter la mezcla de poliéster a formación de compuestos; cristalizar y secar la mezcla de poliéster; conformar un artículo que comprende la mezcla de poliéster mediante moldeo por soplado y extrusión; comprendiendo además el proceso recuperar las colas y los picos de los artículos sometidos a extrusión, y secar y reintroducir como re-trituración a un 35 % en peso o más en la mezcla de poliéster.
- 10 2. El proceso de moldeo por soplado y extrusión de la reivindicación 1, en el que la humedad en los microgránulos de mezcla cristalizada y seca es menor de 100 ppm trascurridas 8 horas de secado a 160 °C.
- 15 3. El proceso de moldeo por soplado y extrusión de la reivindicación 1, en el que la mezcla de poliéster tiene una resistencia en estado fundido con una viscosidad a velocidad de cizalladura cero de al menos 1.500 Pa·s.



100

Fig. 1a



140
160
120

102

Fig. 1b

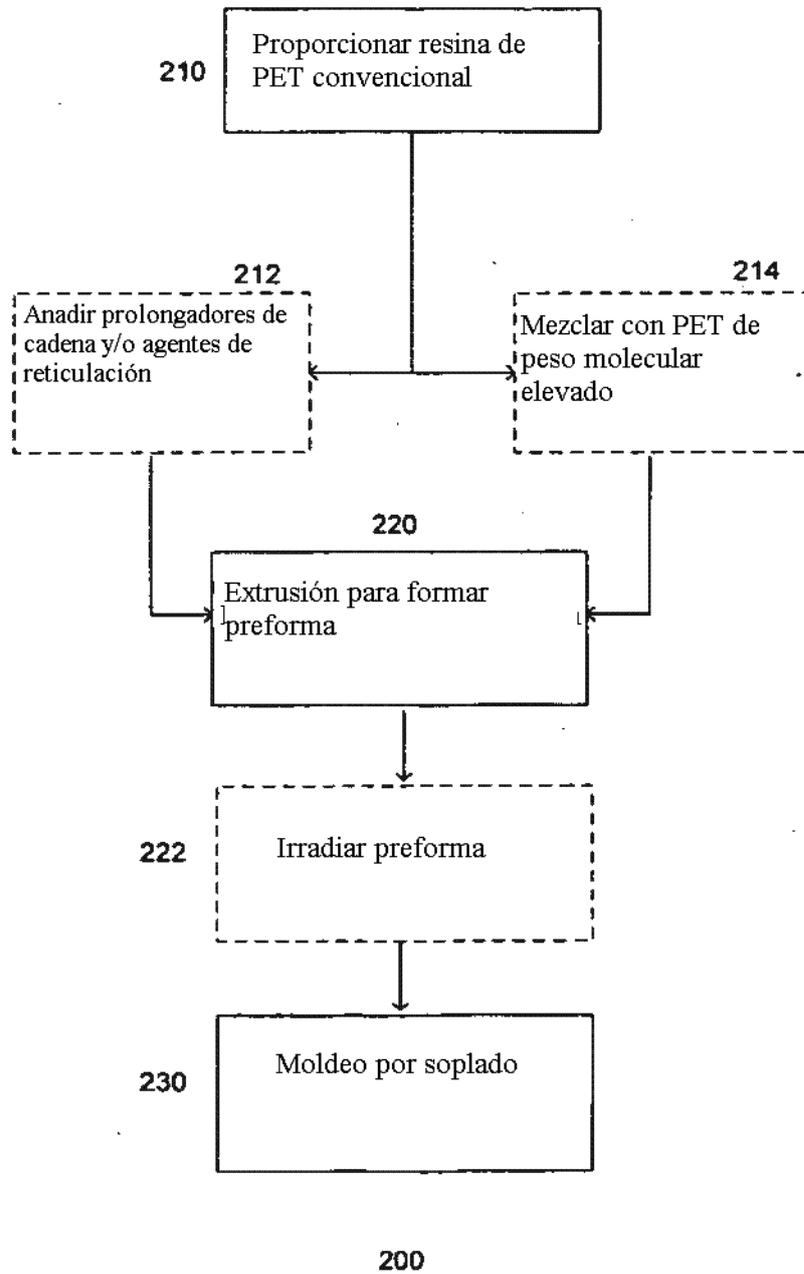


Fig. 2

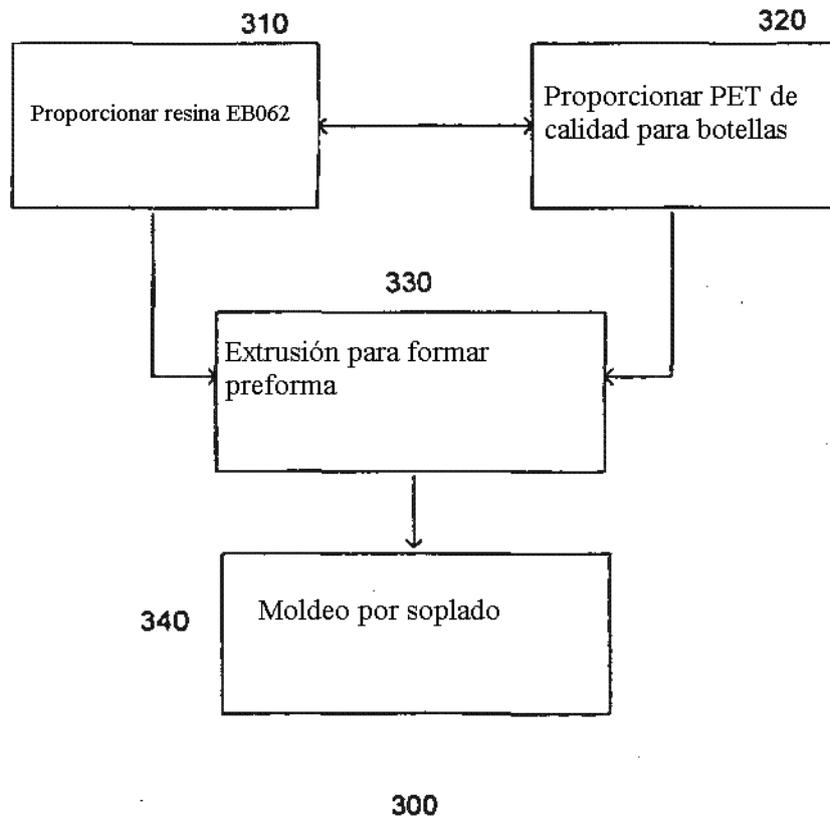


Fig. 3

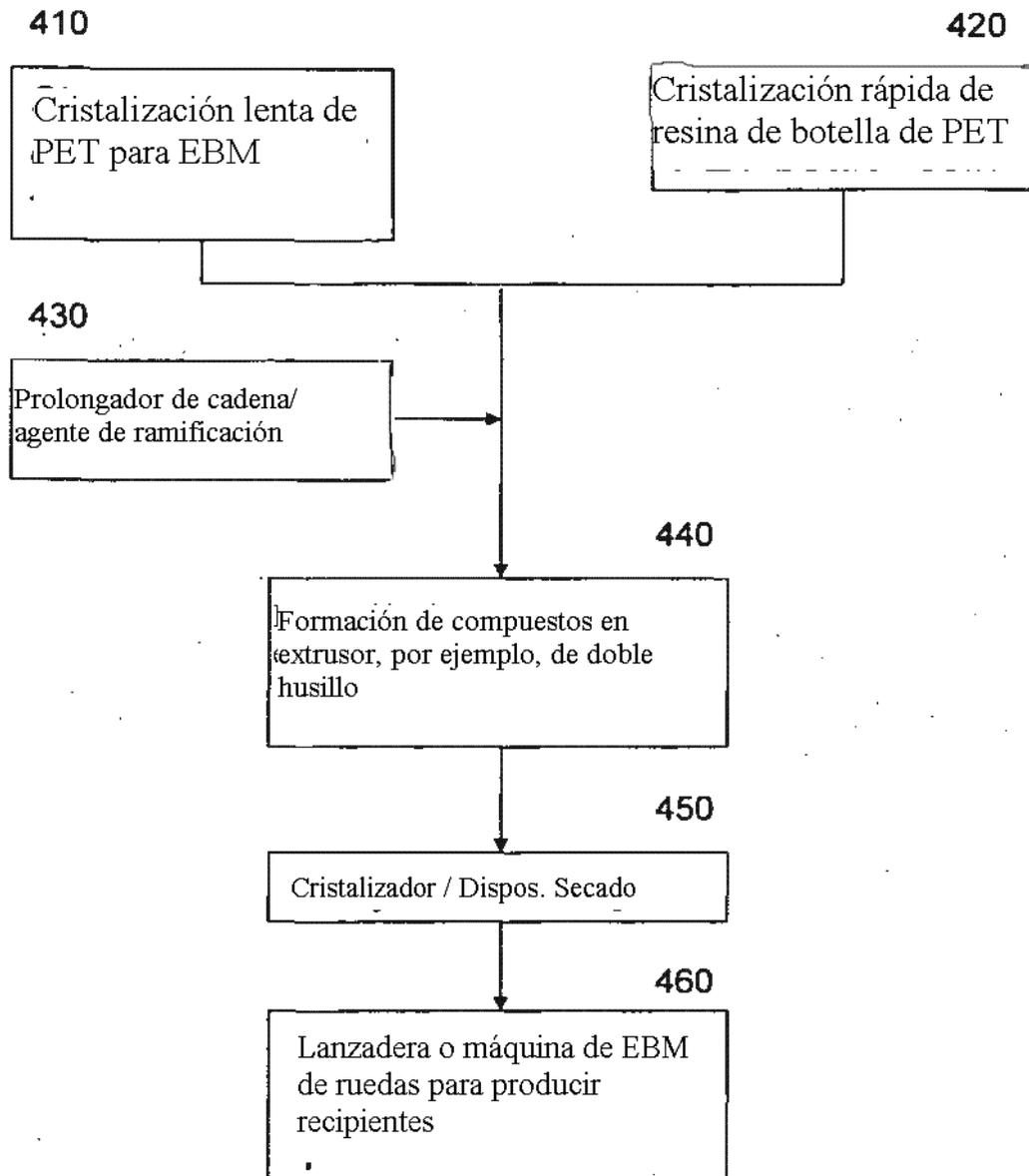


Figura 3b

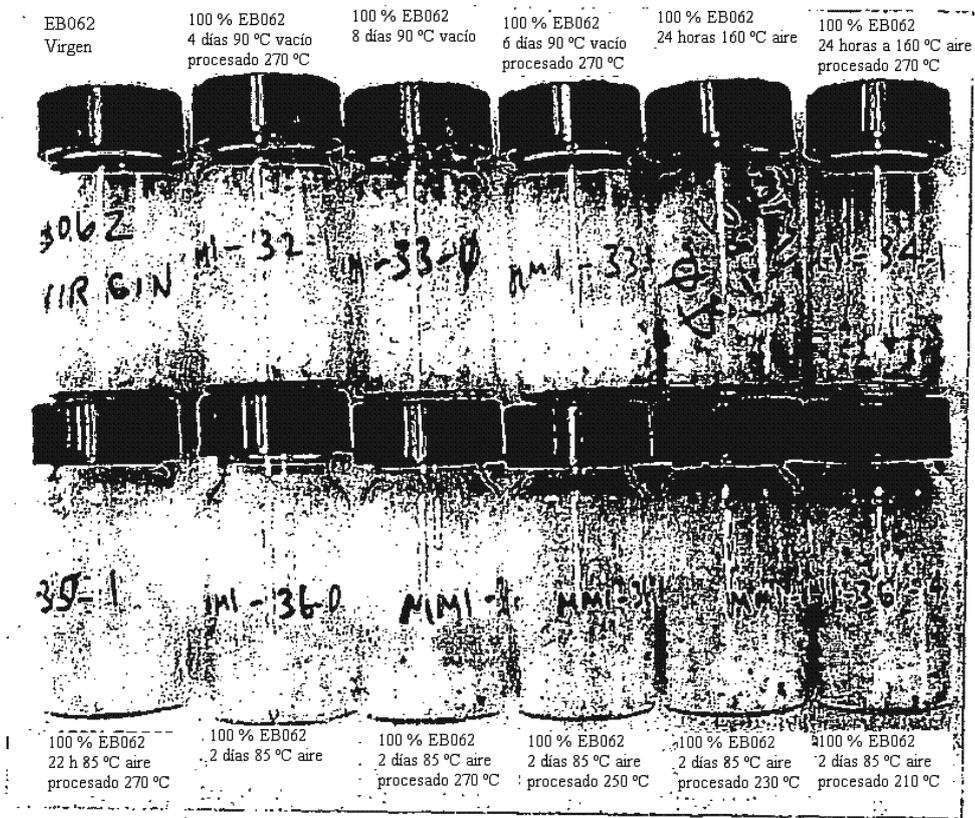


Figura 4: Foto de 100 % de EB062 tras secado y diversas condiciones de procesado

EB062 Secado 22 h a 85 °C y 24 h a 80 °C Conair +
24 h a 115 °C vacío

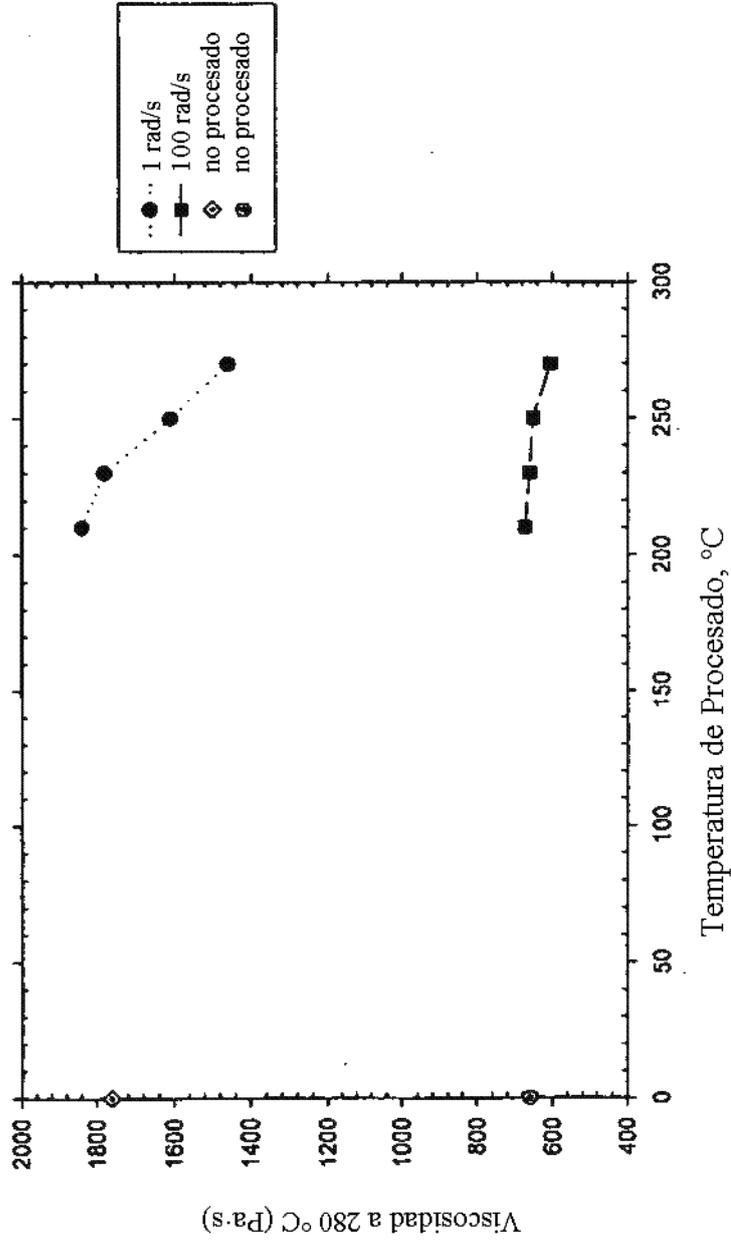


Figura 5. Efectos de la temperatura de procesado en la viscosidad en estado fundido, medido a 1 rad/s y 100 rad/s.

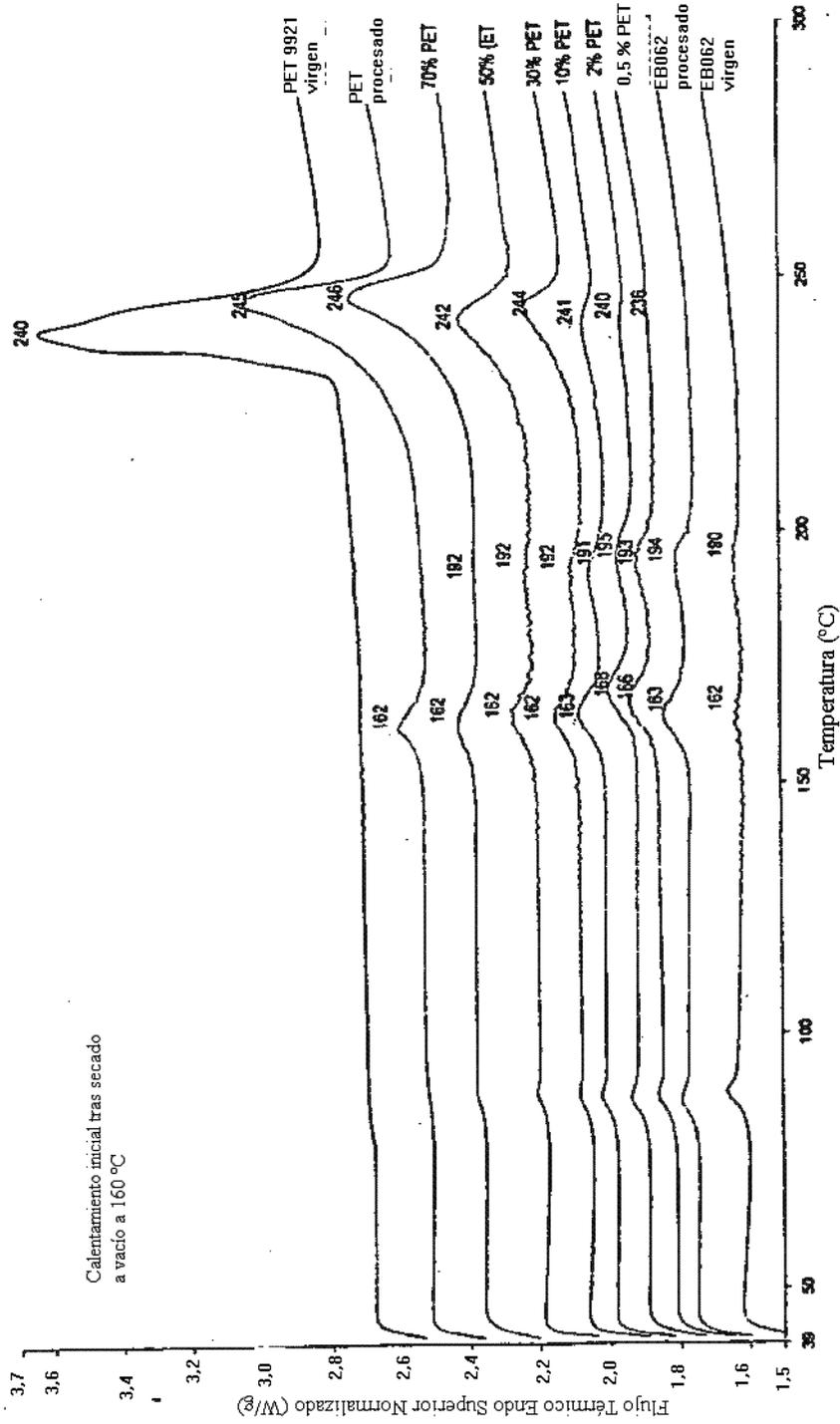


Figura 6. Exploraciones DSC obtenidas para resinas vírgenes, resinas sometidas a extrusión, y mezclas durante su calentamiento inicial a 10 °C por minuto, después de haberse mantenido durante la noche a 160 °C a vacío.

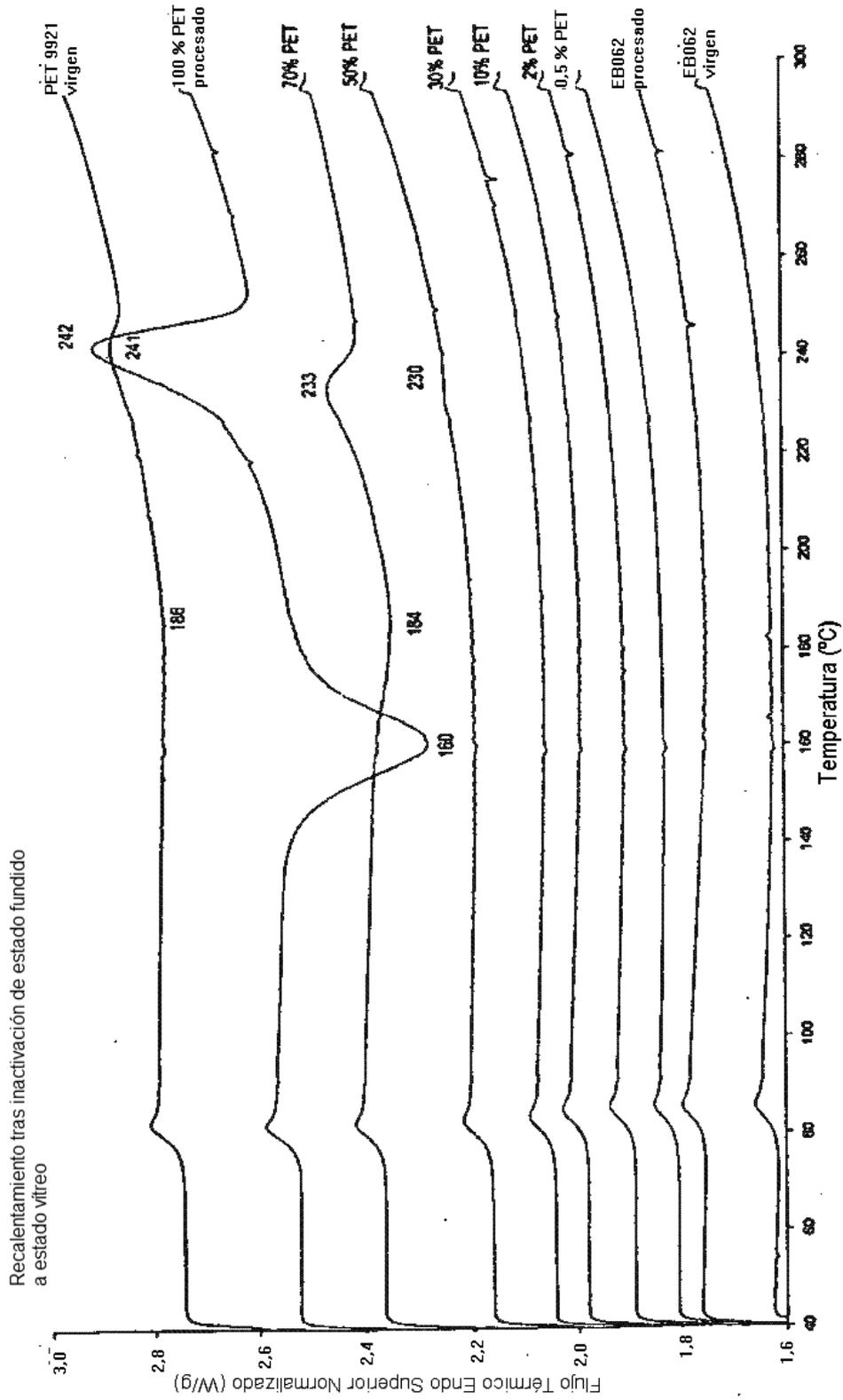


Figura 7 Exploraciones DSC obtenidas para resinas vírgenes, resinas sometidas a extrusión, y mezclas a medida que se recalientan a partir del estado amorfo inactivado a 10 °C por minuto

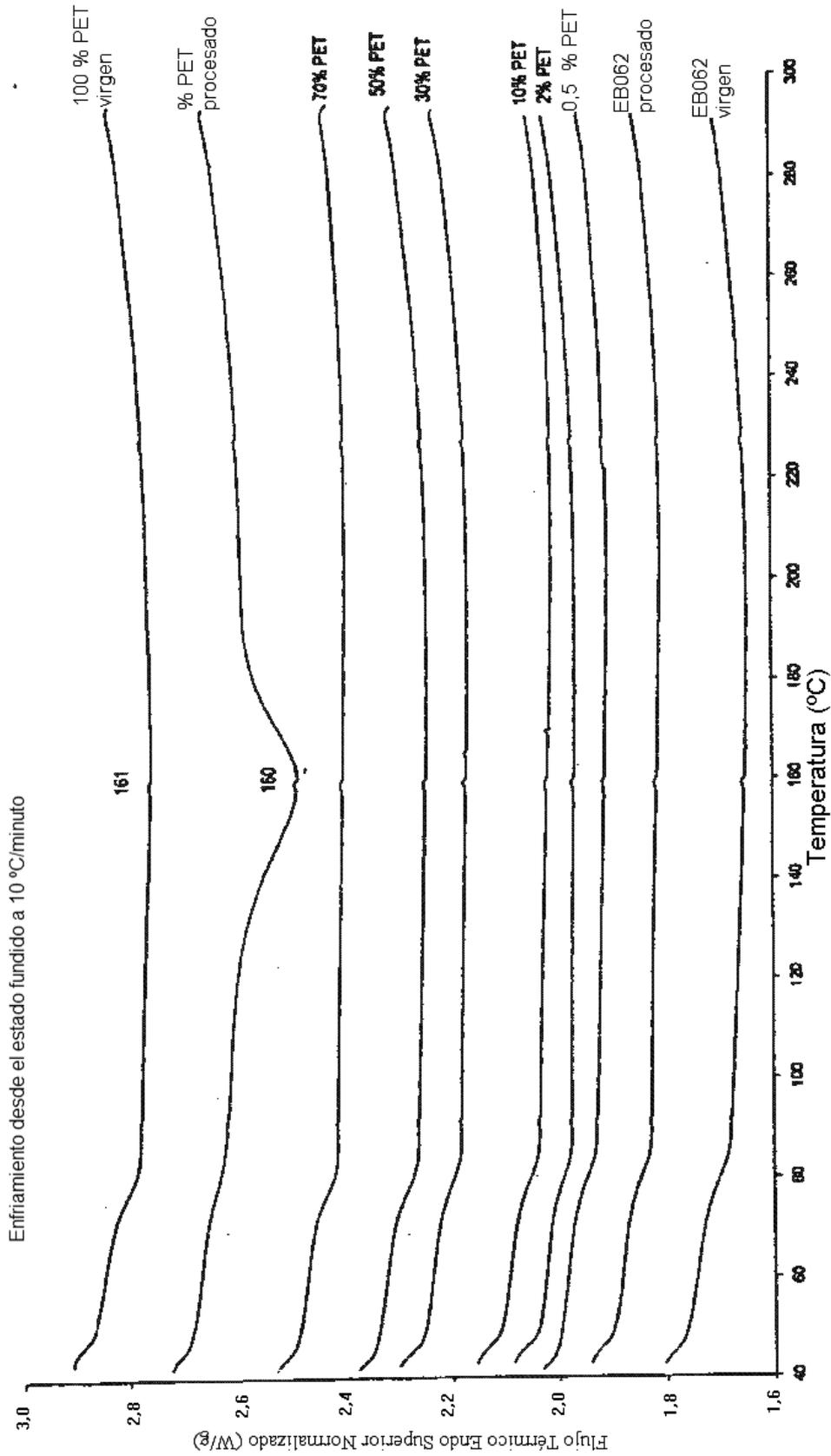


Figura 8. Exploraciones DSC obtenidas para resinas vírgenes, resinas sometidas a extrusión y mezclas a medida que se enfrían a partir de la masa fundida a 10 °C por minuto

Viscosidades en estado fundido a baja cizalladura a 260, 270 y 280 °C

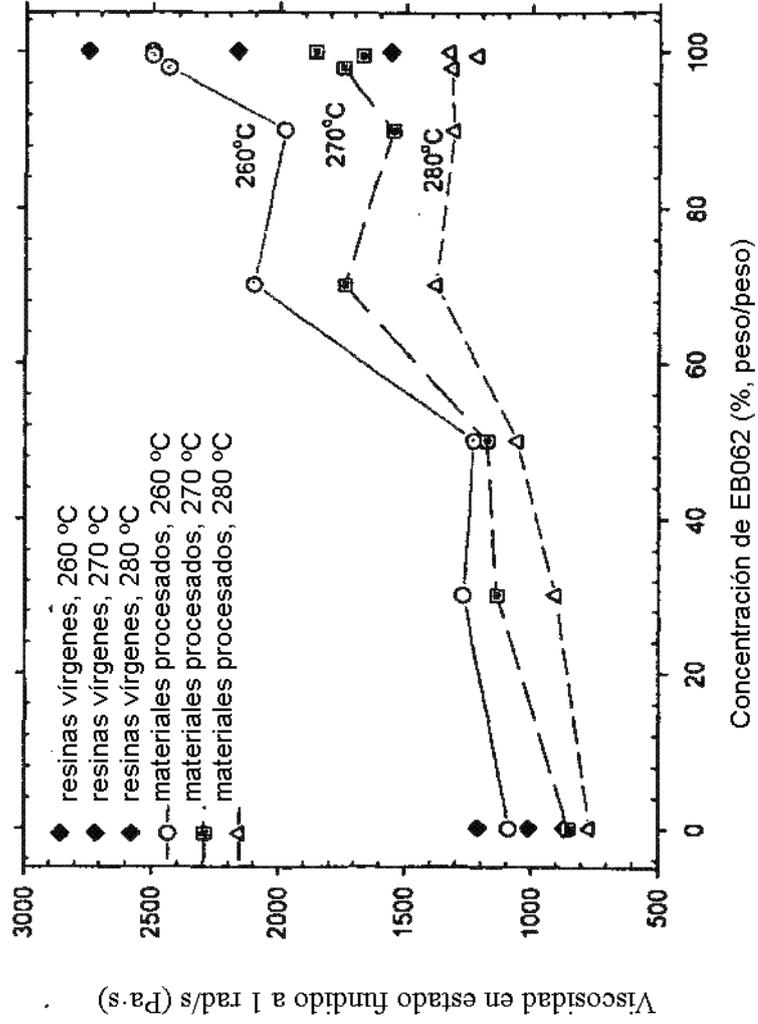


Figura 9: Viscosidades en estado fundido, medidas a 260, 270 y 280 °C, en relación con las concentraciones de EB 062 en PET.

Viscosidades en estado fundido a baja cizalladura calculadas a 260, 270 y 280 °C (usando log de viscosidad)

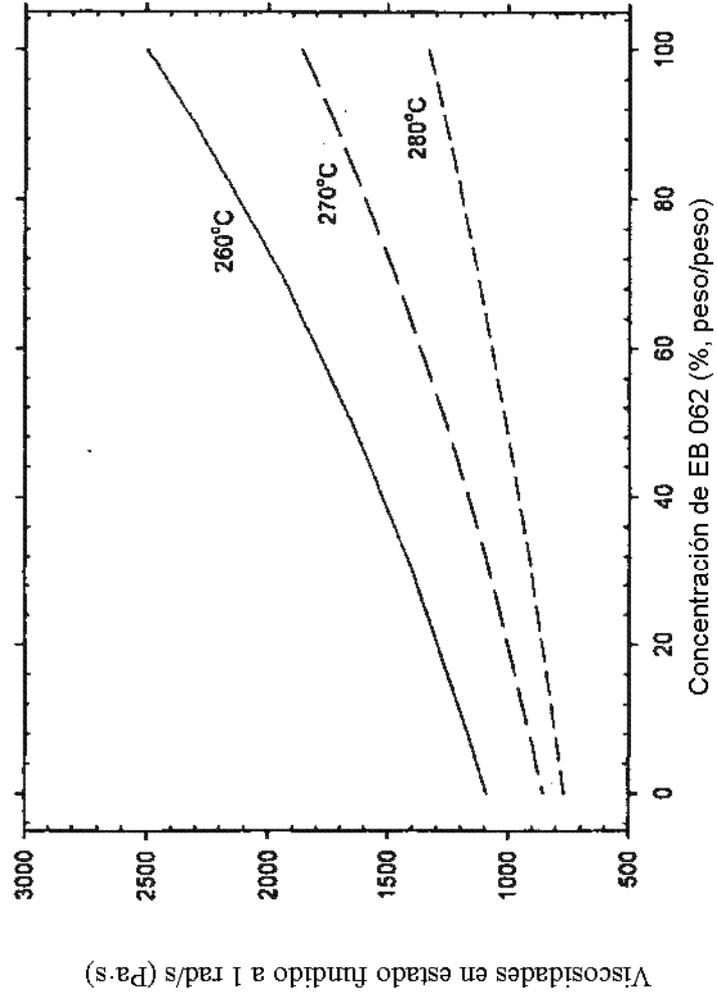


Figura 10: Viscosidades en estado fundido de mezcla calculadas a 260, 270 y 280 °C, en relación con las concentraciones de EB 062 en PET.

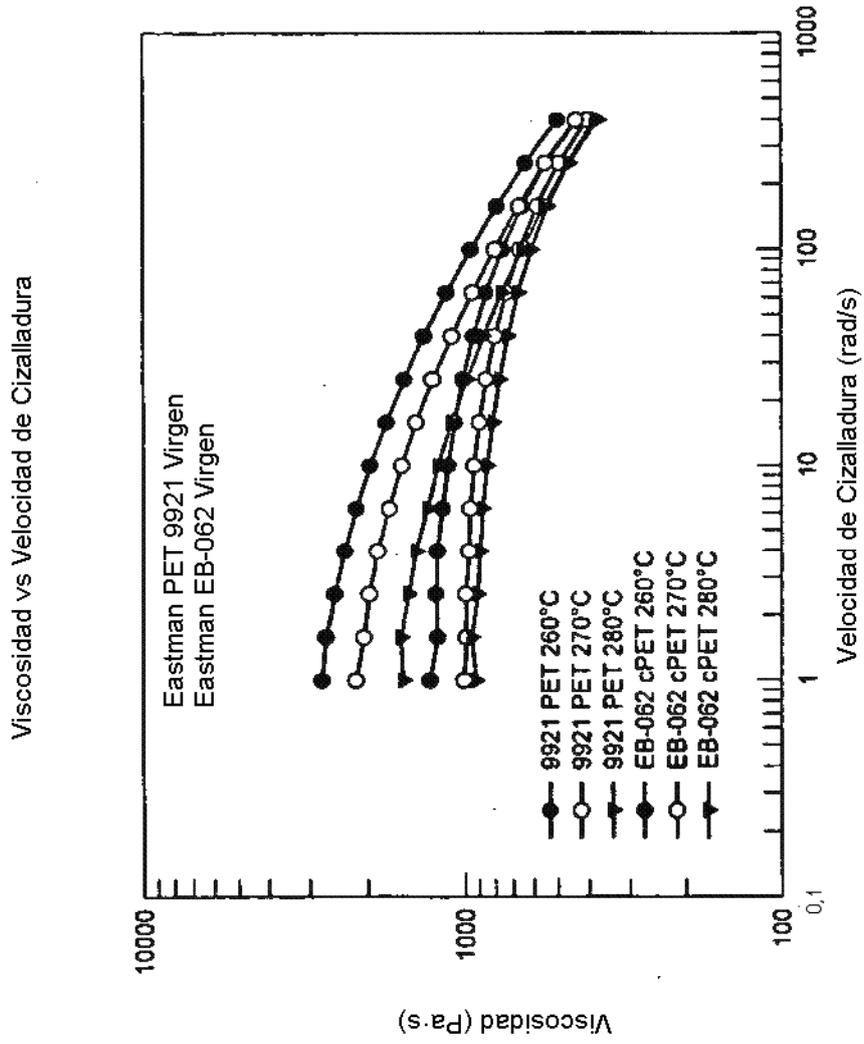


Figura 11: Viscosidades en estado fundido de resinas de PET Eastman EB 062 virgen y 9921, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

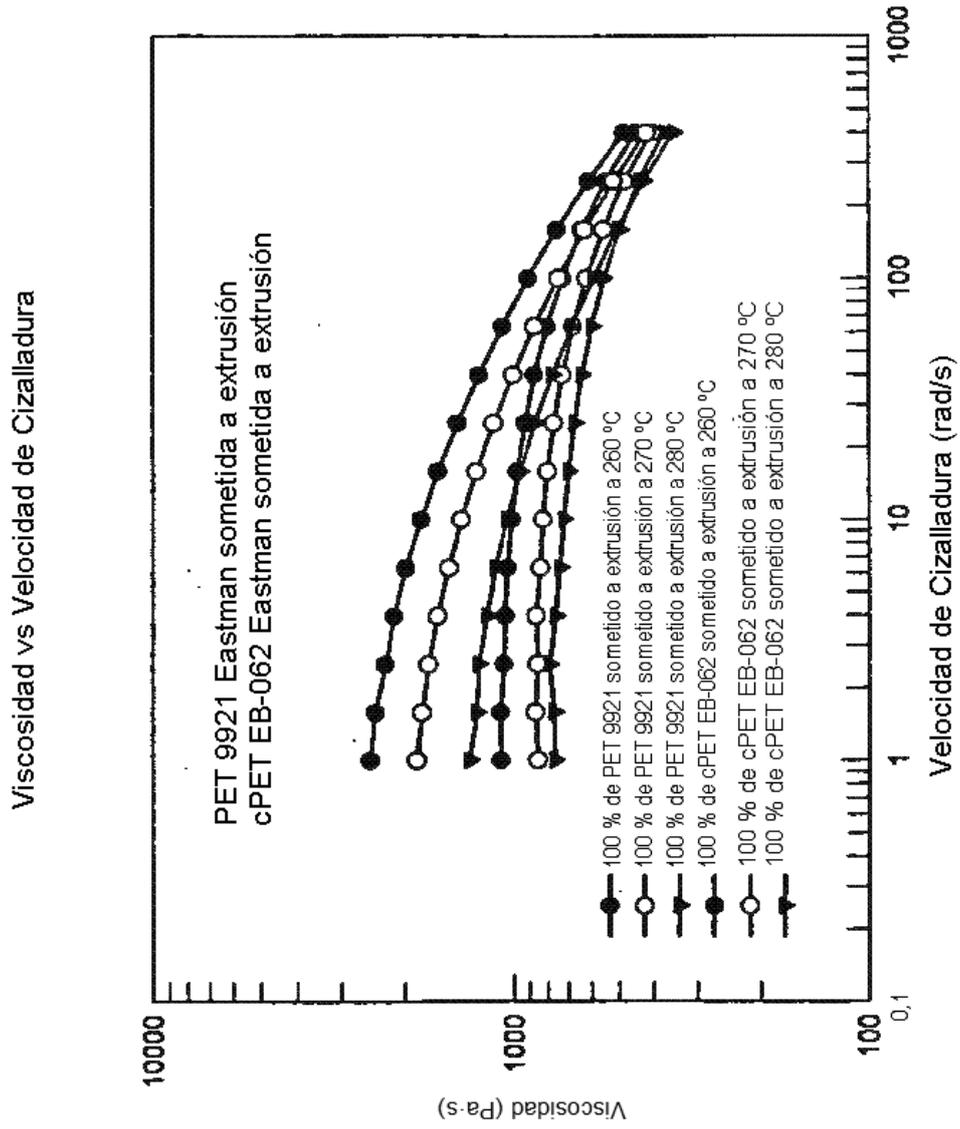


Figura 12: Viscosidades en estado fundido de resinas de PET Eastman 9921 y EB062 sometidas a extrusión, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

Viscosidad vs Velocidad de cizalladura

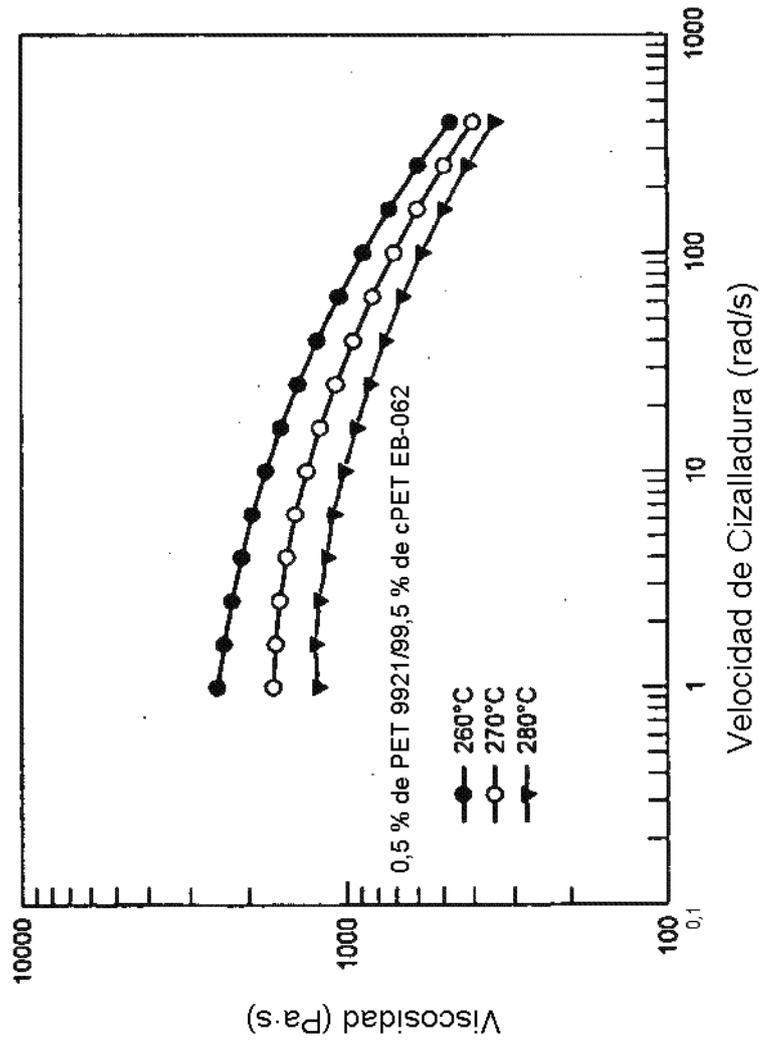


Figura 13: Viscosidades en estado fundido de mezcla sometida a extrusión de 0,5 % de PET 9921/99,5 % de EB-062, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

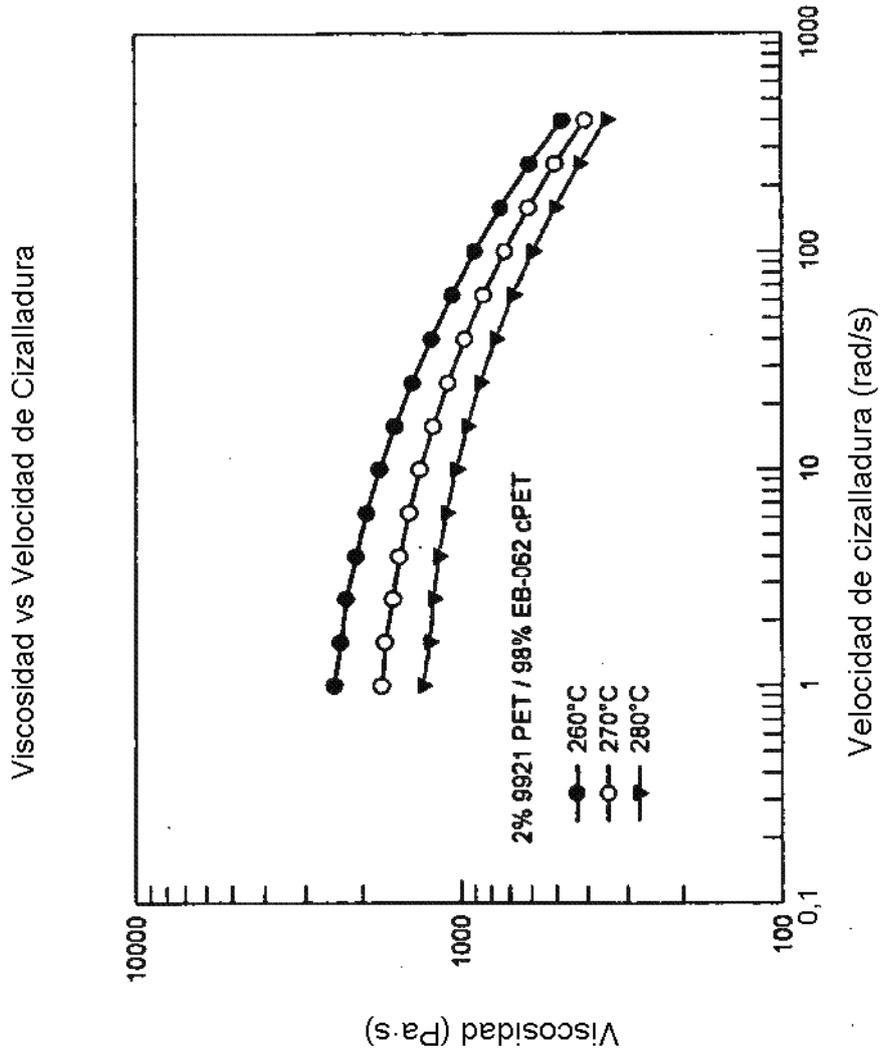


Figura 14: Viscosidades en estado fundido de mezcla sometida a extrusión de 2 % de PET 9921/98 % de EB-062, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

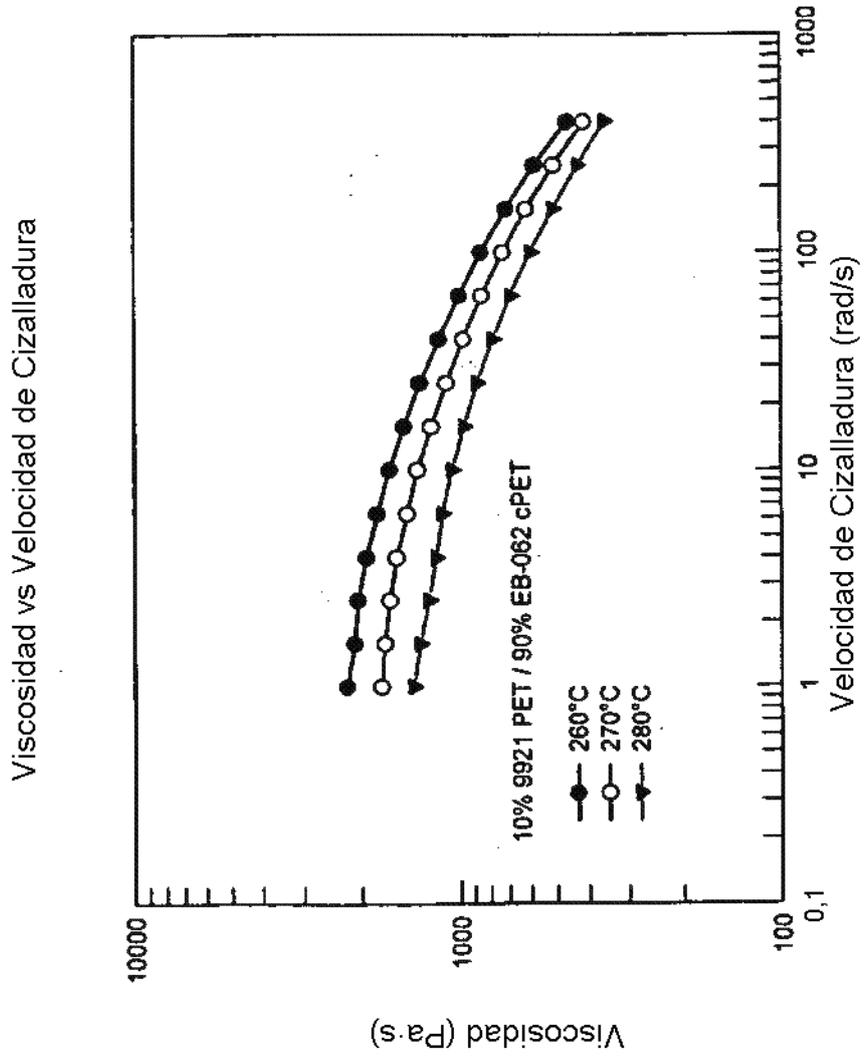


Figura 15: Viscosidades en estado fundido de mezcla sometida a extrusión de 10 % de PET 9921/90 % de EB-062, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

Viscosidad vs Velocidad de cizalladura

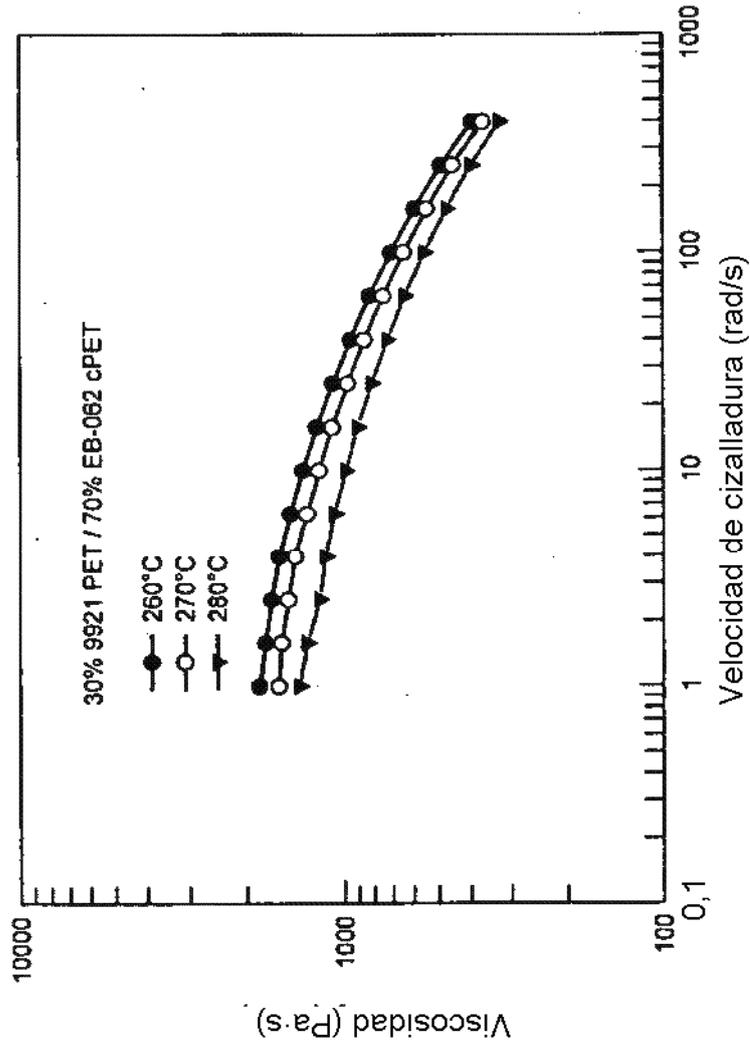


Figura 16: Viscosidades en estado fundido de mezcla sometida a extrusión de 30 % de PET 9921/70 % de EB-062, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

Viscosidad vs Velocidad de cizalladura

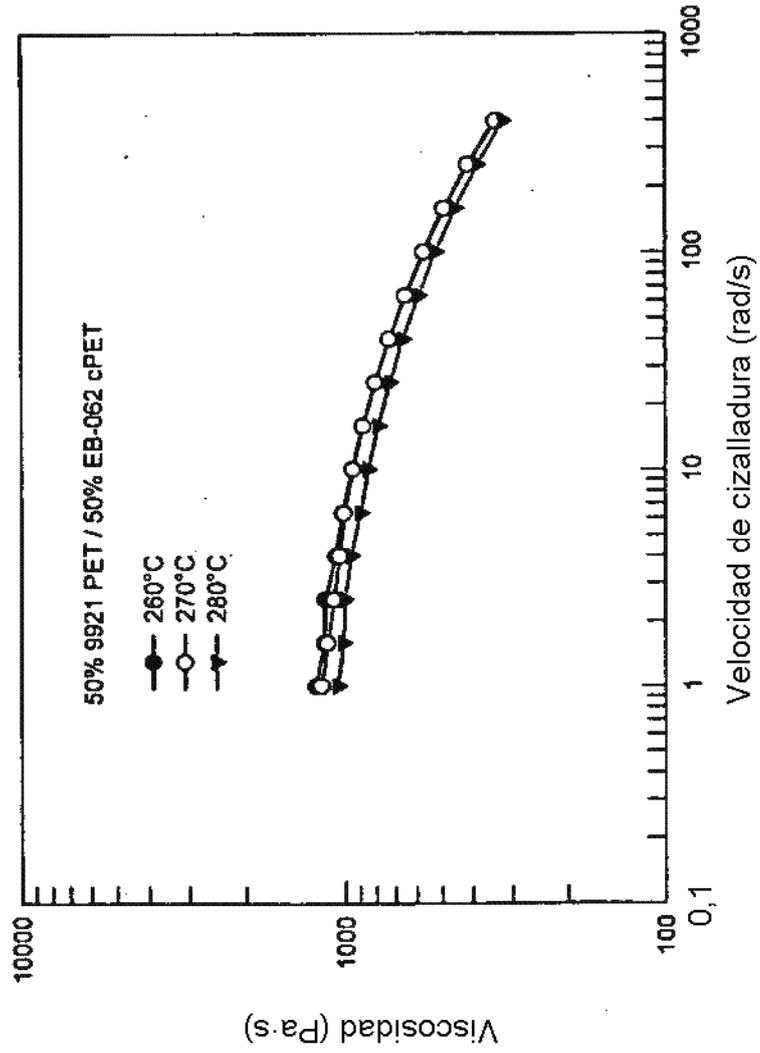


Figura 17: Viscosidades en estado fundido de mezcla sometida a extrusión de 50 % de PET 9921/50 % de EB-062, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

Viscosidad vs Velocidad de cizalladura

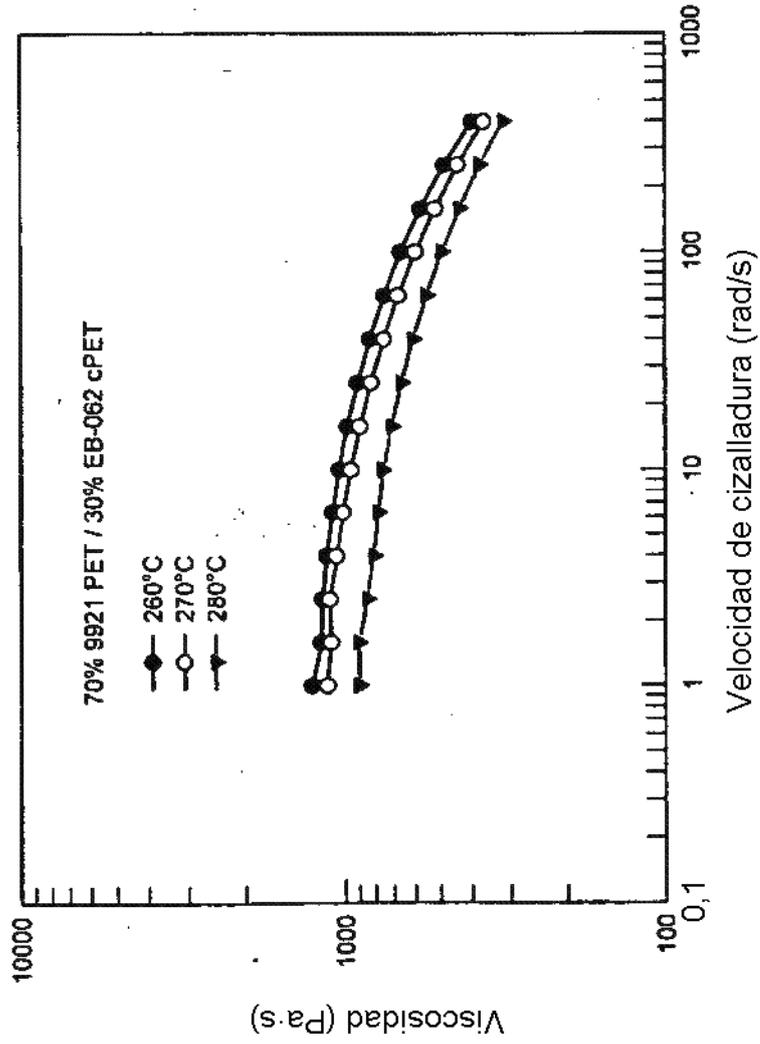
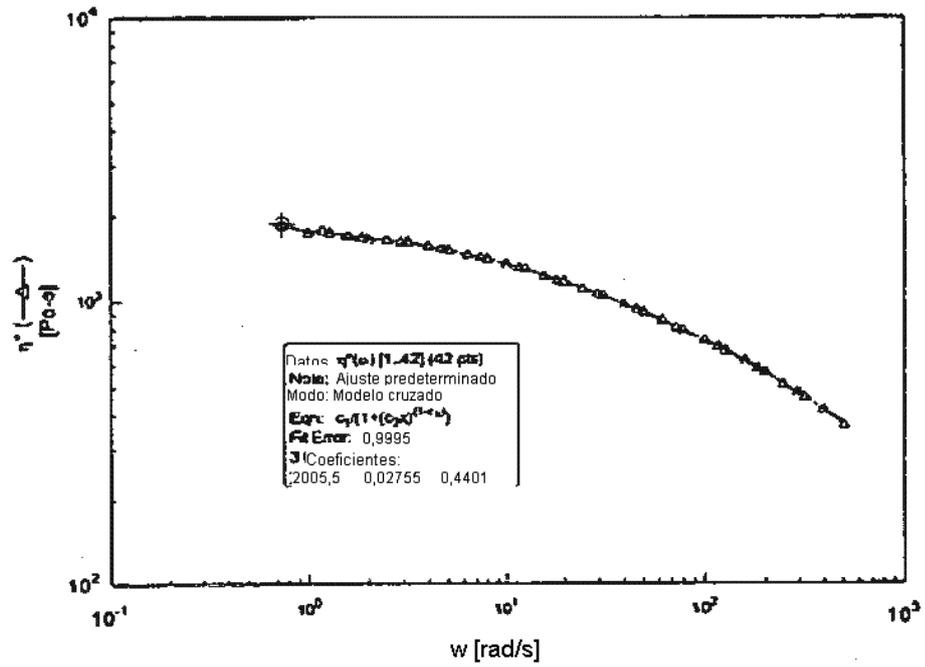


Figura 18: Viscosidades en estado fundido de mezcla sometida a extrusión de 70 % de PET 9921/30 % de EB-062, representadas en función de las velocidades de cizalladura a 260, 270 y 280 °C.

10 % PET - Curva Maestra



[Figura 19. Curva Maestra Típica con datos de tres temperaturas

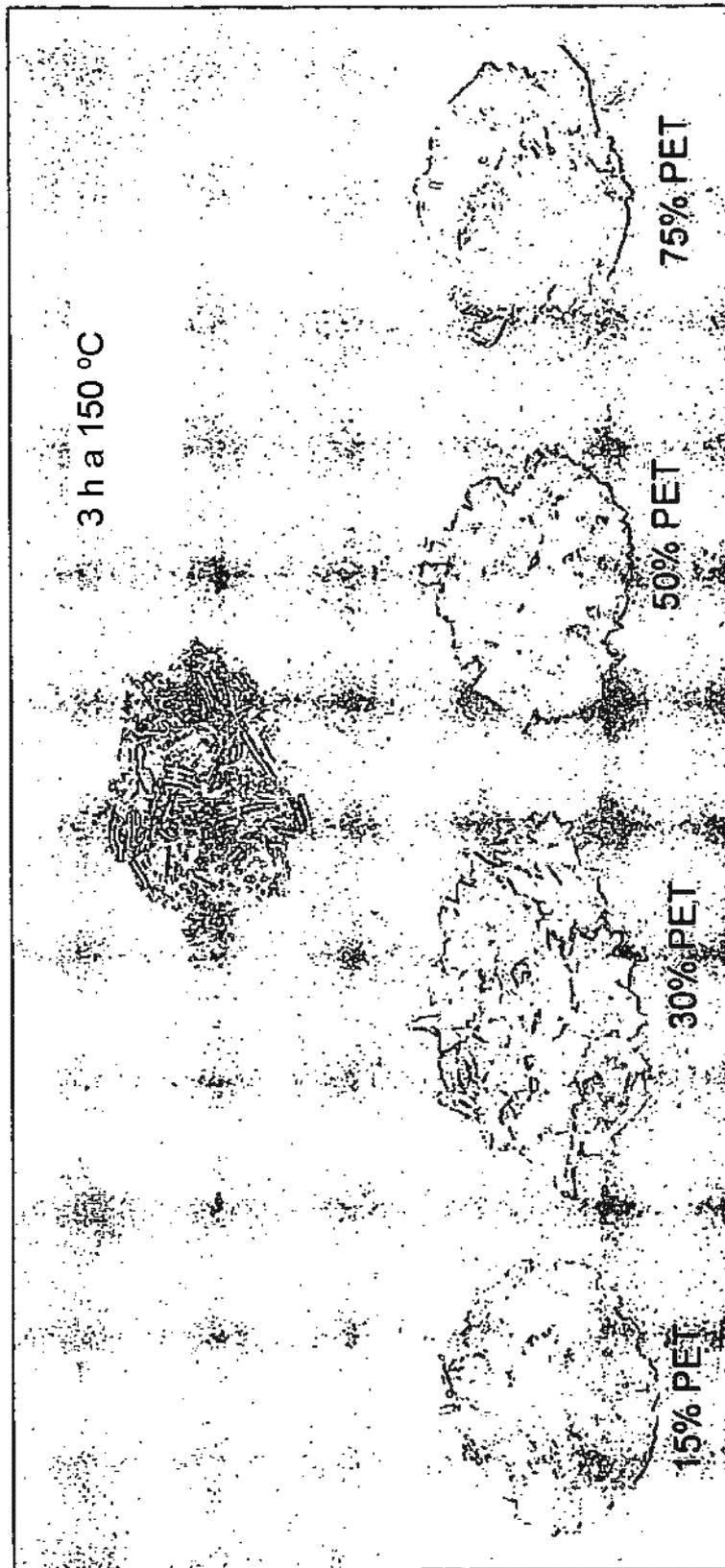


Figura 20. Partes de la pared de botellas expuestas a temperaturas de 110 °C durante 3 h y 150 °C durante 3 h. La muestra transparente de la parte superior es pared lateral de PET comercial. Otras muestras están formadas por PET en las cantidades indicadas, con el equilibrio formado por EB 062.

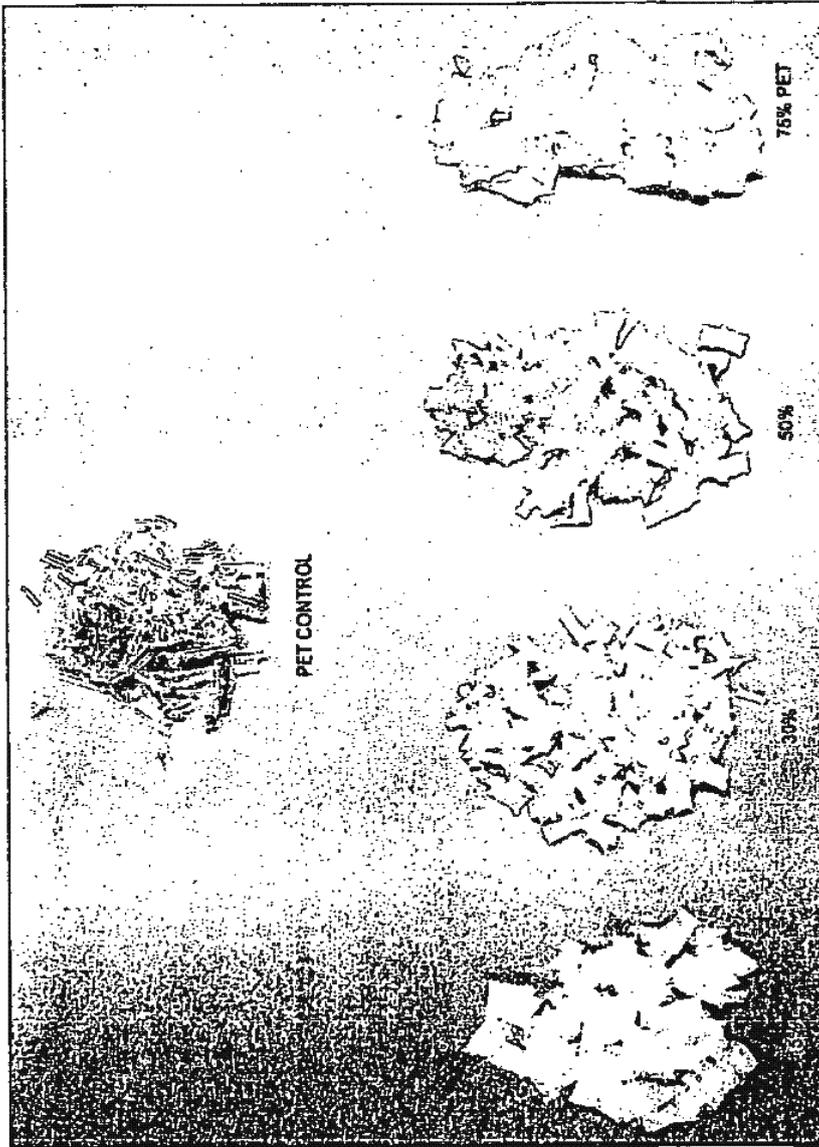


Figura 21. Partes de la pared lateral de botellas expuestas a temperaturas de 110 °C durante 3 h, 150 °C durante 3 h y 200 °C durante 1,25 h.

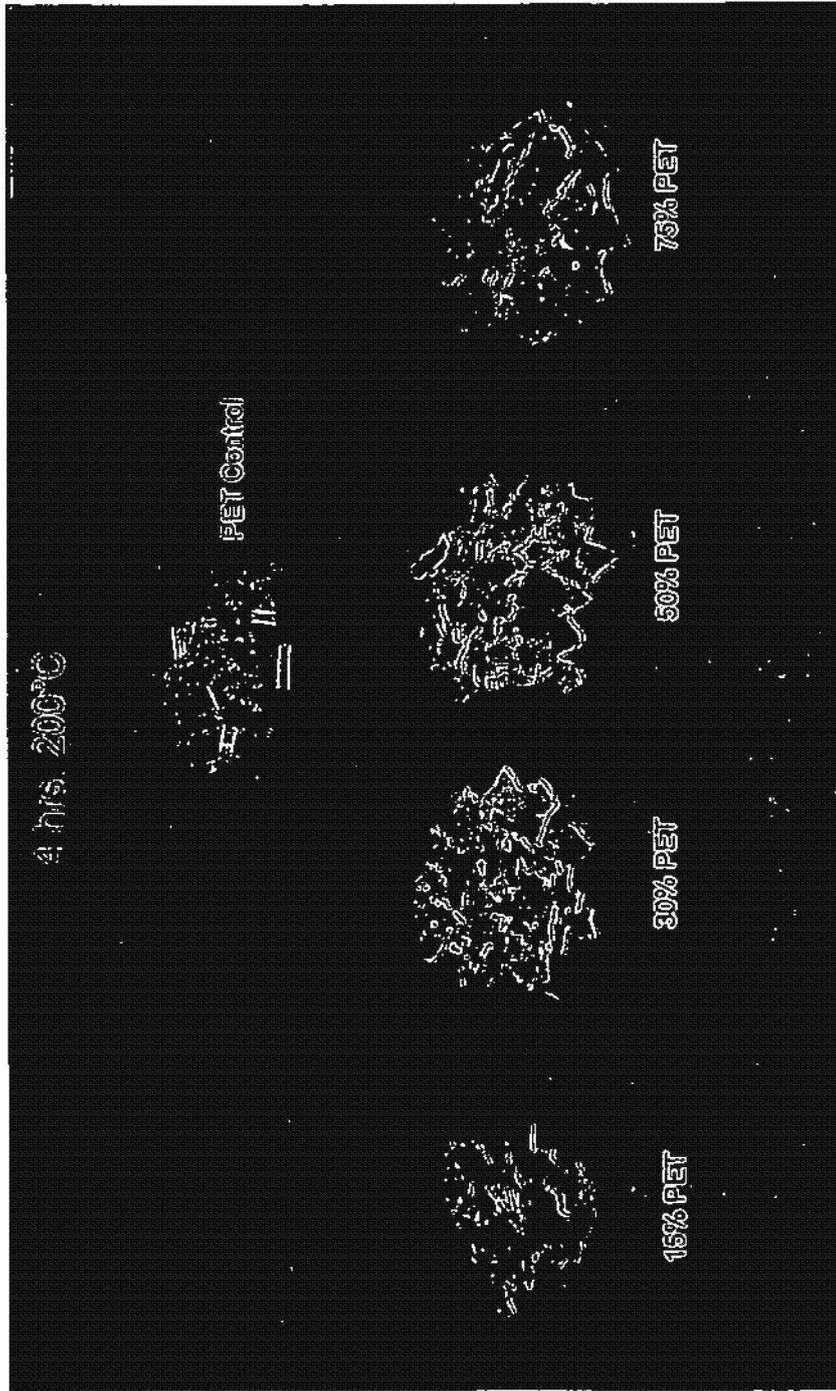


Figura 22. Partes de la pared lateral de botellas expuestas a temperaturas de 110 °C durante 3 h, 150 °C durante 3 h y 200 °C durante 1,25 h y 200 °C durante 4 h.

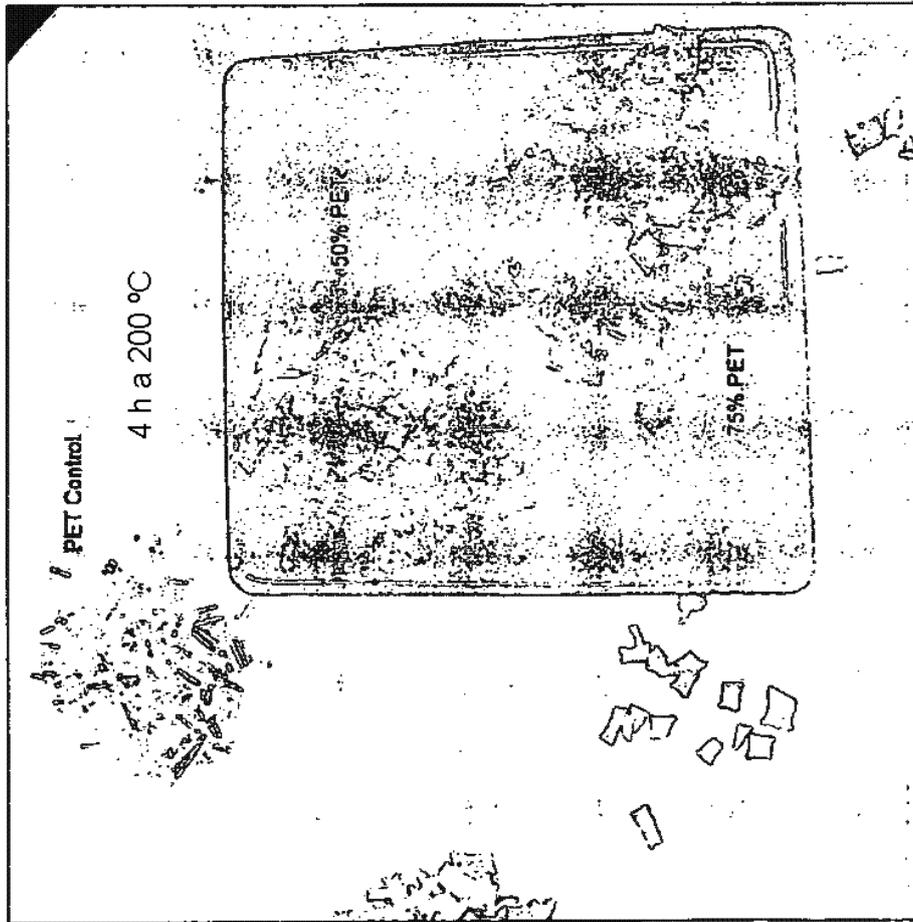


Figura 23. Partes de la pared lateral de botellas expuestas a temperaturas de 110 °C durante 3 h, 150 °C durante 3 h, 200 °C durante 1, 25 h y 200 °C durante 4 h Estas muestras se exhiben en comparación con la baldosa de medición de color "blanco".

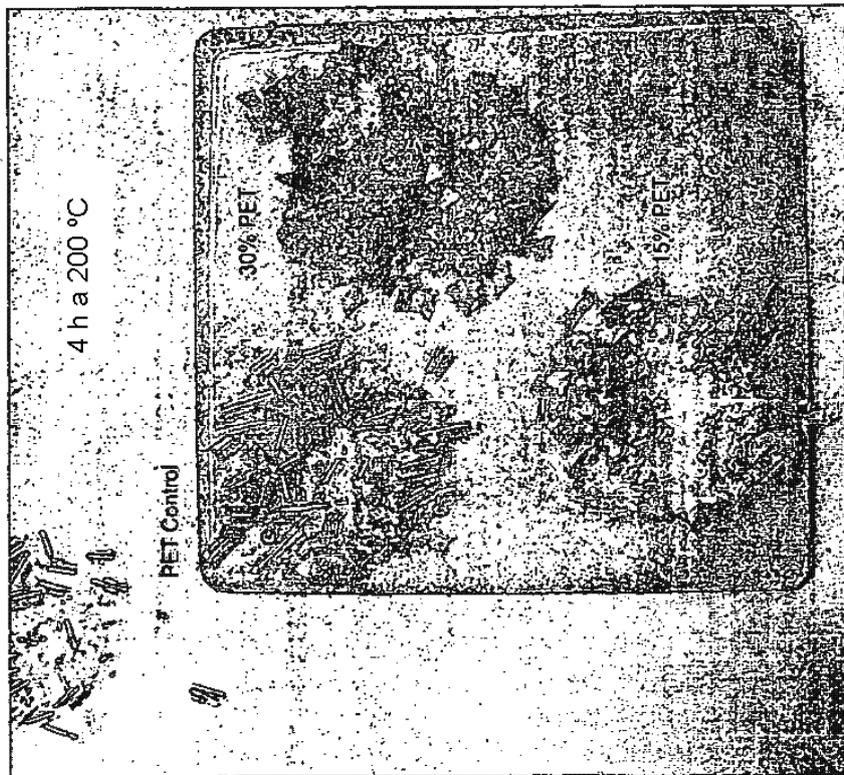


Figura 24. Partes de la pared lateral de botellas expuestas a temperaturas de 110 °C durante 3 h, 150 °C durante 3 h, 200 °C durante 1, 25 h y 200 °C durante 4 h Estas muestras se exhiben en comparación con la baldosa de medición de color "blanco".

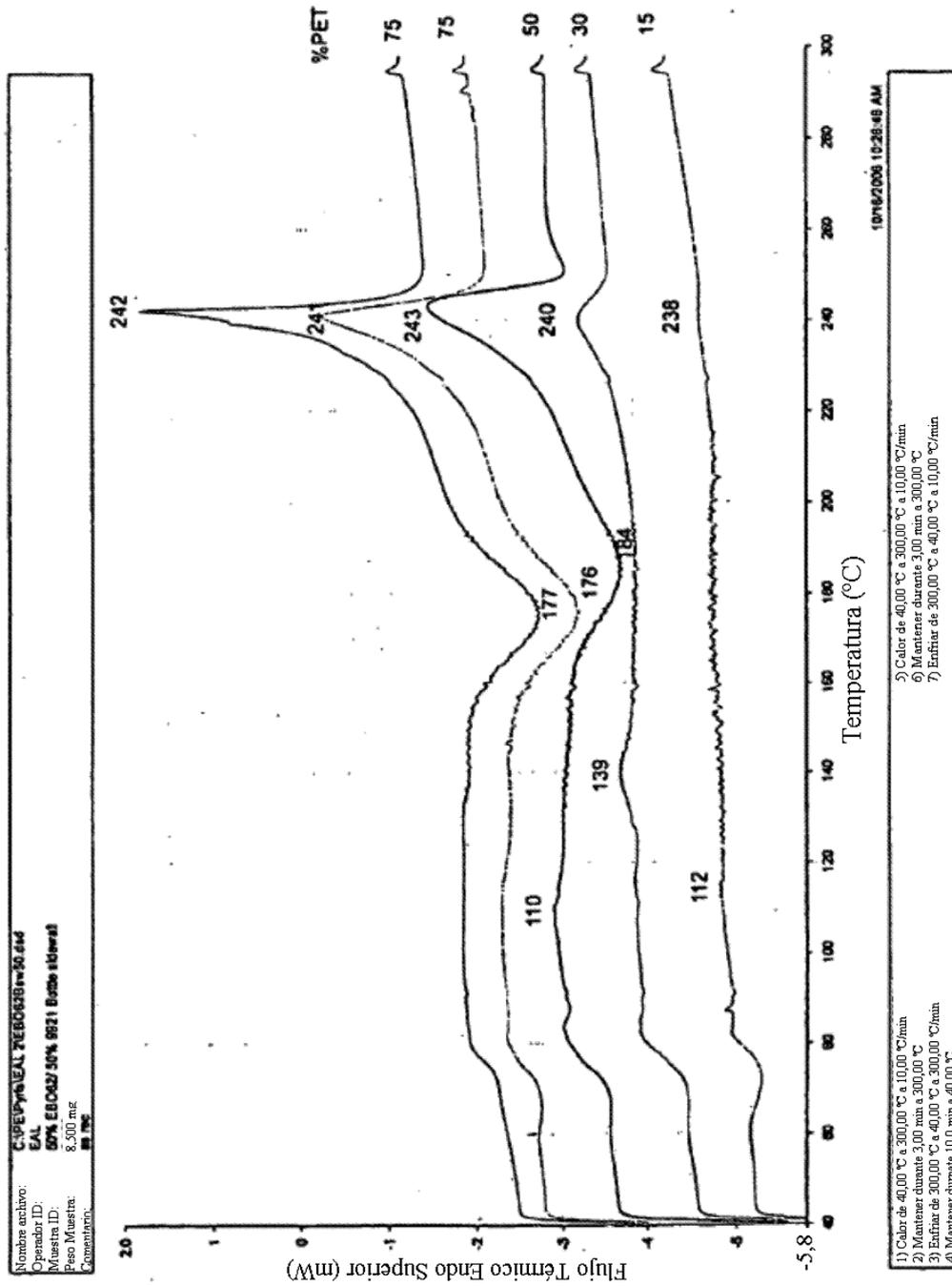


Figura 25. Calentamiento inicial, a 10 °C por minuto, de muestras de pared de botella tal y como se reciben

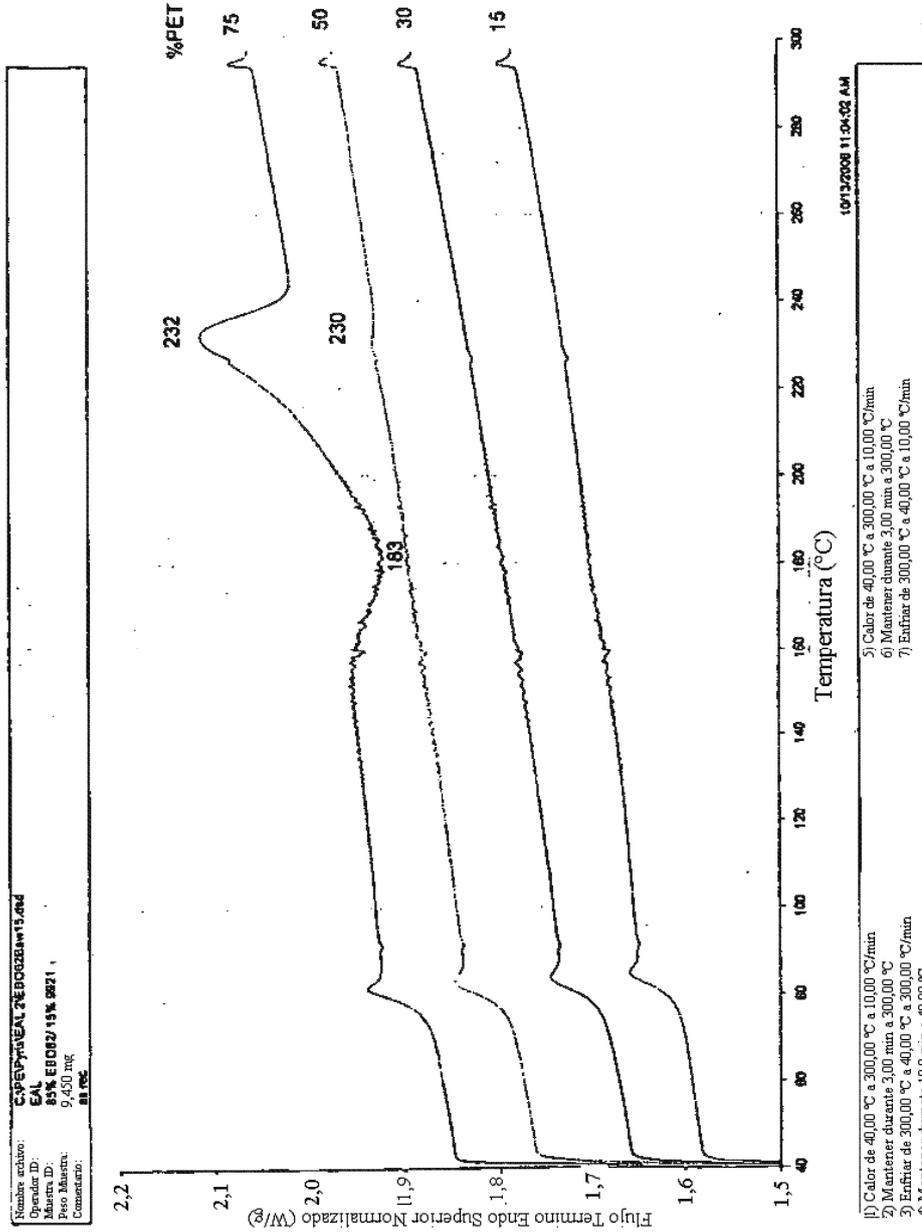


Figura 26. Muestras recalentadas tras inactivación a partir de la masa fundida hasta el estado amorfo

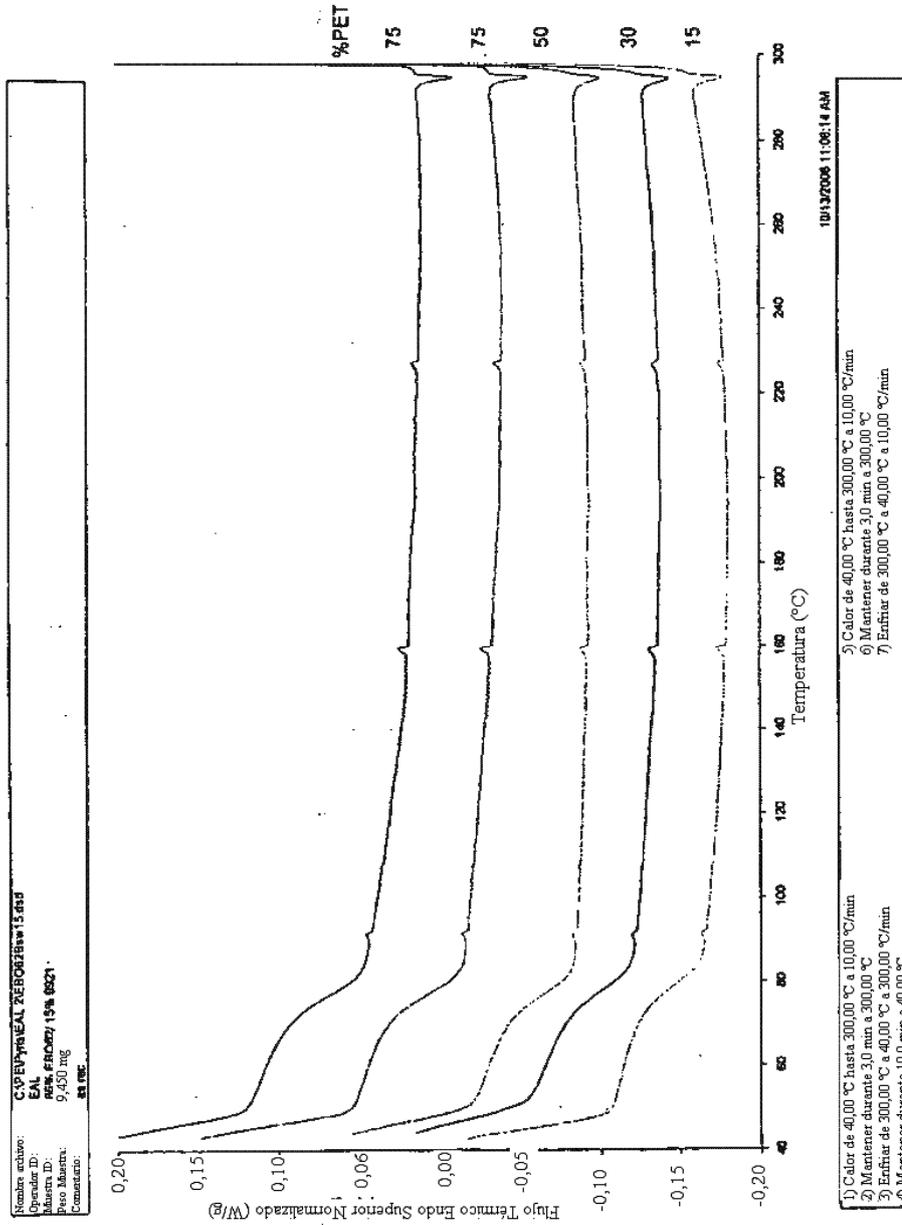


Figura 27: Muestras enfriadas desde la masa fundida a 10 °C por minuto.

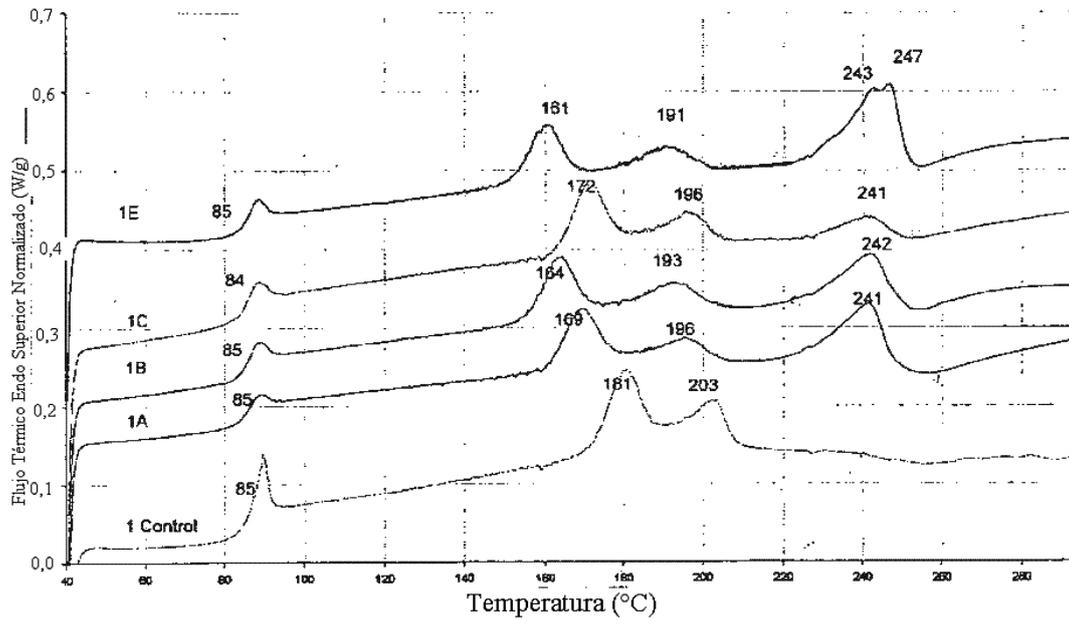


Figura 28

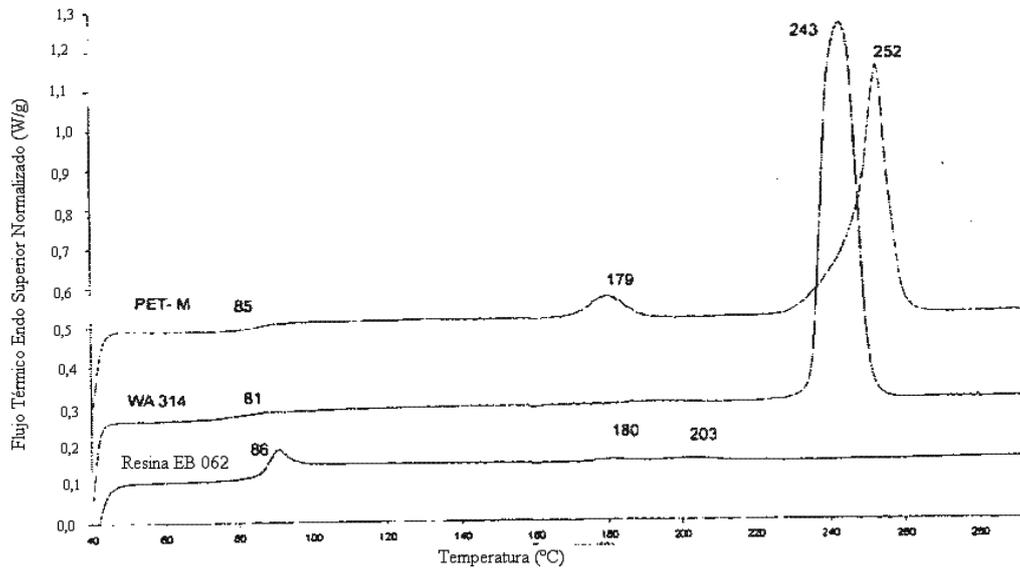


Figura 29

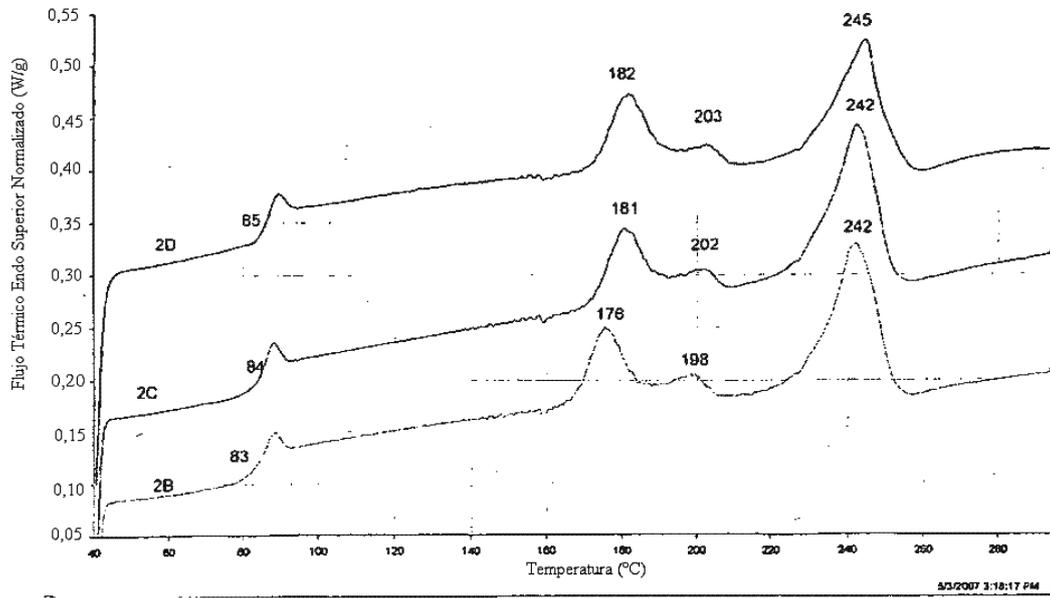


Figura 30

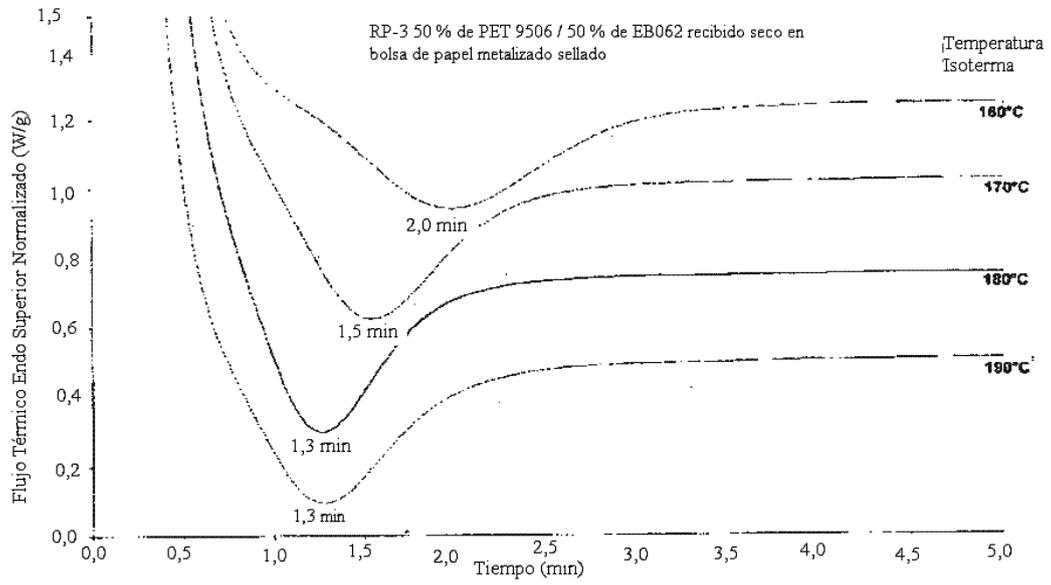


Figura 31

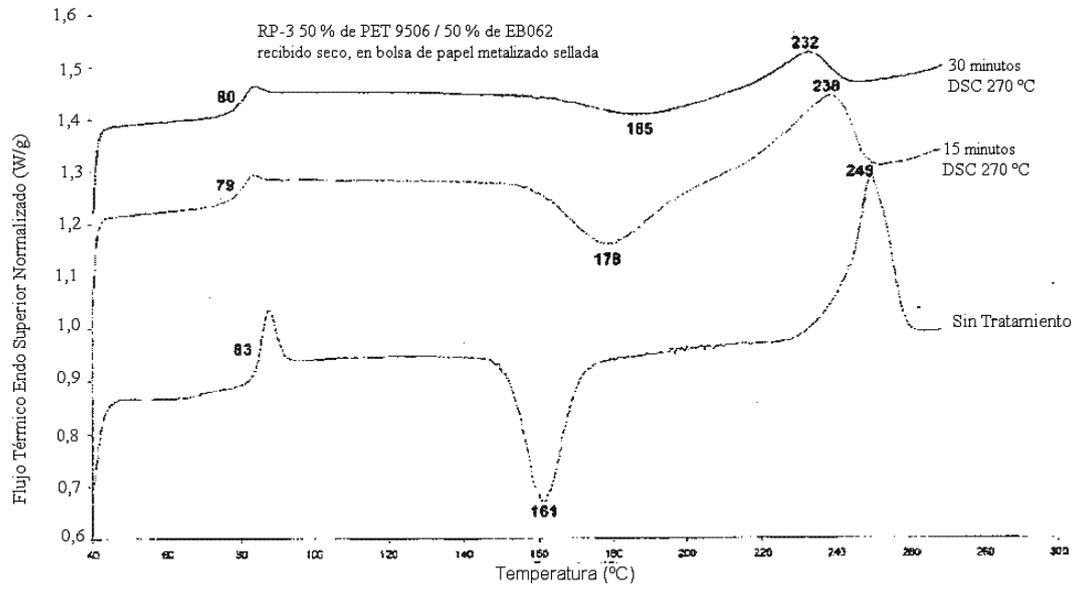


Figura 32

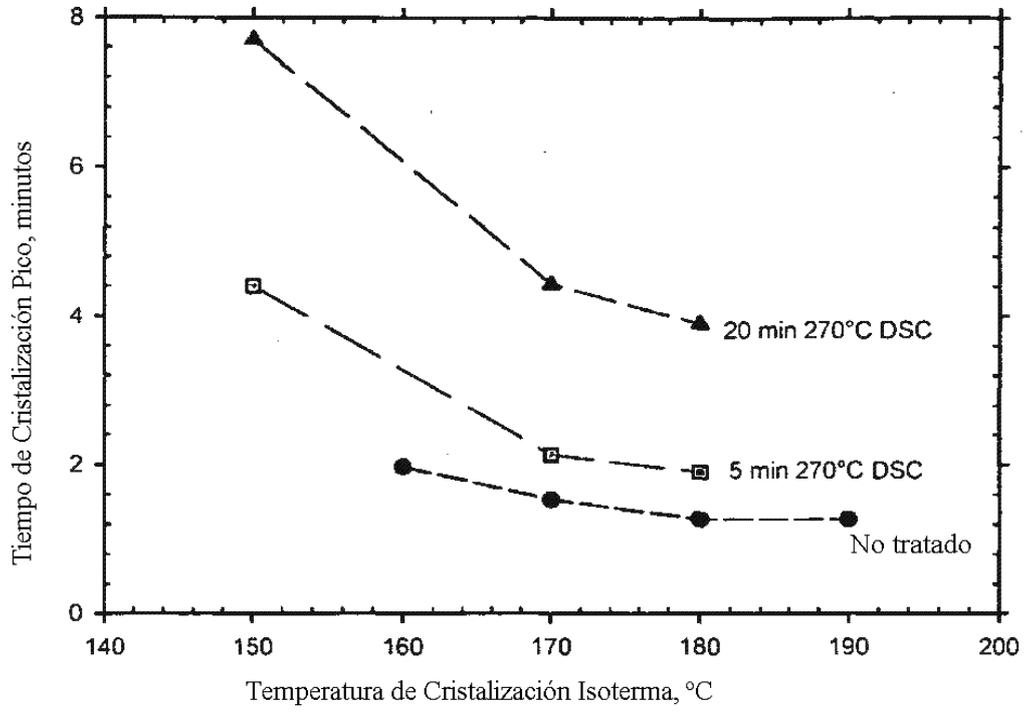


Figura 33