

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 038**

51 Int. Cl.:

B32B 1/00 (2006.01)

B32B 1/02 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2005 PCT/US2005/030534**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2006 WO06028748**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2005 E 05791662 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 1786620**

54 Título: **Polímeros de poliéster de punto de fusión bajo**

30 Prioridad:

02.09.2004 US 606733 P
21.12.2004 US 18119

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2018

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 Garcia, Nuevo Leon 66265, MX

72 Inventor/es:

EKART, MICHAEL, PAUL;
COLHOUN, FREDERICK, LESLIE;
JERNIGAN, MARY, THERESE;
WEINHOLD, STEPHEN y
ARMENTROUT, RODNEY, SCOTT

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 654 038 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

Polímeros de poliéster de punto de fusión bajo

5 **REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS**

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud Provisional de Estados Unidos N.º 60/606.733, presentada el 2 de septiembre de 2004.

10 **1. Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso de formar un artículo como una preforma de botella, un contenedor o una lámina a partir de un polímero de poliéster.

15 **2. Antecedentes de la invención**

20 Cuando las partículas de polímero de poliéster se moldean en artículos, primero se secan para eliminar la humedad que de otra forma causaría escisión de la cadena y una pérdida excesiva de la viscosidad intrínseca (It. V.) durante el proceso de moldeado. El tiempo de secado puede acortarse aumentando la temperatura de secado. Para aumentar la temperatura de secado, las partículas de poliéster deben primero cristalizarse para evitar que los pellets se peguen a su temperatura de transición de cristal (aproximadamente 80°C). Al cristalizar primero las partículas de poliéster, pueden conseguirse temperaturas de secado de hasta aproximadamente 190°C, por encima de la cual el aire calentado comienza a causar que el polímero amarillee.

25 Los pellets se cristalizan normalmente a aproximadamente 140-180° C durante aproximadamente 40 minutos a 1 hora, luego se precalientan a aproximadamente 180-215°C durante 1 a 4 horas, y luego polimerizan a estado sólido a aproximadamente 200-220° C durante 8 a 12 horas para aumentar su peso molecular en el estado sólido. Las altas temperaturas y los largos tiempos en los procesos de cristalización y paso al estado sólido combinados normalmente transmiten a los pellets un grado de cristalinidad que supera el 50% y puntos de fusión por encima de los 220° C. Dichos alta cristalinidad y alto punto de fusión en el polímero es una desventaja en la zona de extrusión para un proceso de moldeado, ya que se requiere más energía para fundir las partículas de polímero a medida que el grado de cristalinidad y/o punto de fusión aumenta. Esta cantidad de energía aplicada a los pellets cristalizados dependerá de la naturaleza del polímero, ya que cada polímero tiene un calor latente de fusión diferente, y el grado de cristalinidad en cualquier pellet concreto. Para una composición de polímero concreta, aumentar el grado de cristalinidad aumenta la masa de las regiones cristalinas, aumentando así la energía requerida para fundir las partículas. Por tanto, sería deseable fundir las partículas de extrusión con un grado más bajo de cristalinidad para ahorrar costes de energía. El ahorro de costes de energía puede manifestarse de varias formas, incluyendo el consumo de energía total reducido para el motor de husillo y los elementos térmicos. Alternativamente, la misma cantidad de energía puede aplicarse para procesar los pellets de forma más eficiente reduciendo el tiempo de fusión, reduciendo así el tiempo del ciclo y/o la generación de acetaldehído.

45 Con el uso de partículas de polímero de poliéster con altos niveles de cristalinidad y/o altos puntos de fusión, frecuentemente se requiere una temperatura más alta para procesar el polímero, lo que resulta en un aumento del índice de producción de acetaldehído, aumentando así la cantidad total de acetaldehído presente en la fusión o en los artículos formados a partir de la fusión. Por tanto, las partículas de polímero de poliéster alimentadas al extrusor o a la máquina de moldeado por inyección deberían tener también un nivel bajo de acetaldehído residual para ayudar a reducir el nivel general de acetaldehído en la fusión y los artículos formados a partir del polímero fundido.

50 Antes de polimerizar a estado sólido las partículas de poliéster, los pellets se preparan también en cristalizadores a altas temperaturas para mitigar la aglomeración en las zonas de paso a estado sólido, que operan a altas temperaturas necesarias para avanzar el peso molecular de las partículas. Este proceso de cristalización combinado con el recocido o refinado de los cristales durante el largo proceso de paso a estado sólido en caliente transmite a los pellets altos puntos de fusión de aproximadamente 220°C y más. Además, con altos puntos de fusión, la temperatura aplicada a los pellets en el secador puede aumentarse. Sin embargo, los altos puntos de fusión tienen la desventaja de necesitar también un ligero aumento de la temperatura de fusión del polímero en el extrusor en unos grados, aumentando así el tiempo de enfriado de los productos moldeados, aumentando el tiempo del ciclo, y aumentando el potencial de formación de más acetaldehído. Por otra parte, en el proceso de paso a estado sólido, las altas temperaturas aplicadas al polímero pueden recocer el polímero, con el efecto de que a veces, algunas partículas no se funden completamente en la zona de extrusión, causando así deformidades en el producto moldeado.

60

3. Resumen de la invención

5 La invención se refiere a un proceso de formar un artículo como una preforma de botella, un contenedor o una lámina como se define en la reivindicación 1 y las reivindicaciones 2 a 6 dependientes de aquella. y

4. Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 ilustra un modelo de laboratorio de una columna de cromatógrafo modificada usada para realizar experimentos.

5. Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se entenderá más fácilmente haciendo referencia a la descripción detallada siguiente de la invención. Debe comprenderse que esta invención no está limitada a los procesos y condiciones específicos descritos, ya que los procesos y/o condiciones del proceso para procesar artículos de plástico como tal pueden, por supuesto, variar.

20 También se debe tener en cuenta que, como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias plurales. Por ejemplo, la referencia procesar una "preforma," "artículo," "contenedor," o "botella" termoplásticos está indicada para que incluya multitud de preformas, artículos, contenedores o botellas termoplásticos. La referencia al procesamiento de un polímero a una temperatura indicada o con un elemento térmico incluye otras temperaturas y elementos térmicos adicionales, si se desea, además del indicado en diferentes momentos a lo largo del historial de procesamiento a menos que se indique lo contrario. Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretende incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además de los indicados.

25 Los intervalos pueden expresarse en el presente como "dentro de" o "entre" o desde un valor a otro. En cada caso, los puntos finales se incluyen en el intervalo. Los intervalos se expresan como siendo mayor de o menor de un valor que excluya los puntos finales.

30 "Comprende" o "contiene" o "presenta" significa que por lo menos el compuesto, el elemento, la partícula, o la etapa del procedimiento, etc. indicado debe estar presente en la composición o el artículo o el procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, materiales, partículas, etapas del procedimiento, etc., incluso si los otros compuestos, materiales, partículas, etapas del procedimiento, etc. tienen la misma función que el indicado.

35 Independientemente del contexto, la expresión de una temperatura significa la temperatura aplicada al polímero a menos que se exprese lo contrario como la temperatura del polímero o fusión "real".

40 También debe entenderse que la mención de una o más etapas del procedimiento no descarta la presencia de etapas adicionales del procedimiento o de las etapas de procedimientos de intervención entre esas etapas explícitamente identificadas.

45 Los valores de viscosidad intrínseca descritos en la presente descripción se establecen en unidades dL/g tal como se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para lh.V. y de lh.V. a lt.V:

$$50 \quad \eta_{inh} = [\ln (t_s/t_o)]/C$$

donde η_{inh} = viscosidad inherente a 25°C con 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 la muestra a través de un tubo capilar

55 t_o = Tiempo de flujo de blanco de disolvente a través de un tubo capilar

C = Concentración de polímero en gramos por 100 mL de disolvente (0,50 %)

La viscosidad intrínseca es el valor límite a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Se define por

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

la siguiente ecuación: $C \rightarrow 0$ $C \rightarrow 0$

donde η_{int} = viscosidad intrínseca

η_r = Viscosidad relativa = t_s/t_0

5 η_{sp} = Viscosidad específica = $\eta_r - 1$

La calibración de los instrumentos implica replicar el ensayo de un material de referencia estándar y después la aplicación de las ecuaciones matemáticas adecuadas para producir los valores lh.V. "aceptados".

10 **Factor de calibración = lh.V. aceptado del material de referencia /Promedio de determinaciones replicadas**
lh.V. corregida = lh.V. calculada x Factor de calibración

La viscosidad intrínseca (lt.V. o η_{int}) puede estimarse usando la ecuación de Billmeyer siguiente:

15
$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{lh.V. corregida}} - 1] + (0,75 + \text{lh.V. corregida})$$

Se divulga un conjunto de partículas de polímero de poliéster que comprende más del 75% de polímero de poliéster virgen, las partículas presentan:

- 20 A) una lt.V. de al menos 0,72 dL/g, y
 B) 10 ppm o menos de acetaldehído residual; y
 C) al menos dos picos de fusión, donde uno de dichos picos de fusión es un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 140° C a 220° C y que presenta un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g, o que presenta uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido térmico DSC, tiene una
 25 curva de calentamiento que parte de una línea de referencia en la dirección endotérmica a una temperatura de menos de o igual a 200°C, o menos de o igual a 190° C, o menos de o igual a 180° C.

Las partículas preferiblemente tienen un bajo grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20% y un grado máximo de cristalinidad T_{cmax} definido por la ecuación:

30
$$T_{cmax} = 50\% - CA - OH$$

donde CA es el % molar total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos a los residuos de ácido tereftálico, en base a un % molar 100 de los residuos de ácido carboxílico en los polímeros de poliéster, y OH es el % molar total de todos los residuos de compuesto funcional de hidroxilo distintos a los residuos de etilenglicol, en base a un % molar 100 de los residuos de compuestos funcionales de hidroxilo en los polímeros de poliéster.

La composición del polímero de poliéster está en su forma aislada ya que se transmite un grado de cristalinidad, a diferencia de las composiciones de poliéster en un proceso de fase de fusión o como una fusión en el extrusor ya que como fusión, la cristalinidad desaparece.

La forma de las partículas de polímero de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas diferenciadas con forma regular o irregular sin limitación en sus dimensiones, incluyendo copos, estrellas, esferas, pellets convencionales, agujas, pastillas y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, película, preformas, hebras o fibras.

Las partículas deseablemente tienen un número de peso medio de al menos 0,10 g por 100 partículas, más preferiblemente 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 realización, se proporciona un conjunto de partículas que ocupa un volumen de al menos 1 metro cúbico, o al menos 3 metros cúbicos, o al menos 5 metros cúbicos.

El "conjunto" de partículas de polímero de poliéster es de al menos 10 partículas aisladas, preferiblemente dentro de los intervalos de peso y volumen expresados anteriormente. El conjunto de partículas de poliéster exhibe las características expresadas en el presente como un promedio entre un muestreo aleatorio de 10 o más partículas en el conjunto de partículas. Al igual que en cualquier proceso de fabricación, es posible obtener partículas anómalas que exhiben características dentro o fuera de las indicadas en el presente. Las partículas de la invención, sin embargo, exhiben las características indicadas en el conjunto, y estas características pueden medirse tomando una muestra aleatoria de al menos 10 partículas y determinando las características indicadas como un promedio entre

las diez partículas. Las diez partículas pueden medirse juntas en un análisis o cada partícula puede analizarse por separado.

5 El conjunto de partículas de polímero de poliéster se empaqueta deseablemente en un contenedor. Ejemplos de contenedores adecuados para contener las partículas son silos de almacenamiento para contener las partículas en espera de su envío desde una ubicación a otra. Otro ejemplo de contenedor es una tolva secadora conectada a un extrusor o máquina de moldeado por inyección. Otro ejemplo de contenedor para contener las partículas es un contenedor de transporte, como una caja Gaylord, un cajón, una vagoneta, un tráiler que puede engancharse a un camión, un tambor, una bodega de carga en un barco, o cualquier otro embalaje adecuado usado para transportar partículas. Así, se proporcionan contenedores con partículas que están acabadas y listas para su envío o en envío a 10 un cliente para convertir los pellets en un artículo. Las partículas han sido sometidas por el fabricante de partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula con las características aceptables para sus clientes que convierten los pellets en artículos. En la realización donde los pellets pueden ocupar una tolva secadora, el convertidor de pellets coloca el conjunto de pellets en la tolva secadora y elimina la humedad de los pellets para impedir una degradación IV excesiva durante el proceso de fusión. 15

En todas esas realizaciones, las partículas en los contenedores tienen como mínimo las siguientes características:

20 A) una lt.v. de al menos 0,72 dL/g, y
 B) 10 ppm o menos de acetaldehído residual; y
 C) al menos dos picos de fusión, donde uno de dichos picos de fusión es un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 140° C a 220° C y que presenta un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g, o que presenta uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido DSC, tiene un trazado de calentamiento que parte de una línea de referencia en la dirección endotérmica a una temperatura de menos de o 25 igual a 200°C, o menos de o igual a 190° C, o menos de o igual a 180° C.

En una realización preferida, el conjunto de partículas no se polimeriza en estado sólido, y en una realización más preferida, se proporciona un conjunto de partículas en un contenedor, más preferiblemente un contenedor de transporte, que no ha sido polimerizado en estado sólido. 30

Las partículas de polímero de poliéster son sólidas a 25° C y 1 atmósfera. Las partículas de poliéster tienen una resistencia de fusión suficiente para hacerlas adecuadas para aplicaciones contenedoras como botellas y bandejas. La lt.v. de las partículas de poliéster es de al menos 0,72 dUg. Por ejemplo, la lt.v. de las partículas de poliéster puede ser de al menos 0,75 dUg, o al menos de 0,78 dUg, o al menos de 0,81 dUg, y hasta aproximadamente 1,2 35 dL/g o 1,1 dUg. En una realización relacionada, las partículas de polímero de poliéster descritas anteriormente tienen una lt.v. de al menos 0,75 dL/g.

El "polímero de poliéster" es cualquier polímero termoplástico de poliéster. Los polímeros termoplásticos de poliéster se distinguen de los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles en que los polímeros termoplásticos no presentan una estructura ordenada apreciable mientras que en la fase (de fusión) líquida, se pueden volver a fusionar y a moldear en un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles no son adecuados para las aplicaciones previstas como embalaje o para estiramiento en un molde para crear un contenedor. 40

El polímero de poliéster contiene unidades repetidas de tereftalato de etileno en la cadena de polímero. Los polímeros de poliéster y copolímeros más preferidos son los que comprenden :

50 (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80% molar de los residuos del ácido tereftálico o derivados del ácido tereftálico, o las mezclas de los mismos, y
 (ii) un componente hidroxilo que comprende al menos un 80% molar de los residuos de etilenglicol,

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

55 Normalmente, los poliésteres como el tereftalato de polietileno se forman mediante la reacción de un diol como el etilenglicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster dialquilo C₁-C₄ para producir un monómero y/o oligómeros de éster, que después se policondensan para producir el poliéster. Durante el procedimiento, se pueden hacer reaccionar más de un compuesto que contiene grupo(s) de ácido carboxílico o los derivados de los mismos. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de 60 los mismos que se convierten en parte de dicho producto poliéster comprenden el "componente de ácido

carboxílico". El % molar de todos los compuestos que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos que están presentes en el producto suman hasta 100. Los "residuos" de compuesto(s) que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos que están presentes en dicho producto poliéster se refieren a la porción de dicho(s) compuesto(s) que permanecen en dicho producto poliéster después de que dicho(s) compuesto(s) se condense(s) con un/unos compuesto(s) que contienen grupo(s) hidroxilo y después se policondensan para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variada.

Más de un compuesto que contiene grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos pueden llegar a formar parte del/los producto(s) de polímero de poliéster. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos que se convierten en parte de dicho producto poliéster comprenden el componente hidroxilo. El % molar de todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos que llegan a ser parte de dicho producto(s) suman hasta 100. Los "residuos" de compuesto(s) funcional(es) de hidroxilo o derivados de los mismos que llegan a ser parte de dicho producto poliéster se refiere a la porción de dicho(s) compuesto(s) que permanece en dicho producto poliéster después de que dicho(s) compuesto(s) se condense con un/unos compuesto(s) que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos y después se policondensan para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variada.

El % molar de los residuos hidroxilos y los residuos de ácido carboxílico en el/los producto(s) se puede determinar mediante RMN de protón.

En una realización preferida, el polímero de poliéster comprende:

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende por lo menos un 90% molar, o por lo menos un 92% molar, o por lo menos un 96% molar de los residuos del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende por lo menos un 90% molar, o por lo menos un 92% molar, o por lo menos un 96% molar de los residuos de etilenglicol,

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

La reacción del componente ácido carboxílico con el componente hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a los porcentajes molares indicados ya que se puede utilizar un amplio exceso de componente hidroxilo si se desea, por ejemplo, del orden de hasta un 200% molar en relación con el 100% molar del componente de ácido carboxílico utilizado. El polímero de poliéster formado por la reacción contendrá, sin embargo, las cantidades indicadas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de etilenglicol.

Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftaleno dicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo C₁ - C₄ y naftalatos de dialquilo C₁ - C₄, como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo 2,6.

Además de un componente diácido del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o las mezclas de los mismos, el/los componente(s) del ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más modificadores adicionales de compuestos de ácido carboxílico. Dichos modificadores adicionales del compuesto del ácido carboxílico incluyen compuestos de ácido mono-carboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número más elevado de grupos de ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos alifáticos cíclicos que presentan preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) ácido son el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, y similares, siendo el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y el ácido ciclohexanodicarboxílico los más preferidos. Se debe entender que el uso de los correspondientes anhídridos ácidos, ésteres y cloruros ácidos de estos ácidos está incluido en el término "ácido carboxílico". También es posible que compuestos de tricarbóxilo y compuestos con un número mayor de grupos de ácidos carboxílicos modifiquen el poliéster.

Además de un componente hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente hidroxilo del presente poliéster puede incluir modificadores adicionales monoles, dioles o compuestos con un número mayor de grupos hidroxilos. Los ejemplos de compuestos hidroxilo modificadores incluyen dioles alifáticos cíclicos que presentan

preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que presentan preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de dichos dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 3-metil -(2,4) -pentanodiol; 2-metil -(1,4) -pentanodiol-; 2,2,4-trimetil (1,3)-pentanodiol; 2,5-etil -(1,3)-hexanodiol ; 2,2-dietil (1,3)- propanodiol-; (1,3)-hexanodiol; 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferentemente dichos co-monómeros como ácido isoftálico, naftaleno de ácido dicarboxílico, ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

Las composiciones de los pellets de poliéster pueden incluir mezclas de tereftalatos de polialquileno y/o naftalatos de polialquileno junto con otros polímeros termoplásticos como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster comprenda una mayoría de polímeros de poliéster, más preferentemente en una cantidad de por lo menos un 80% en peso, o por lo menos un 95% en peso, y más preferentemente de un 100% en peso, en base al peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo rellenos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan ningún relleno, fibras, o modificadores de impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.

Las composiciones de poliéster pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para lograr la esterificación y la policondensación. Los procesos de fabricación con fase de fusión de poliéster incluyen condensación directa de ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en la presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en la presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster normalmente en la presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolimerización y acabado en la presencia de un catalizador de policondensación.

Una vez fabricado el polímero de poliéster en la polimerización de la fase de fusión se solidifica. El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster a partir del proceso de fase de fusión no está limitado. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido a partir de la fase de fusión puede dirigirse a través de una matriz, o simplemente cortarse, o dirigirse a través de una matriz seguido del corte del polímero fundido. Una bomba de engranajes puede usarse como la fuerza motriz para impulsar el polímero de poliéster fundido a través de la matriz. En vez de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse a un extrusor de husillo individual o doble y extrusionarse a través de una matriz, opcionalmente a una temperatura de 190°C o más en la boquilla del extrusor. Una vez que pase a través de la matriz, el polímero de poliéster puede extraerse en hebras, ponerse en contacto con un fluido frío y cortarse en pellets, o el polímero puede granularse en un cabezal de matriz, opcionalmente sumergido en agua. La fusión de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para eliminar las partículas de un tamaño designado antes de ser cortada. Puede utilizarse cualquier procedimiento y aparato convencional para la peletización o troceado en dados, incluyendo, pero sin limitación, troceado en dados, peletización en hebras y peletización en hebras (conducción forzada), pastilladoras, peletizadoras con anillo de agua, peletizadoras por superficie en caliente, peletizadoras sumergidas en agua y peletizadoras centrifugadas.

El polímero de poliéster se cristaliza parcialmente para producir partículas semicristalinas. El procedimiento y aparato usado para cristalizar el polímero de poliéster no está limitado, e incluye cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización puede producirse en un recipiente agitado mecánicamente; un lecho fluidizado; un lecho agitado mediante movimiento de fluido; un recipiente o tubo no agitado; cristalizado en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferiblemente a 140° C hasta 190° C; o por cualquier otro medio conocido en la técnica. Además, el polímero puede cristalizarse por tensión. El polímero también puede introducirse en un cristizador con una temperatura del polímero por debajo de su T_g (desde el cristal), o puede introducirse en un cristizador con una temperatura del polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, el polímero fundido a partir del reactor de polimerización de la fase de fundición puede introducirse a través de una placa de matriz y cortarse sumergido en agua, y luego inmediatamente introducirse en un reactor de cristalización térmica sumergido donde el polímero se cristaliza bajo el agua. Alternativamente, el polímero fundido puede cortarse, permitir que se enfríe por debajo de su T_g , y luego introducirse en un aparato de cristalización térmica sumergido o en cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O, el polímero fundido puede cortarse de cualquier forma convencional, permitir que se enfríe por debajo de su T_g , almacenarse opcionalmente, y luego cristalizarse. Opcionalmente, el polímero cristalizado puede pasarse a estado sólido de acuerdo con procedimientos conocidos.

La cristalización y recocido son efectivos para transmitir el grado de cristalinidad y las características de punto de fusión deseados el polímero de poliéster. Las partículas de polímero de poliéster tienen al menos dos picos de fusión

en un primer barrido térmico DSC, donde uno de los dos picos de fusión mencionados es un punto de fusión de pico bajo con una temperatura máxima dentro del intervalo de 140° C a 220° C y con un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Punto de fusión se refiere a la temperatura máxima de endotérmica sobre un calorímetro de barrido diferencial (DSC) que aumenta la temperatura hacia arriba a una proporción de 20° C/min en una muestra que pesa aproximadamente 10 mg. No es necesario ejecutar un análisis DSC sobre las partículas, sino solo que las partículas tengan la morfología indicada. Las pruebas indicadas revelan las propiedades del polímero y solo es necesario ejecutarlas para determinar si un polímero tiene o no tiene las características indicadas.

En una realización, las partículas de polímero de poliéster exhiben al menos dos picos de fusión. El punto de fusión de pico bajo se considera como T_{m1a} como se explicará más adelante, que se clasifica como un pico de fusión cuando el área bajo la curva de calentamiento sobre un primer barrido térmico DSC es de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Si el área bajo la curva es inferior a 1 J/g, la incertidumbre de si una curva es realmente un pico o no es demasiado alta. Además, puede determinarse que existen al menos dos picos cuando los endotérmicos sobre un barrido DSC exhiben al menos cuatro pendientes, una primera pendiente que parte desde una línea de referencia, una segunda pendiente de signo opuesto desde la primera pendiente, y una tercera pendiente de signo opuesto desde la segunda pendiente, y una cuarta pendiente de signo opuesto desde la tercera pendiente. Las ubicaciones de temperatura en los picos sobre cada curva definen los puntos de fusión en esa curva de calentamiento. Con el fin de calcular el área de los endotérmicos de fusión, el punto divisor entre los dos picos está en el punto entre los picos donde la curva está más cerca de la línea de referencia.

En esta realización, si dos o más picos aparecen sobre una curva de calentamiento a partir de un primer barrido térmico DSC, entonces el primer pico es el punto de fusión de pico bajo T_{m1a} , y el segundo pico es el punto de fusión de pico alto T_{m1b} de forma que $T_{m1a} < T_{m1b}$. El punto de fusión de pico bajo de las partículas de polímero está en un intervalo de 130° C a 220° C. Preferiblemente, el punto de fusión de pico bajo del polímero de poliéster tiene una temperatura máxima de al menos 140° C, o al menos 150° C, o al menos 160° C, o al menos 170° C y no supera los 210° C, o los 200° C, o los 195° C.

En algunos casos, particularmente a baja cristalinidad debido a la cristalización a temperaturas relativamente bajas y/o durante tiempos cortos, la redistribución de los cristales puede producirse tan rápidamente en el instrumento DSC durante los primeros barridos térmicos con proporciones de barrido de 20° C/min, que el punto de fusión bajo no se detecta. El punto de fusión bajo puede entonces verse aumentando la proporción de la rampa de temperatura del instrumento DSC y utilizando muestras más pequeñas. Si la muestra tiene un pico de fusión bajo, se verá a proporciones de barrido más altas. Pueden usarse proporciones de barrido de hasta 500° C/min. Para muestras pasadas a estado sólido que experimentan temperaturas relativamente altas durante tiempos relativamente largos y exhiben solo un único pico de fusión a una proporción de barrido de 20° C/min, no se espera ningún pico de fusión bajo incluso a proporciones de barrido más altas.

En algunos casos, dependiendo del historial térmico específico de los pellets de resina de poliéster, la curva térmica del DSC obtenida tras un primer barrido térmico DSC puede exhibir un máximo relativo endotérmico en el lado de la baja temperatura del punto de fusión endotérmico principal en vez de dos picos de fusión independientes y bien definidos. Un máximo relativo endotérmico de temperatura baja de este tipo se define mediante la curva obtenida tomando la primera derivada con respecto a la temperatura de la curva DSC original. El máximo relativo aparece como un pico en la curva derivada. Con el aumento de temperatura, la curva derivada parte de la línea de referencia (en la temperatura A) en la dirección endotérmica a una temperatura preferiblemente inferior a o igual a 200° C o inferior a o igual a 190° C, o inferior a o igual a 180° C, luego consigue un desplazamiento máximo desde la línea de referencia, y luego invierte la dirección y se acerca o vuelve a la línea de referencia pero no cruza la línea de referencia. A temperaturas aún más altas, la curva derivada invierte la dirección (en la temperatura B) y de nuevo se dobla hacia la dirección endotérmica, marcando el principio del punto de fusión primario en la curva DSC original. El calor de fusión representado por el máximo relativo se corresponde con el área bajo la curva DSC original entre las temperaturas A y B, y debe ser mayor que o igual al valor absoluto de 1 J/g para que se considere un máximo relativo verdadero. Aquellos expertos en la técnica reconocerán que puede aparecer un pequeño ruido instrumental en la curva DSC original como subidas de alta amplitud y corta duración en la curva derivada. Dicho ruido puede filtrarse al requerir que todas las características en la curva derivada que se extiendan menos de 5° C se ignoren.

Los puntos de fusión extremadamente altos, por ejemplo, aquellos en el orden de 230° C o más, no son necesarios para secar de forma efectiva las partículas de polímero de poliéster a temperaturas que varían de los 140 a los 190° C como se creía. Ahora se proporciona una partícula de polímero que está cristalizada y tiene un punto de fusión más bajo para proporcionar la flexibilidad, si así se decide, de disminuir la temperatura de procesamiento de fusión en 1° C o más, o en aproximadamente 3° C o más, y así reducir el nivel de acetaldehído generado sin tener que disminuir la temperatura de secado en la tolva secadora que alimenta la zona de procesamiento de fusión. Aunque

5 existe el potencial de que las partículas que tienen un punto de fusión de 230° C o más se sequen a temperaturas más altas en el orden de 200° C o más, el límite de temperatura de secado práctico está en aproximadamente 190° C en cualquier caso, porque por encima de los 190° C, la partícula comienza a decolorarse al aire. Además, es deseable utilizar pellets que ofrecen la flexibilidad de disminuir la temperatura del punto fijo máximo para los elementos térmicos. Cualquier curso de acción, o ambos combinados, disminuirá la cantidad de acetaldehído generado en la zona de procesamiento de fusión, y también disminuirá el tiempo de enfriado necesario para un artículo moldeado.

10 En otra realización, las partículas de polímero pueden tener uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido térmico DSC, tienen una curva de calentamiento que parte desde la línea de referencia en la dirección endotérmica a una temperatura de menos de o igual a 200° C, o menos de o igual a 190° C, o menos de o igual a 180° C. En esta realización, la curva de calentamiento DSC puede exhibir solo un punto de fusión, o puede exhibir dos puntos de fusión. En cualquier caso, el historial térmico de las partículas es tal que exhiben al menos un punto de fusión que, cuando se mide en un primer barrido térmico DSC, muestra una curva de calentamiento que comienza a partir desde la línea de referencia a una temperatura de menos de o igual a 200° C. En esta realización, el área de la curva endotérmica representada por el pico de fusión que parte de la línea de referencia por debajo de o igual a 200° C es al menos el valor absoluto de 1 J/g.

20 En todas las realizaciones, el área de la curva endotérmica puede tener ser al menos el valor absoluto de 1,5 J/g, o al menos el valor absoluto de 2 J/g.

25 En una realización preferida, las condiciones del cristizador se ajustan para producir partículas de polímero que tienen un grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20% y un grado máximo de cristalinidad T_{cmax} definido por la ecuación:

$$T_{cmax} = 50\% - CA - OH$$

30 donde CA es el % molar total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos a los residuos de ácido tereftálico, en base a un % molar 100 de los residuos de ácido carboxílico, y OH es el % molar total de todos los residuos de compuesto funcional de hidroxilo distintos a los residuos de etilenglicol, en base a un % molar 100 de los residuos de compuestos funcionales de hidroxilo. El grado de cristalinidad en la composición de poliéster es inferior al encontrado en los pellets comerciales convencionales que normalmente superan el 55% e incluso más del 60%. A un grado de cristalinidad inferior al 20%, la tendencia de las partículas para adherirse entre ellas y al equipo secador es demasiado grande. Al mantener el grado de cristalinidad dentro de los límites expresados anteriormente, en combinación con las otras características de la invención, los costes energéticos en la zona de procesamiento de fusión se reducen, como el amperaje al motor de husillo o la alimentación a los elementos térmicos.

40 En la realización preferida donde el polímero de poliéster se cristaliza a un grado dentro de la fórmula, un polímero que contiene únicamente residuos de ácido tereftálico y etilenglicol, también conocido en este sector como un homopolímero, puede lograr un grado máximo de cristalinidad del 50%. Un polímero de poliéster modificado con un material inicial distinto al ácido tereftálico o etilenglicol tendrá un grado de cristalinidad de menos del 50%. Por ejemplo, un polímero de tereftalato de polietileno modificado con residuos de ácido isoftálico con un % molar 2 y residuos de dietilenglicol con un % molar 2,7 tendrá un grado máximo de cristalinidad del 45,3% (50-2-2,7).

45 Más preferiblemente, los pellets se cristalizan hasta un grado de cristalización de al menos el 25%, o al menos el 30%, o al menos el 32%. Aunque no hay un límite superior preferido por debajo del grado máximo de cristalinidad calculado como se indica en la fórmula, en muchos casos el grado de cristalinidad no supera el 45%, o no más de un 40%.

50 La temperatura de fusión del pellet y el grado de cristalinidad se determina usando la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Le peso de muestra para esta medición es de 10±1 mg y la muestra consiste en (1) una parte de un pellet individual, o más preferiblemente (2) una muestra tomada de varios gramos de pellets triturados criogénicamente. Se realiza el primer barrido térmico. La muestra se calienta desde aproximadamente 25° C y se continúa de forma ascendente hasta aproximadamente 290° C a una proporción de 20° C/minuto. El valor absoluto del área de los endotérmicos de fusión (uno o más) menos el área de cualquier exotérmicos de cristalización se determina. Esta área corresponde al calor neto de fusión y se expresa en Julios/gramo. El calor de fusión de PET 100% cristalino se ha considerado 119 Julios/gramo, de forma que la cristalinidad de la fracción por peso del pellet se calcula como el calor neto de fusión dividido por 119. Para obtener el peso. % de cristalinidad, la cristalinidad de la fracción del peso se multiplica por 100. A menos que se indique lo contrario, el punto de fusión en cada caso se

determina usando el mismo barrido DSC.

El porcentaje de cristalinidad se calcula a partir del:

- 5 Punto de fusión de pico bajo: T_{m1a}
 Punto de fusión de pico alto: T_{m1b}

10 Debe tenerse en cuenta que en algunos casos, particularmente a baja cristalinidad debido a la cristalización a temperaturas relativamente bajas y/o tiempos cortos, la redistribución de los cristales puede producirse tan rápidamente en el instrumento DSC durante los primeros barridos térmicos con proporciones de barrido de 20° C/min, que el punto de fusión verdadero, más bajo no se detecta. El punto de fusión más bajo puede entonces verse aumentando la proporción de la rampa de temperatura del instrumento DSC y utilizando muestras más pequeñas. Se utiliza un calorímetro Perkin-Elmer Pyris-1 para la calorimetría de alta velocidad. La masa del modelo se ajusta para que sea inversamente proporcional a la velocidad del barrido. Se utiliza una muestra de aproximadamente 1 mg a 500° C/min y aproximadamente 5 mg se utilizan a 100° C/min. Se utilizan platillos de muestras DSC típicos. La sustracción de la línea de referencia se realiza para minimizar la curvatura en la línea de referencia.

20 El punto de fusión de pico bajo y el grado de cristalinidad del polímero de poliéster se obtienen mediante, y se ven influenciados por un número de condiciones de cristalización y otros factores. Estas condiciones y factores incluyen controlar las condiciones de temperatura aplicadas al polímero durante la cristalización, el tiempo de permanencia dentro de la zona de cristalización, la naturaleza del polímero, la eficiencia del medio usado para cristalizar el polímero, y la tensión a la que se sometió el polímero. Aquellos expertos en cristalizar polímero de poliéster conocen las condiciones adecuadas en los cristalizadores convencionales para ajustar el punto de fusión y el grado de cristalinidad, y pueden obtener polímeros que tienen un punto de fusión y un grado de cristalinidad dentro de los intervalos indicados para una composición de polímero concreta. Por ejemplo, las temperaturas de cristalización 25 térmica suaves de 100° C a 200° C pueden usarse en los tiempos de estancia que varían de 1 minuto a 3 horas, las condiciones exactas dependiendo de la naturaleza del polímero. Aunque estas variables afectan al punto de fusión y al grado de cristalización del polímero, no todos los polímeros de poliéster cristalizados al mismo grado de cristalinidad tendrán los mismos puntos de fusión, y no todos los polímeros de poliéster que tienen los mismos puntos de fusión tendrán necesariamente el mismo grado de cristalinidad. Los polímeros de poliéster de diferentes 30 composiciones obtendrán diferentes puntos de fusión que otros polímeros de poliéster, incluso a los mismos grados de cristalinidad. Procesar muestras independientes de polímeros de poliéster idénticos en composición a diferentes tiempos de estancia bajo las mismas condiciones de temperatura también producirá polímeros de poliéster con diferentes grados de cristalinidad. Por tanto, el grado de cristalización puede variar entre dos polímeros de la misma composición. Además, el punto de fusión puede variar entre dos polímeros de diferente composición incluso si su 35 grado de cristalinidad es idéntico.

40 La composición del polímero de poliéster está formada por al menos polímero de poliéster un 75% virgen, más preferiblemente al menos un 78% en peso y puede ser un 80% en peso o más, o 95% en peso o más de material virgen, o completamente de material virgen. El material virgen puede incluir sobras de polímero o polímero rectificado, pero se distingue del polímero reciclado post consumo. Sin embargo, aunque el material virgen puede contener sobras de material o material rectificado, en una realización, las sobras de material o el material rectificado está ausente del polímero virgen.

45 Además del proceso de polimerización de la fase de fusión descrito anteriormente para hacer que el polímero de poliéster virgen tenga un peso molecular adecuado para aplicaciones de contenedor, es decir la It.V. \geq 0,72 dUg, seguido de la cristalización térmica a temperaturas relativamente suaves, por ejemplo entre 100° C y 200° C, pueden usarse también otros procesos para crear las composiciones de polímero de la invención. Por ejemplo, un polímero virgen con un nivel de cristalinidad y punto de fusión fuera de los intervalos puede volver a fundirse, por ejemplo en un extrusor, seguido de una cristalización térmica a temperaturas relativamente suaves (de 100° a 200° C) 50 Alternativamente, tras la polimerización en la fase de fusión a un peso molecular intermedio (It.V de 0,20 dL/g a 0,70 dL/g), el poliéster puede cristalizarse a temperaturas suaves hasta un grado de cristalización dentro del intervalo indicado, seguido de polimerización a estado sólido también a temperaturas suaves que varían de los 170° a los 200° C para aumentar la It.V. al adecuado para las aplicaciones de contenedor, aunque en este último caso, el tiempo de permanencia en la zona de polimerización en estado sólido se aumenta, la presión se disminuye más, la 55 proporción de flujo de gas inerte se aumenta, o cualquier combinación de estos.

60 Preferiblemente, el polímero de poliéster se fabrica en una reacción de policondensación de fase de fusión a un It.V de al menos 0,72 dL/g. En otra realización preferida, se proporciona un contenedor de transporte que contiene partículas de poliéster que no han sido polimerizadas a estado sólido y tiene la It.V., punto de fusión y las características AA descritas en el presente. En otra realización, las partículas se introducen en un secador seguido

del procesamiento de fusión de las partículas para formar un artículo, en el cual las partículas no han sido polimerizadas a estado sólido y tienen las características descritas anteriormente.

5 Estas realizaciones son preferidas porque los pellets sometidos a un proceso de polimerización a estado sólido normalmente son cristalizados primero para transmitirles un grado de cristalinidad y un punto de fusión lo suficientemente altos para evitar que se adhieran en las condiciones de alta temperatura aplicadas en la zona de polimerización a estado sólido. El proceso de cristalización que precede al proceso de polimerización a estado sólido generalmente transmite a los pellets altos grados de cristalinidad para mitigar la aglomeración en los reactores de estado sólido que funcionan a altas temperaturas. Los pellets obtenidos a partir del proceso de paso a estado sólido
10 generalmente tienen puntos de fusión altos de aproximadamente 220° C o más. Los altos puntos de fusión tienen la desventaja aumentar la temperatura de fusión del polímero en el extrusor en unos grados, aumentando así el tiempo de enfriado requerido de los productos moldeados lo que puede aumentar el tiempo del ciclo de la máquina y aumentar el potencial de formación de más acetaldehído. Además, los pellets obtenidos a partir de procesos de polimerización a estado sólido también tienden a tener un alto grado de cristalinidad, superior a aproximadamente el 50%, lo que aumenta el calor latente de fusión, aumentando así la energía requerida para fundir las partículas. Finalmente, en el proceso de polimerización a estado sólido, las altas temperaturas aplicadas al polímero durante largos tiempos pueden a veces recocer el polímero, con el efecto de que algunas partículas no se funden completamente en la zona de procesamiento, causando así deformidades en el producto moldeado o extruido. Por tanto, se prefiere no polimerizar a estado sólido las partículas, y proporcionar a las partículas una lt.v. adecuada creado en el proceso de fase de fusión para la producción de las partículas.
20

Las partículas de poliéster de la invención contienen 10 ppm o menos de acetaldehído (según la medición de ASTM F2013-00 "Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector"), y más deseablemente, aproximadamente 7 ppm o menos, o 3 ppm o menos de acetaldehído residual ("AA"). Esto puede conseguirse mediante la separación por gas del AA de las partículas. Alternativamente, o además de la separación por gas, podría añadirse un eliminador de acetaldehído al polímero, que tiene la ventaja inherente de reducir también la velocidad de generación de acetaldehído. Si se añade el eliminador una vez que la separación de AA se haya completado esencialmente, el eliminador disminuirá la cantidad de AA en el artículo moldeado, como una preforma de botella, reaccionando con el AA que se ha formado tras la fusión. Si se añade un exceso de eliminador antes de la separación del AA o en vez de la separación de AA, podría haber parte que no se ha consumido y puede disminuir la cantidad de AA en el artículo moldeado. Alternativamente, puede haber dos o más puntos de adición para un eliminador de AA.
25

35 En una operación de separación por gas, un gas como el aire o un gas inerte como el nitrógeno se pone en contacto con las partículas de polímero de poliéster a equicorriente o a contracorriente, preferiblemente a contracorriente del flujo de las partículas en un recipiente en un proceso continuo o discontinuo, preferiblemente un proceso continuo. La temperatura del gas introducido en el recipiente de separación de AA no está particularmente limitado, pero preferiblemente será desde ambiental a 40° C, y más preferiblemente aproximadamente ambiental. La temperatura del gas que sale del recipiente de separación se aproximará a la temperatura de los pellets introducidos en el recipiente. Así, si las partículas se introducen a 100° C, la temperatura de salida del gas será de aproximadamente 100° C +/- 20° C. La temperatura del gas que sale del recipiente no debería superar la temperatura a la cual el peso molecular de las partículas se avanza en el estado sólido. El tiempo de permanencia de las partículas depende de la temperatura del gas y la proporción de masa/gas de la partícula, pero en general, el tiempo de permanencia varía de
40 1 hora a 24 horas. La composición de gas no está particularmente limitada, e incluye nitrógeno, dióxido de carbono, o aire ambiental. No es necesario que el gas esté seco, ya que la función del gas no es secar los pellets, sino separar el AA residual de los pellets. Si se desea, sin embargo, el gas puede secarse.
45

Aunque la separación con gas del acetaldehído puede producirse en la secadora que alimenta el extrusor para fabricar un artículo, se prefiere alimentar la secadora con partículas de polímero que ya tienen 10 ppm o menos de acetaldehído residual para reducir el flujo de gas usado en la secadora y/o mejorar la calidad de los artículos fabricados desde el extrusor. Además, en un proceso de separación de AA, el gas seco no es necesario para separar el AA de las partículas, mientras que en un proceso de secado, un chorro de aire seco se circula a través de las partículas principalmente para reducir la humedad sobre o en las partículas con la ventaja secundaria de también eliminar el AA. Así, en un proceso de separación de AA, el aire ambiental puede ser usado, y preferiblemente es usado, como medio de separación.
50
55

Así, en una realización, las partículas que tienen una lt.v. de al menos 0,72 dL/g y un grado de cristalinidad dentro de un intervalo del 20% hasta $T_{cmáx}$, o un punto de fusión de pico bajo en el intervalo de 130° C hasta 220° C, o ambos, se introducen en un recipiente, preferiblemente a través del extremo superior de un recipiente, como
60

partículas calientes (por ejemplo, de 100° C a 180° C) para aumentar la eficiencia de la separación de AA y formar un lecho de pellets que fluya mediante gravedad hacia el extremo inferior del recipiente mientras que un flujo de gas a contracorriente como el aire ambiental circula por el lecho, dicho gas introducido en el recipiente a una temperatura que varía de las condiciones ambientales hasta 180° C, o desde ambiental hasta 40° C, para así reducir el nivel de AA residual sobre las partículas introducidas en el recipiente. Las partículas se retiran del recipiente en un plazo de aproximadamente 5 a 30 horas tras su introducción en el chorro de gas a contracorriente. Aunque el recipiente puede estar presurizado, es preferible que no esté presurizado excepto por la presión creada a partir del flujo de gas. El recipiente se opera deseablemente a aproximadamente 0-5 psig, o presión ambiental.

El gas puede introducirse en el recipiente por cualquier medio convencional, como un soplador, ventiladores, bombas y similares. El gas puede fluir equicorriente o contracorriente hacia o a través del flujo de partículas en el recipiente. El flujo de gas preferido a través del lecho de partículas es contracorriente al flujo de partículas a través del lecho. El gas puede introducirse en cualquier punto deseado del recipiente que sea efectivo para reducir el nivel de acetaldehído en las partículas introducidas en el recipiente. Preferiblemente, el punto de introducción del gas está en la mitad inferior de la altura del lecho en el recipiente, y más preferiblemente en el 1/4 inferior de la altura del lecho. El gas fluye a través de al menos una parte del lecho de partículas, preferiblemente a través de al menos el 50% del volumen del lecho, más preferiblemente a través de al menos el 75% del volumen del lecho de partículas. Cualquier gas es adecuado para su uso en la invención, como aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases se prefieren más que otros debido a su disponibilidad y bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en vez de nitrógeno conllevaría significativas mejoras en el coste operativo. Se creía que era necesario el uso del gas nitrógeno en las operaciones que pasan un flujo caliente de gas a través de un lecho de partículas a temperaturas por encima de los 180° C, como en un cristizador, porque el nitrógeno es inerte a las reacciones oxidativas que de otra forma se producirían entre muchos polímeros de poliéster y el oxígeno ambiental, lo que resulta en la decoloración del pellet. Sin embargo, al mantener la temperatura del proceso baja de forma que el gas que sale del recipiente no supere los 190° C, se minimiza la decoloración de la partícula. En una realización, el gas contiene un volumen menor al 90% de nitrógeno, o un volumen menor al 85% de nitrógeno, o un volumen menor al 80% de nitrógeno. En otra realización, el gas contiene oxígeno en una cantidad de un 17,5% de volumen o más. Se prefiere el uso de aire en composición ambiental (la composición del aire en el lugar de la planta sobre el que está ubicado el recipiente), o el aire que no se separa o purifica. Deseablemente, el aire ambiental se introduce a través de la entrada de gas. Aunque, si se desea, el aire puede secarse, no es necesario secar el aire ya que el objetivo es eliminar el acetaldehído de las partículas.

Cualquier recipiente para contener partículas y permitir una introducción de gas y partículas dentro y fuera del recipiente es adecuado. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada para el gas, una entrada para las partículas de polímero de poliéster, una salida para el gas, y una salida para las partículas acabadas. El recipiente está preferiblemente aislado para conservar el calor. La entrada de gas y la salida de la partícula acabada están ubicadas deseablemente por debajo de la salida del gas y la entrada de partículas, preferiblemente con la salida del gas y la entrada de partículas estando hacia la parte superior del recipiente y la entrada del gas y la salida de la partícula acabada estando hacia la parte inferior del recipiente. El gas se introduce deseablemente en el lecho dentro del recipiente a aproximadamente 1/2 o 1/4 de la altura del lecho dentro del recipiente. Las partículas se introducen preferiblemente en la parte superior del recipiente, y se mueven debido a la gravedad hacia la parte inferior del recipiente, mientras que el gas preferiblemente fluye contracorriente a la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan dentro del recipiente para formar un lecho de partículas, y las partículas descienden lentamente por la longitud del recipiente debido a la gravedad hasta la salida de la partícula acabada en la parte inferior del recipiente. La altura del lecho no está limitada, pero preferiblemente está a una altura sustancialmente constante en un proceso continuo y está al menos al 75% de la altura del recipiente que contiene las partículas dentro de la zona de separación. El recipiente preferiblemente tiene una relación de aspecto L/D de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6. Aunque el proceso puede realizarse en un modo de lote o semi lote en el cual las partículas no fluirían y el chorro de gas puede pasarse a través del lecho de partículas en cualquier dirección, el proceso es preferiblemente continuo en el cual un flujo de partículas fluye continuamente desde la entrada de partículas hasta la salida de partículas acabadas a medida que se introducen las partículas en el recipiente.

Una proporción de flujo de gas introducido al recipiente y que pasa a través de al menos una parte del lecho de partículas es aquella que es suficiente para reducir la cantidad de acetaldehído residual sobre las partículas introducidas en el recipiente. Por ejemplo, por cada (1) libra de partículas cargada al recipiente por hora, las proporciones de flujo de gas adecuadas introducidas en el recipiente son al menos 0,0001 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM), o al menos 0,0001 SCFM, o al menos 0,005 SCFM. Las proporciones de flujo altas son también adecuadas pero no necesarias, y la proporción del flujo de gas debería mantenerse lo suficientemente baja para evitar un consumo de energía innecesario por parte de las bombas de gas, ventiladores o sopladores. Además, no

es deseable enfriar indebidamente las partículas o secar las partículas porque la consecución de cualquiera o estos dos objetivos normalmente requiere el uso de altas proporciones de flujo de gas. La proporción de flujo de gas preferiblemente no es más alta de 0,15 SCFM, o no más alta de 0,10 SCFM, o no más alta de 0,5 SCFM, o incluso no más alta de 0,01 SCFM por cada (1) libra de partículas cargadas por hora.

5 Alternativamente, o en adición, puede añadirse un eliminador de acetaldehído al polímero de poliéster cerca del final de la producción de la fase de fusión del polímero o mezclando mediante fusión las partículas con IV alto con el eliminador. La adición del eliminador a la producción de la fase de fusión del polímero debería realizarse tan tarde como sea posible, preferiblemente cerca del final de la etapa de acabado, es decir, cerca del final de la última etapa bajo vacío, o más preferiblemente tras la etapa de acabado. El proceso de composición para formar concentrados de polímero con cargas relativamente altas de un eliminador de acetaldehído es conocido en la técnica. El concentrado de poliéster contiene al menos aproximadamente el 0,5% en peso del componente eliminador en el poliéster. Estos concentrados pueden añadirse mediante un extrusor, o pueden añadirse dispersiones líquidas de dicho componente eliminador mediante una bomba, cerca del final de la producción de la fase de fusión del polímero, mientras el polímero está aún fundido. Alternativamente, estas partículas de concentrado de polímero pueden mezclarse con partículas de polímero a temperaturas que mantengan ambos tipos de partículas en la fase sólida. La mezcla de concentrado y partículas de polímero puede introducirse a un extrusor, preferiblemente un extrusor utilizando para moldear artículos de plástico, como preformas de botella. Un proceso de fase de fusión para producir partículas de poliéster puede emplear una combinación de separación de acetaldehído y eliminadores de acetaldehído añadidos cerca del extremo final o salida del proceso de fase de fusión. Las partículas que salen de la zona de separación pueden mezclarse con partículas de concentrado a temperaturas que mantengan ambos tipos de partículas en la forma sólida.

25 Ejemplos de eliminadores de acetaldehído efectivos son cualquiera de los conocidos en la técnica, y en concreto, poliamidas amino terminal, con un peso molecular de menos de 25.000 g/mol, o menos de 20.000 g/mol, o menos de 12.000 g/mol, y preferiblemente los productos de reacción del ácido adípico con m-xileno diamina. Los grupos finales de estas poliamidas forman "iminas" con el AA y virtualmente lo vincula en los extremos de la cadena de poliamida. Los eliminadores de acetaldehído de poliamida amino-terminal divulgados en las Patentes de EE.UU. nº 6,44-4,283 B1, 6,239,233, 5,340,884, 5,266,413, y 5,258,233, se incorporan al presente como referencia en su totalidad. Alternativamente, pueden usarse derivados de la antranilamida, como los divulgados bajo las Patentes de EE.UU. nº 6.762.275 y 6.274.212 B1, incorporadas al presente como referencia en su totalidad.

35 Una vez que las partículas del polímero de poliéster se forman con las propiedades indicadas, pueden introducirse a un extrusor adecuado para hacer contenedores o láminas tras secarse para eliminar la humedad de las partículas. Por tanto, el proceso de la invención comprende:

- 40 A) secar las partículas del polímero de poliéster en una zona de secado para producir partículas secas;
 B) introducir las partículas secas en una zona de fusión;
 C) fundir las partículas de polímero de poliéster en la zona de procesamiento de fusión, y
 D) formar un artículo a partir del polímero fundido,

45 donde las partículas de polímero de poliéster introducidas en la zona de secado comprenden al menos un 75% de poliéster virgen y tienen una lt.V. de al menos 0,72 dL/g, un contenido de acetaldehído residual de 100 ppm o menos, y tienen al menos dos picos de fusión, donde uno de dichos al menos dos picos es un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 140° C a 220° C y que tiene un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g.

50 La zona de secado comprende una secadora. Las secadoras que se introducen en una zona de procesamiento de fusión reducen el contenido de humedad de las partículas. La humedad en o sobre las partículas introducidas en una cámara de extrusión de fusión causarían que la fusión pierda una lt.V. excesiva en temperaturas de fusión al hidrolizar los enlaces de éster con un impacto resultante negativo sobre las características del flujo de la fusión del polímero y la proporción de estiramiento de las preformas cuando se soplan en botellas. Por tanto, antes de la extrusión, las partículas se secan con un flujo de gas seco caliente a una temperatura de 140° C o más para eliminar la mayor parte de la humedad sobre y en la partícula. Es deseable secar las partículas a altas temperaturas de 140° C o más para disminuir el tiempo de permanencia de las partículas en la secadora y aumentar la producción. En general, el tiempo de permanencia típico de las partículas en la secadora a temperaturas convencionales (140° C a 190° C) será de media de 0,75 horas a 12 horas.

60 Puede utilizarse cualquier secadora convencional. Las partículas pueden entrar en contacto con un flujo de aire caliente o gas inerte como el nitrógeno para elevar la temperatura de las partículas y eliminar los volátiles dentro de

5 las partículas, y también pueden agitarse mediante una cuchilla o pala de mezclado giratoria. La proporción de flujo del gas de calentamiento, si se utiliza, es un equilibrio entre el consumo de energía, el tiempo de permanencia de las partículas, y preferiblemente evitar la fluidización de las partículas. Las proporciones de flujo de gas adecuadas varían de 0,05 a 100 SCFM por cada libra por hora de partículas descargadas desde la secadora, preferiblemente de 0,2 a 5 SCFM por lb/hr de partículas.

10 Una vez que las partículas estén secas, se introducen en una zona de procesamiento de fusión para formar polímero de poliéster fundido, seguido de la formación de un artículo como una lámina o una pieza moldeada. Puede utilizarse cualquier técnica convencional para fundir las partículas y formar artículos a partir de las mismas. Las zonas de procesamiento de fusión adecuadas incluyen extrusores equipados con un cilindro, uno o más husillos en el cilindro, un motor para girar el husillo, elementos térmicos para dirigir el calor a través del cilindro a las partículas, y una placa matriz a través de la cual se fuerza el polímero fundido. La matriz puede ser una matriz en lámina, conectada opcionalmente a un molde termoformado. Otra zona de procesamiento de fusión es una máquina de moldeado por inyección equipada con las mismas características, excepto que se utiliza un bebedero en vez de una matriz a través de la cual se fuerza el polímero en un sistema de colado que dirige el polímero a una o más cavidades del molde. Un ejemplo de una pieza moldeada incluye una preforma de botella (parison).

20 El cilindro puede contener una o más zonas de temperatura. La zona de temperatura de la temperatura máxima aplicada a lo largo de la longitud del cilindro está normalmente más cercana a la placa matriz en un extrusor. La temperatura máxima en las zonas a lo largo de la longitud del cilindro puede variar desde una mínima suficiente para fundir los pellets hasta una temperatura donde el polímero se degrada significativamente o se inactiva. Normalmente, en un cilindro extrusor, la temperatura máxima aplicada al cilindro en el proceso de la invención puede ser tan baja como aproximadamente 250° C o 255° C, hasta aproximadamente 305° C. Las contrapresiones y velocidades de corte adecuadas varían dependiendo de la temperatura máxima del cilindro, la producción deseada, la composición del polímero y la morfología de las partículas. En general, las contrapresiones pueden variar de 0 a 700 psig, o aproximadamente de 100 a 200 psig. Las velocidades del husillo adecuadas están dentro del intervalo de 40 a 100 rpm, y los tiempos de permanencia de la fusión adecuados en el cilindro varía de 30 segundos a 3 minutos.

30 Al utilizar partículas que tienen la It.V. y los puntos de fusión indicados y un nivel bajo de AA residual, opcionalmente y preferiblemente también con los grados de cristalinidad indicados, el nivel de acetaldehído generado durante el procesamiento de fusión del polímero de poliéster en un artículo puede disminuirse. Al utilizar las partículas, pueden conseguirse una o más de las siguientes ventajas si los parámetros operativos en la zona de procesamiento de la fusión se ajustan de forma apropiada:

- 35 1. Menor consumo de energía para la zona de procesamiento de fusión. En el caso de un extrusor o máquina moldeadora por inyección, la potencia (amperaje) aplicada al motor de husillo o a los calentadores o a ambos puede disminuirse.
- 40 2. El tiempo de permanencia de la fusión en un cilindro puede disminuirse, o el tiempo total del ciclo de la fusión puede disminuirse, reduciendo así también el acetaldehído generado en la fusión y posiblemente aumentando la producción de la máquina.
3. El husillo puede girarse a revoluciones más altas sin aumentar el consumo de energía, reduciendo así también la cantidad de acetaldehído generado en la fusión.
4. La temperatura aplicada al cilindro por el elemento térmico puede disminuirse, reduciendo así también la cantidad de acetaldehído generado en la fusión.
- 45 5. Si se desea, el paso de procesamiento de polimerización a estado sólido puede evitarse por completo.
6. El grado de cristalinidad puede disminuirse, ahorrando así costes de energía para operar el equipo de cristalización.

50 Por tanto, en una realización del proceso, el consumo de energía de un extrusor o máquina de moldeado por inyección puede reducirse:

- 55 A) secando las partículas en la zona de secado para producir partículas secas;
 B) introduciendo las partículas secas en una zona de procesamiento de fusión;
 C) fundiendo las partículas en la zona de procesamiento de fusión, y
 D) formando artículos a partir de la fusión;

60 donde las partículas de polímero de poliéster introducidas a la zona de procesamiento de fusión o a la secadora, si está presente, comprenden al menos poliéster virgen al 75%, tienen una It.V. de al menos 0,72 dL/g, tienen un contenido de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, y tienen al menos dos picos de fusión cuyo uno de los al menos dos picos de fusión es un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 140° C a 220° C y tiene un

5 área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g; y la zona de procesamiento de fusión comprende un cilindro, una matriz u orificio, y un elemento térmico que dirige el calor al cilindro; y se establece el ajuste de temperatura de un elemento térmico que dirige la temperatura máxima a una zona del cilindro, dicho ajuste de temperatura siendo inferior en dicha zona a la que se aplicaría al proceso de fusión de las mismas partículas de polímero de poliéster que tienen un punto de fusión superior a los 220° C para formar el mismo artículo que tiene sustancialmente el mismo nivel de turbidez y aplicando todos los mismos ajustes en la zona de procesamiento de fusión menos el ajuste de temperatura.

10 En esta operación, el ajuste de temperatura sobre el elemento térmico puede disminuirse en aproximadamente 1° C, o en aproximadamente 1° C hasta 5° C o más, ya que el punto de fusión de pico bajo del polímero de poliéster de la invención está entre 130° C y 220° C. Aunque el diferencial entre un polímero que tiene un punto de fusión de pico bajo o un punto de fusión de pico único de aproximadamente 240° C o más y un polímero que tiene un punto de fusión de pico bajo de 220° C o menos es 20° C o más, esta diferencia en los puntos de fusión no se traduce en la capacidad de disminuir la temperatura del extrusor en 20° C o más, ya que la temperatura del punto fijo de procesamiento mínima para el procesamiento adecuado de estos dos polímeros no cambia esto drásticamente. Sin embargo, la diferencia en los puntos de fusión afectará a la temperatura del punto fijo de procesamiento mínima en la zona de procesamiento de fusión, donde cada grado de diferencia afecta significativamente a la proporción de generación de acetaldehído.

20 En esta y otras realizaciones del proceso identificadas a continuación, la invención se pone en práctica dentro de las reivindicaciones sin la necesidad de hacer realmente que la partícula de polímero de poliéster tenga un punto de fusión de pico bajo que supere los 220° C y de fundirla en la zona de procesamiento de fusión como referencia. En vez de eso, la invención del proceso se pone en práctica sin establecer la referencia. La referencia solo sirve como herramienta de medición útil para determinar si los ajustes de, por ejemplo, los elementos térmicos, la alimentación del motor, o el tiempo de permanencia y la velocidad del husillo en su práctica están dentro del alcance de la invención, y la invención puede ponerse en práctica sin tomar realmente dicha medición.

30 Las partículas de poliéster también necesitan menos energía para fundirse en relación con la alimentación total que se aplicaría al motor y al elemento térmico con los mismos ajustes para procesar la fusión de un polímero de poliéster que tenga un grado de cristalinidad que supere T_{cmax} pero que tenga la misma It.V., la misma composición, y un tiempo de permanencia de fusión equivalente dentro de la zona de procesamiento de fusión para formar el mismo artículo que tenga sustancialmente el mismo nivel de turbidez. La demanda de amperaje del elemento térmico y el motor de husillo es más baja en relación con la demanda de amperaje cuando se utilizan las partículas con grados más altos de cristalinidad bajo condiciones que de otra forma son idénticas al mismo ajuste del elemento térmico y rpm en el husillo.

Al utilizar las partículas de la invención con grados más bajos de cristalinidad, se observará que el consumo de energía total para los elementos térmicos y el motor de husillo disminuirá.

40 Si se desea establecer una referencia, los ajustes para el elemento térmico y el motor conectado al husillo deberían permanecer iguales, y la tensión al elemento térmico y el motor también deberían permanecer iguales, mientras se mide el efecto sobre el amperaje. Otras condiciones aplicadas al extrusor también deberían permanecer igual, como el tiempo de permanencia en el cilindro; la forma del molde; la velocidad del husillo; los ajustes de temperatura en el cilindro, el bebedero y las puntas de la boquilla; el tiempo de llenado del molde; el tiempo de espera; el tiempo de enfriamiento; la forma del molde; y a aproximadamente el mismo nivel de turbidez en el artículo moldeado. El nivel de turbidez puede medirse mediante inspección visual con el ojo teniendo una visión 20/20 en la forma que se describe en los siguientes ejemplos de funcionamiento. Alternativamente, el nivel de turbidez puede medirse mediante instrumentos bajo pruebas ASTM estándar o cualquier prueba reconocida en el sector, siempre que se utilicen los mismos métodos de prueba en la referencia y en los artículos fabricados con las partículas de la invención.

55 Ya que las partículas de poliéster requieren menos energía para fundirse, los beneficios pueden manifestarse de otras formas aparte del consumo reducido de la energía total para el motor de husillo y los elementos térmicos. Por ejemplo, al usar las partículas de la invención, la misma energía puede aplicarse al motor para proporcionar una velocidad del husillo más alta, aumentando así opcionalmente la producción y disminuyendo el tiempo de permanencia de la fusión en el cilindro.

Por tanto, también se proporciona otra realización del procesamiento de fusión que comprende:

60 A) secar las partículas en la zona de secado para producir partículas secas;

- B) introducir las partículas secas en una zona de procesamiento de fusión;
- C) fundir las partículas en la zona de procesamiento de fusión, y
- D) formar artículos a partir de la fusión;

5 donde las partículas de polímero de poliéster introducidas a la zona de procesamiento de fusión o a la secadora, si está presente, comprenden al menos poliéster virgen al 75%, tienen una lt.v. de al menos 0,72 dL/g, tienen un contenido de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, y tienen al menos dos picos de fusión cuyo uno de los al menos dos picos de fusión es un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 140° C a 220° C y tiene un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g; y la zona de procesamiento de fusión comprende

10 un cilindro, un elemento térmico que dirige el calor al cilindro, un husillo que gira dentro del cilindro, y un motor de husillo, y las revoluciones del husillo están en un ajuste que es más alto que las revoluciones del husillo que se aplicarían al proceso de fusión, con la misma energía, de un polímero de poliéster que tiene la misma lt.v., la misma composición, un punto de fusión de pico bajo (o punto de fusión de pico único cuando no existan dos picos) mayor de 220° C, para formar el mismo artículo que tiene sustancialmente el mismo nivel de turbidez.

15 No siempre es el caso que la velocidad del husillo tenga que aumentarse para disminuir el tiempo de permanencia de la fusión en el extrusor. En un proceso de moldeado por inyección, el polímero fundido tiene un tiempo de permanencia en todo el sistema de entrega de fusión delante del husillo que a menudo permanece estacionario (sin movimiento hacia adelante) hasta que el molde se despeja y la fusión ha alcanzado su temperatura de equilibrio

20 sobre su punto de fusión de pico alto, tras lo cual la fusión se fuerza a través de un bebedero mediante un ariete o la rotación del husillo en el molde o un crisol para inyección. Al utilizar partículas que tienen un punto de fusión más bajo, se necesita menos energía para obtener una fusión a una temperatura de equilibrio. Esto puede conseguirse a una temperatura más baja y/o con un tiempo de permanencia más corto. Tanto si la velocidad del husillo se aumenta o se cambia como si no, el tiempo de permanencia de la fusión en el cilindro puede disminuirse usando las

25 partículas descritas anteriormente, opcionalmente con las características de punto de fusión descritas en el presente. Al disminuir la temperatura y/o el tiempo de permanencia de la fusión de polímero en el cilindro, la cantidad de AA generado durante el procesamiento puede disminuirse, y así el nivel de AA residual en el artículo moldeado también se disminuirá.

30 Por tanto, se proporciona otra realización para el procesamiento de fusión de partículas de polímero de poliéster que comprende:

- A) secar las partículas en la zona de secado para producir partículas secas;
- B) introducir las partículas secas en una zona de procesamiento de fusión;
- 35 C) fundir las partículas en la zona de procesamiento de fusión, y
- D) formar artículos a partir de la fusión;

40 donde las partículas de polímero de poliéster introducidas a la zona de procesamiento de fusión o a la secadora, si está presente, comprenden al menos poliéster virgen al 75%, tienen una lt.v. de al menos 0,72 dL/g, tienen un contenido de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, y tienen al menos dos picos de fusión cuyo uno de los al menos dos picos de fusión es un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 140° C a 220° C y tiene un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g; y la zona de procesamiento de fusión comprende un cilindro, un elemento térmico que dirige el calor al cilindro, un husillo que gira dentro del cilindro, y un motor de husillo; y se aplica un tiempo de permanencia de la fusión dentro del cilindro, que es más corto que el tiempo de

45 permanencia de la fusión que se aplicaría al proceso de fusión, con todos los otros mismos ajustes para la zona de procesamiento de fusión, un polímero de poliéster que tiene la misma lt.v., la misma composición, un punto de fusión de pico bajo (o un punto de fusión de pico único cuando no existan dos picos) más alto de 220° C, para formar el mismo artículo que tiene sustancialmente el mismo nivel de turbidez.

50 En la zona de procesamiento de fusión para producir un artículo, o en el proceso de fase de fusión para crear el polímero de poliéster, pueden añadirse otros componentes a la composición de la presente invención para mejorar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Estos componentes pueden añadirse netos al conjunto de poliéster, pueden añadirse como una dispersión en un portador de líquido o pueden añadirse al conjunto de poliéster como un concentrado de poliéster que contenga al menos aproximadamente el 0,5% en peso del componente en el

55 poliéster vertido en el conjunto de poliéster. Los tipos de componentes adecuados incluyen ayudas para la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, estabilizadores, agentes desmoldantes, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metal, colorantes, agentes nucleantes, compuestos para disminuir el acetaldehído, ayudas para mejorar la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas como talco, y rellenos y similares. La resina también puede contener pequeñas cantidades

60 de agentes de ramificación, como comonomeros trifuncionales y tetrafuncionales como anhídrido trimelítico,

trimetilpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles formadores de poliéster conocidos generalmente en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren una explicación extensa. Cualquiera de estos compuestos puede utilizarse en la presente composición.

5 En cada una de estas realizaciones, los artículos de fabricación no están limitados, e incluyen láminas y preformas de botella. Las preformas de botella pueden moldearse por soplado y distensión en botellas mediante procesos convencionales. Así, también se proporciona en una realización botellas fabricadas a partir de las partículas de la invención, o fabricadas mediante cualquiera de los procesos de la invención, o fabricadas mediante cualquier técnica de procesamiento de fusión convencional usando las partículas de la invención.

10 No solo pueden hacerse contenedores a partir de las partículas creadas de acuerdo con el proceso de esta invención, sino también otros artículos como lámina, película, botellas, bandejas, otros embalajes, varillas, tubos, tapas, filamentos y fibras, y otros artículos moldeados también pueden fabricarse usando las partículas de poliéster de la invención. Fabricadas a partir de tereftalato de polietileno, las botellas para bebidas adecuadas para albergar agua o bebidas carbonatadas, y las botellas para bebidas termo fijadas adecuadas para albergar bebidas que se llenan en caliente en la botella son ejemplos de los tipos de botellas que se fabrican a partir de los pellets cristalizados de la invención.

20 La invención podrá ahora comprenderse adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos no limitantes.

Ejemplo comparativo 1

25 En este ejemplo, se analizó polímero de tereftalato de polietileno virgen modificado con ácido isoftálico con un % molar 3,0 y dietilenglicol con un % molar 2,7, que tiene una viscosidad intrínseca de 0,84 dL/g, para ver su punto de fusión y el grado de cristalinidad.

30 El polímero fue producido comercialmente mediante la esterificación del ácido tereftálico con etilenglicol, seguido de prepolimerización y polimerización a una viscosidad inherente de aproximadamente 0,62 dL/g. El polímero luego fue continuamente cristalizado y pasado a estado sólido en un proceso convencional. El nivel de acetaldehído residual en los pellets era de menos de 1 ppm según la medición de ASTM F2013-00.

35 En cada uno de los ejemplos, se analizó una muestra de aproximadamente 10 mg del polímero mediante un primer barrido térmico DSC comenzando a aproximadamente 25° C y subiendo hasta 290° C a una velocidad de calentamiento de 20° C/minuto. El valor absoluto del área de los endotérmicos de fusión (uno o más) menos el área de cualquier exotérmicos de cristalización se determina. Esta área corresponde al calor neto de fusión y se expresa en Julios/gramo. El calor de fusión de PET 100% cristalino se ha considerado 119 Julios/gramo, de forma que la cristalinidad de la fracción por peso de la muestra se calculó como el calor neto de fusión dividido por 119 J/g. El punto de fusión inicial de la muestra también se determinó usando el mismo primer barrido térmico DSC.

40 En cada uno de los ejemplos, el porcentaje de cristalinidad se calculó a partir del punto de fusión de pico bajo, T_{m1a} , y el punto de fusión de pico alto, T_{m1b} , endotérmicos.

45 En cada uno de los ejemplos, la viscosidad intrínseca se determinó a partir de una viscometría de la solución en fenol/tetracloroetano 60/40 peso/peso mediante el procedimiento descrito anteriormente.

50 Los resultados en este ejemplo mostraron un endotérmico con un punto de fusión T_{m1b} a 236° C. El área del endotérmico se midió a 57 J/g, indicando un grado de cristalinidad del 47,9%.

Ejemplo 2

55 Este polímero de poliéster se modificó con ácido isoftálico 3,0% molar, y contenía aproximadamente 3,6% molar de dietilenglicol. Su viscosidad intrínseca era aproximadamente 0,82 dL/g. El polímero de poliéster fue producido mediante la esterificación del ácido tereftálico con etilenglicol, seguido de prepolimerización y polimerización por fusión a una viscosidad inherente de aproximadamente 0,82 dL/g. Luego se cristalizó en un proceso continuo, pasándolo a través de dos recipientes alargados revestidos en horizontal que se agitaron mediante un eje longitudinal con palas montadas radialmente. El medio térmico que circulaba a través del revestimiento se estableció a 180° C, lo que resultó en una temperatura para los pellets que salían del recipiente de aproximadamente 165° C. El tiempo de permanencia del polímero en los recipientes fue de aproximadamente 30 minutos. El nivel de

acetaldehído residual en los pellets fue de 125,6 ppm.

Se analizó una muestra de 10 mg mediante DSC de acuerdo con el mismo procedimiento establecido en el Ejemplo 1. Se observaron dos endotérmicos de fusión, el más bajo a 180° C se definió como el punto de fusión real. El área del endotérmico representada por el pico de fusión bajo T_{m1a} se midió a 3,78 J/g, y el área colectiva de los endotérmicos se midió a 40,5 J/g, indicando una cristalinidad de aproximadamente el 34,0 %. Este poliéster requeriría aproximadamente 16,5 J/g menos energía para fundir que el poliéster descrito en el Ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 3

Este polímero de poliéster se modificó también con ácido isoftálico 3,0% molar, y contenía aproximadamente 3,6% molar de dietilenglicol. Su viscosidad intrínseca era aproximadamente 0,82 dUg. Este polímero se produjo mediante el mismo proceso de polimerización de fase de fusión descrito en el Ejemplo 2, y luego se cristalizó en una secadora de doble cono giratoria por lotes calentando el polímero hasta 180° C durante varias horas, luego enfriándolo a temperatura ambiente. El nivel de acetaldehído residual en los pellets fue de 6,4 ppm.

Se analizó una muestra de 10 mg mediante DSC de acuerdo con el mismo procedimiento establecido en el Ejemplo 1. Se observaron dos endotérmicos de fusión, el más bajo a 194° C se definió como el punto de fusión real. El área del endotérmico representada por el pico de fusión bajo T_{m1a} se midió a 8,20 J/g, y el área colectiva sobre los endotérmicos se midió a 44,4 J/g, indicando una cristalinidad de aproximadamente el 37,3 %. Este poliéster requeriría aproximadamente 12,6 J/g menos energía para fundir que el poliéster descrito en el Ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 4

Este polímero de poliéster se modificó también con ácido isoftálico 3,0% molar, y contenía aproximadamente 3,6% molar de dietilenglicol. Se polimerizó en la fase de fusión a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,63 dL/g y luego se pasó a estado sólido en lote a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,98 dL/g. Se cristalizó y luego se polimerizó a estado sólido en una secadora de doble cono giratoria por lote, calentándolo a aproximadamente 210° C y manteniéndolo hasta que se obtuvo la viscosidad inherente deseada antes de enfriarlo. El nivel de acetaldehído residual en los pellets fue de 0,5 ppm.

Se analizó una muestra de 10 mg mediante DSC de acuerdo con el mismo procedimiento establecido en el Ejemplo 1. Al igual que en el Ejemplo 1, se observó un único endotérmico de fusión a 241° C, y se tomó como el punto de fusión del polímero. El área del endotérmico se midió a 62,5 J/g, indicando aproximadamente el 52,5% de cristalinidad. Este poliéster requiere aproximadamente 5,5 J/g más de energía para fundir que el poliéster descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 5

Las partículas de polímero de poliéster del Ejemplo 1 se moldearon por inyección para determinar la temperatura de punto fijo de procesamiento mínima a la cual se moldearían antes de que apareciera una turbidez cristalina inaceptable en las preformas, como se determinó mediante inspección visual directa de las preformas.

El moldeado por inyección se realizó en una máquina de moldeado por inyección en caliente Husky LX160PET con enfriado de molde con poste robótico y con un molde de preforma de botella de 8 cavidades, 24,6 gramos, 20 onzas. Las condiciones del moldeado por inyección fueron un perfil de temperatura uniforme en el cilindro y crisol para inyección a la temperatura prescrita con calentamientos en la punta de la boquilla del 40% y un calentamiento en el casquillo del bebedero del 10%. Los pellets primero se secaron durante 7 horas a 150° C y luego se mantuvieron a 65° C hasta que se transfirieron a la tolva de la máquina de moldeado.

La máquina se inició a una temperatura de 275° C, con un perfil de temperatura uniforme en todo el cilindro, bebedero, y zonas de colector. Cuando las temperaturas del proceso se hubieron estabilizados a aproximadamente +/- 1° C del punto fijo, aproximadamente seis minutos más tarde se recogieron las muestras de las preformas. La velocidad del husillo se estableció a 69 rpm con una contrapresión de 128 psig.

Se recogieron las muestras de las preformas de cada inyección. Para una serie de muestras, se recogieron 8 preformas, 1 de cada cavidad, para la inspección visual de la turbidez. Se emplearon un tiempo de llenado de 2,86 segundos, un tiempo de espera de 6,5 segundos, un tiempo de enfriado de 3,5 segundos, un tiempo de

transferencia de 2,19 segundos y un tiempo de recuperación de 3,31 segundos para dar un tiempo de ciclo completo de aproximadamente 18,4 segundos.

5 La inspección visual de las preformas se realizó iluminando la preforma con un proyector suspendido 3M en una sala oscura. La preforma se colocó verticalmente con el cuello roscado abierto en contacto con la parte superior de la placa transparente sobre la lámpara. Las cantidades normales de cristalinidad en los puntos de inyección, generalmente distribuidos de forma concéntrica y uniforme alrededor de la huella de inyección, se juzgaron como aceptables. Se juzgó como una turbidez inaceptable la producida ligeramente más alejada del punto de inyección y se indicó como generalmente débil, rayada y asimétrica. Este tipo de turbidez se causa por temperaturas de fusión de polímero excesivamente frías, lo que indica que no se ha alcanzado la temperatura de punto fijo de procesamiento mínima en el extrusor. La temperatura de punto fijo de procesamiento mínima se determina bajando el punto fijo de temperatura del cilindro para cada serie hasta que las preformas fabricadas tengan una turbidez cristalina aceptable. El intervalo de temperatura de punto fijo de procesamiento mínima se une por la temperatura de punto fijo mínima que produjo las preformas que tuvieron una turbidez aceptable y la temperatura de punto fijo más baja más cercana a la cual la turbidez de las preformas no fue aceptable.

10 Las partículas del Ejemplo 1 fueron moldeadas por inyección de esta forma. Las preformas fabricadas a 275° C tenían una turbidez aceptable, a 265° C eran aceptables, a 260° C no eran aceptables y para ajustar el intervalo, otra serie a 262° C se encontró aceptable. Por tanto, para este material, el punto fijo de procesamiento mínimo estaba entre 260° C y 262° C.

Ejemplo 6

25 El polímero de poliéster del Ejemplo 3 se moldeó por inyección para determinar el punto fijo de procesamiento mínimo en el cual podría moldearse antes de que apareciera una turbidez cristalina no aceptable en las preformas usando el mismo protocolo y estándar de turbidez que en el Ejemplo 5, excepto que la velocidad del husillo era de 58 rpm, la contrapresión era de 125 psi, el tiempo de transferencia era de 2,62 segundos, el tiempo de recomendación era de 1,5 segundos, para un tiempo total del ciclo de 18,2 segundos.

30 Las preformas fabricadas a 265° C tenían una turbidez aceptable, a 255° C no eran aceptables, a 260° C no eran aceptables y para ajustar el intervalo, otra serie a 257° C se encontró aceptable. Por tanto, para este material, el punto fijo de procesamiento mínimo estaba entre 255° C y 257° C. El punto de fusión más bajo y/o el grado más bajo de cristalinidad para este material permitió al material ser moldeado por inyección a una temperatura mínima más baja. Con condiciones de moldeado ajustadas adecuadamente, son posibles con este polímero tiempos de ciclo más cortos y menos generación de AA.

Ejemplo comparativo 7

40 El mismo material del Ejemplo 4 se moldeó por inyección para determinar el punto fijo de procesamiento mínimo en el cual podría moldearse antes de que apareciera una turbidez cristalina no aceptable en las preformas usando el mismo protocolo y estándar de turbidez que en el Ejemplo 5, excepto que la velocidad del husillo era de 59 rpm, la contrapresión era de 129 psi, el tiempo de transferencia era de 4,4 segundos, el tiempo de recomendación era de 0,84 segundos, para un tiempo total del ciclo de 18,1 segundos. La velocidad de llenado se aumentó para evitar inyecciones cortas.

45 Las preformas fabricadas a 265° C tenían una turbidez inaceptable, a 270° C eran marginales, con cristalinidad grave en el punto de inyección, y a 275° C era aceptable. Por tanto, para este material, el punto fijo de procesamiento mínimo estaba entre 265° C y 270° C. Sin embargo, la temperatura de fusión debía elevarse a 275° C para reducir la cristalinidad en el punto de inyección a un nivel aceptable. El punto de fusión más alto y/o el grado de cristalinidad más alto para este material requirió que el material fuera moldeado por inyección a una temperatura mínima más alta.

Ejemplo 8

55 Este conjunto de experimentos ilustra las partículas de polímero de poliéster que tienen un nivel de acetaldehído residual de menos de 10 ppm, que tienen una lt.v. de al menos 0,72 dL/g, y al menos dos picos de fusión, donde uno de dichos picos de fusión es un punto de fusión de pico bajo que tiene una temperatura máxima en el intervalo de 140° C a 220° C y tiene un área endotérmica de fusión de al menos un valor absoluto de 1 J/g; o un punto de fusión cuando se mide en un primer barrido térmico DSC, donde el trazado parte de una línea de referencia en la dirección endotérmica a una temperatura menor o igual a 200° C.

60

Se colocaron tres polímeros con base de tereftalato de polietileno diferentes representando tres geometrías diferentes de formas y tamaños de pellets en un reactor con lecho fluidizado y expuestos a temperaturas de 150° C, 160° C o 185° C y una proporción de flujo de aire bajo durante al menos 24 horas. Más específicamente, los experimentos se realizaron en un reactor de columna compuesto por una columna de cromatografía modificada para permitir la introducción de un chorro de gas sobre las partículas de polímero y para regular la temperatura de las partículas de polímero, un matraz con base redonda y un condensador.

El reactor de columna se ilustra en la Figura 1. La pared de cristal exterior 301 contiene una pared de cristal interior 302 dentro de la cual hay una cámara 303 para partículas de polímero. En la parte inferior de la cámara 303 hay un soporte de cristal fritado 304 a través del cual se introduce un gas en el puerto de entrada de gas 306 que fluye a través de una bobina con tubos de cristal 305. En la pared de cristal exterior se proporciona un conector 307 para un matraz con base redonda y un conector 308 para un condensador.

La temperatura del reactor de columna, las partículas de polímero dentro de la columna y el gas que fluye sobre las partículas de polímero en la columna se regulan aplicando mediante reflujo un disolvente adecuado en un matraz con base redonda conectado a la columna en la entrada 307. La columna está aislada para minimizar la pérdida de calor. Un condensador se conecta a la columna en 308 para permitir que el disolvente de reflujo se devuelva al reactor. Cumeno (b.p. = 150° C), ciclohexanol (b.p. = 160° C), o dietiloctoato (b.p. = 185° C) se utilizó como el disolvente regulador de temperatura.

Los experimentos se realizaron cargando la cámara 303 con 1,5 libras (680 gramos) de resina PET parcialmente cristalizada. Se recogieron muestras de aproximadamente 60 gramos varias veces sucesivas. Tras someter las partículas a la operación de separación de AA, las partículas se enviaron para su análisis para determinar el nivel de acetaldehído residual usando el procedimiento de prueba descrito anteriormente, la viscosidad inherente usando las mediciones de prueba descritas anteriormente, el % de cristalinidad y la temperatura de fusión de pico bajo y alto y el área del endotérmico de fusión bajo usando el procedimiento de prueba DSC descrito anteriormente.

Para las condiciones de 150° C y 185° C, se realizaron tres series diferentes. En la primera serie, se cargó un polímero de poliéster modificado con 3% molar de ácido isoftálico y aproximadamente 3,6 % molar de dietilenglicol y con una lt.v. de 0,816 ("Polímero 1"). La composición del Polímero 1 establece el grado máximo de cristalinidad T_{cmax} al 43,4%. El Polímero 1 se cristalizó térmicamente a un grado de cristalinidad del 37,4% en un proceso continuo pasándolo a través de dos recipientes alargados revestidos en horizontal que se agitaron mediante un eje longitudinal con palas montadas radialmente, con el medio térmico circulado a través del revestimiento establecido a 180° C, lo que dio como resultado una temperatura para los pellets que salían del recipiente de aproximadamente 165° C, y con un tiempo de permanencia del polímero en los recipientes de aproximadamente 30 minutos. Las dimensiones medias de la partícula del Polímero 1 fueron de aproximadamente 1,84 x 2,68 x 2,43 mm. En la segunda serie, se cargó un polímero de poliéster modificado con 2% molar de ácido isoftálico y aproximadamente un 2,7 % molar de dietilenglicol y con una lt.v. de 0,802 ("Polímero 2"). La composición del Polímero 2 establece el grado máximo de cristalinidad T_{cmax} al 45,3 %. El Polímero 2 se cristalizó con una unidad de procesamiento por rodillo hasta un grado de cristalinidad del 42,0%. La unidad de procesamiento por rodillo se operó a una proporción de aproximadamente 325 libras/hora con un punto fijo de temperatura del rodillo de calandria de 155° C, y una temperatura de la lámina del polímero antes de la entrada al rodillo de calandria de aproximadamente 147° C. Las dimensiones medias de la partícula del Polímero 2 fueron de aproximadamente 2,45 x 3,09 x 3,90 mm. En la tercera serie, se cargó un polímero de poliéster modificado con un 2% molar de ácido isoftálico y aproximadamente un 2,7% molar de dietilenglicol con una lt.v. de 0,820 ("Polímero 3"). La composición del Polímero 3 establece el grado máximo de cristalinidad T_{cmax} al 45,3 %. El Polímero 3 se cristalizó sumergido en agua a un grado de cristalinidad del 35,9% con una temperatura del agua de aproximadamente 160° C durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 5 minutos. La dimensión media de la partícula del Polímero 3 era de aproximadamente 2,75 mm de diámetro. Para la condición de 160° C, solo se utilizó el Polímero 1.

El flujo de aire para cada experimento se estableció a 0,0067 SCFM usando aire ambiental de la planta. La cantidad de disolvente cargado al matraz con base redonda conectado al reactor de columna fue de 1000 ml. La carga de polímero fue de 1,5 libras en cada caso. El polímero se añadió al reactor de columna una vez que la columna alcanzó la temperatura objetivo de 150° C, 160° C, o 185° C, dependiendo del disolvente usado en cada conjunto de experimentos. El momento en el cual se añadió el polímero al recipiente se estableció como el momento de inicio del experimento (Tiempo = 0 hr). La temperatura de las partículas de polímero se midió mediante un termopar colocado en el soporte de cristal fritado (304 en la Figura 1).

Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Número de polímero	Temp de procesamiento	AA residual inicial (ppm)	Tiempo en procesamiento (horas)	AA residual final (ppm)	It.V. final (dUg)	T _{m1a} final (°C)	T _{m1b} final (°C)	Área endotérmica a T _{m1a} final (J/g)	% peso de cristalinidad final
1	150 °C	45,23	23,75	2,45	0,829	188	243	10,1	39,7
1	160 °C	57,02	23,75	3,00	0,810	185	243	6,0	35,4
1	185 °C	43,36	7,5	5,13	0,826	206	243	6,6	43,4
2	150 °C	7,52	24,5	1,04	0,804	178	252	3,4	43,8
2	185 °C	20,67	2,83	2,56	0,812	200	250	1,6	42,0
3	150 °C	19,83	21,67	0,84	0,792	178	249	7,0	36,9
3	185 °C	18,01	10,0	1,05	0,844	217	247	10,1	40,3

5 Los resultados indicaron que para todas las temperaturas probadas, 150° C, 160° C, y 185° C, el nivel de acetaldehído residual restante tras aproximadamente 24 horas era de aproximadamente 3 ppm o menos, con cada muestra teniendo un doble pico de fusión con la temperatura de fusión de pico bajo T_{m1a} a o por debajo de los 220° C.

10 Los Ejemplos comparativos 1 y 4 requieren al menos aproximadamente de 4,9 a 10,4 J/g, respectivamente, más de energía para fundirse en comparación con cualquiera de las muestras probadas en este ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de formar un artículo, que comprende los pasos (I) y (II):

5 (I) crear un conjunto de partículas de polímero que comprende homopolímeros de tereftalato de polietileno o copolímeros de tereftalato de polietileno modificados con modificadores el 20% o menos, las partículas comprenden más del 75% de polímero de poliéster virgen, las partículas presentan:

A) una lt.V. de al menos 0,72 dUg, y

10 B) 10 ppm o menos de acetaldehído residual, y

C) al menos dos picos de fusión, donde uno de los dos picos de fusión mencionados es un punto de fusión de pico bajo con una temperatura máxima dentro del intervalo de 140° C a 220°C y con un área endotérmica de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g.; el método de medición se define en la descripción;

15 donde las partículas tienen un grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 25 % y un grado máximo de cristalinidad T_{cmax} definido por la ecuación:

$$T_{cmax} = 50\% - CA - OH$$

20 donde CA es el % molar total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos a los residuos de ácido tereftálico, en base a un % molar 100 de los residuos de ácido carboxílico, y OH es el % molar total de todos los residuos de compuesto funcional de hidroxilo distintos a los residuos de etilenglicol, en base a un % molar 100 de los residuos de compuestos funcionales de hidroxilo; la fabricación comprende los sub-pasos a) a d):

25 a) reaccionar en una polimerización de fase de fusión a una lt.V de al menos 0,72 dL/g un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80% molar de los residuos del ácido tereftálico o derivados del ácido tereftálico, o mezclas del mismo, y un componente hidroxilo que comprende al menos un 80% molar de los residuos de etilenglicol, basado en un 100 por cien molar de ácido carboxílico y 100 por cien molar de residuos del componente de los residuos de ácido carboxílico y 100 por cien molar de los residuos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster;

30 b) solidificar el homopolímero de tereftalato de polietileno o el copolímero de tereftalato de polietileno obtenido en el sub-paso a);

c) cristalizar particularmente el homopolímero de tereftalato de polietileno o el copolímero de tereftalato de polietileno obtenido en el sub-paso b) hasta un grado de cristalización de al menos el 25%, donde la temperatura está en un intervalo de desde 100° C a 200° C a un tiempo de permanencia en el intervalo de 1 minuto a 3 horas;

35 d) poner en contacto las partículas de homopolímero de tereftalato de polietileno o el copolímero de tereftalato de polietileno cristalizadas obtenidas en el sub-paso c) en una operación de separación de gas con un gas para la separación por gas del acetaldehído; o además, añadir al homopolímero de tereftalato de polietileno o el copolímero de tereftalato de polietileno cerca del final de la producción de la fase de fusión de acuerdo con el sub-paso a) un eliminador de acetaldehído;

40 y una vez que las partículas del polímero de poliéster se forman con las propiedades indicadas, se introducen a un extrusor adecuado para hacer contenedores o láminas tras secarse para eliminar la humedad de las partículas, el proceso proporcionando además

45 (II) un procedimiento de procesamiento de fusión de las partículas obtenidas en el sub-paso d), el procesamiento de fusión comprendiendo los sub-pasos 1) a 4):

1) secar las partículas en una zona de secado para producir partículas secas;

50 2) introducir las partículas secas en una zona de procesamiento de fusión;

3) fundir las partículas en la zona de procesamiento de fusión;

4) formar un artículo a partir de las partículas fundidas.

55 2. El proceso de la reivindicación 1, donde el modificador se selecciona entre el ácido isoftálico, naftaleno de ácido dicarboxílico, ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

3. El proceso de la reivindicación 1, donde las zonas de procesamiento de fusión incluyen un extrusor equipado con un cilindro, uno o más husillos en el cilindro, un motor para girar el husillo, elementos térmicos para dirigir el calor a través del cilindro a las partículas, y una placa matriz a través de la cual se fuerza el polímero fundido.

60

4. El proceso de la reivindicación 1, donde la zona de procesamiento de fusión es una máquina de moldeado por inyección equipada con un cilindro, uno o más husillos en el cilindro, un motor para girar el husillo, elementos térmicos para dirigir el calor a través del cilindro a las partículas, y un bebedero a través del cual el polímero fundido se fuerza en un sistema de colado que dirige el polímero a una o más cavidades del molde.
- 5
5. El proceso de la reivindicación 4, donde el artículo es una preforma de botella.
6. El proceso de la reivindicación 1, donde el artículo es un contenedor o lámina.
- 10

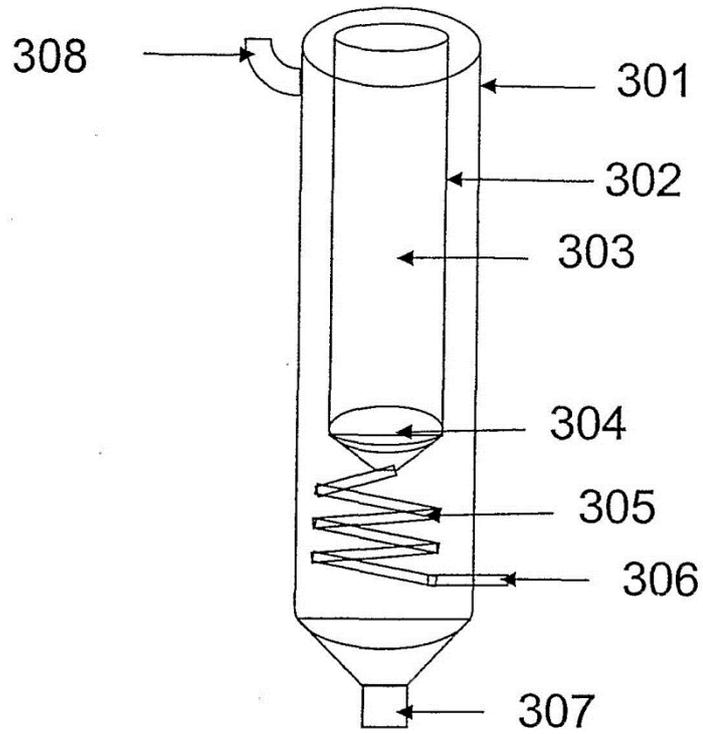


FIGURA 1