

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 443**

51 Int. Cl.:

C08G 63/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2013 PCT/US2013/021106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13106623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2013 E 13736272 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2802614**

54 Título: **Resinas de poliéster con negro de carbón particular como aditivo de recalentamiento**

30 Prioridad:

12.01.2012 US 201213349072

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

12.04.2018

73 Titular/es:

**DAK AMERICAS LLC (100.0%)
7621 Little Ave., Suite 500
Charlotte, NC 28226 , US**

72 Inventor/es:

**THOMPSON, DAVID, EUGENE y
CODD, HELEN, JANE**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 663 443 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

Resinas de poliéster con negro de carbón particular como aditivo de recalentamiento

5 CAMPO DE LA INVESTIGACIÓN

La presente invención se refiere a la temperatura de recalentamiento, claridad y color mejorados de las preformas, y posteriormente botellas y recipientes, hechos de resinas de tereftalato de polietileno añadiendo negro de carbón, que comprende negro de carbón negro de lámpara (también llamado Pigmento Negro 6), con un tamaño de partícula de
10 105 a 145 nanómetros.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Debido a su fuerza, resistencia al calor y resistencia química, los envases, películas y fibras de poliéster son un
15 componente integral en numerosos productos de consumo fabricados en todo el mundo. A este respecto, la mayoría del poliéster comercial utilizado para envases, películas y fibras es poliéster de tereftalato de polietileno (o PET).

Las resinas de poliéster, especialmente el tereftalato de polietileno y sus copoliésteres, también se utilizan ampliamente para producir envases rígidos, como envases de alimentos y bebidas. Los envases de poliéster
20 producidos por moldeado por soplado y estiramiento poseen una fuerza y una resistencia a la rotura sobresalientes, y poseen una excelente barrera contra los gases y propiedades organolépticas. Consecuentemente, tales plásticos ligeros han reemplazado virtualmente al vidrio en el envasado de numerosos productos de consumo (por ejemplo, refrescos carbonatados, agua, zumos de frutas y mantequilla de cacahuete).

En los procedimientos convencionales para fabricar resinas contenedoras de poliéster, la resina de tereftalato de polietileno modificada se polimeriza en la fase de fundido a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,6 decilitros por gramo (dl/g), tras lo cual se polimeriza en la fase sólida para lograr una viscosidad intrínseca más alta que es más adecuada para la formación de envases. A continuación, el tereftalato de polietileno puede moldearse por inyección en preformas, que a su vez pueden moldearse por soplado y estirado en botellas u otros envases.
25

Para alcanzar tasas de producción rápidas en el proceso de soplado y estirado, las preformas se calientan en un horno de infrarrojos. El uso de aditivos que absorben radiación infrarroja acelera el calentamiento de las preformas, lo que permite tasas de producción más rápidas. Desafortunadamente, estos aditivos reducen el color L* de las preformas, lo que hace que parezcan más oscuras. Los aditivos de recalentamiento también pueden hacer que las
30 preformas parezcan más oscuras o más claras, lo cual no es deseable en la industria.

Por lo tanto, existe la necesidad de una resina de tereftalato de polietileno que contenga un aditivo de recalentamiento que pueda mantener un alto valor de color L* en las preformas a la vez que se mantiene una buena claridad y un recalentamiento rápido.
35

US 2006/099364 describe que las características de recalentamiento de resinas de polietileno y polipropileno, lo que incluye el tiempo de recalentamiento y el color de la resina, se mejoran mediante la adición de negro de carbón a la resina con un tamaño de partícula principal en el intervalo de 200 a 500 nm como un absorbedor de infrarrojos. Los negros de carbón térmicos que tienen este tamaño de partícula principal se prefieren a los negros de carbón
40 Furnace. Las botellas moldeadas por soplado y estirado por inyección y otros productos termoformados están hechos de resinas con un absorbente de infrarrojos de negro de carbón.

US 4 476 272 describe un poliéster que tiene velocidades de calentamiento mejoradas que contiene cantidades muy pequeñas de un material absorbente de infrarrojos en su interior, tal como negro de carbón. Dichos poliésteres se
45 usan en preformas para la fabricación de bandejas, etc., y especialmente en operaciones de moldeo tales como en el moldeo por soplado de botellas de bebida.

US 2007 / 0167547 describe una composición de resina de poliéster que comprende tereftalato de alquileño, aditivos de recalentamiento rápido (FRH, por sus siglas en inglés), aditivos de nucleación, comonomeros de ácido dicarboxílico alifático o su composición mixta para impartir claridad y transparencia a la CPET. La descripción también se refiere a un proceso para la preparación de dicha composición termoplástica de CPET transparente.
50

La producción de preformas para ser moldeadas mediante soplado y estiramiento en botellas o envases se beneficia del uso de un aditivo absorbente de infrarrojos para mejorar el tiempo del ciclo en el proceso de fabricación. La
55 técnica anterior para los aditivos de recalentamiento incluye negros de carbón con un tamaño de partícula entre 10 y

500 nanómetros (Pengilly: PatentesUS 4.408.400;4.476.272,4.535.118), partículas de antimonio metálico del catalizador residual (Tindale: PatentesUS 5.149.936y5.529.744) y otros conocidos en la técnica. Estos incluyen, pero no se limitan a, óxido de hierro negro, fosforo de hierro, espinela de cromita de cobre y nitruro de titanio. Cada uno de los aditivos de recalentamiento absorbe radiación infrarroja para mejorar la velocidad de calentamiento de las preformas en el proceso de soplado y estiramiento. Sin embargo, cada aditivo, hasta cierto punto, reduce el valor de color L* de la preforma haciendo que esta sea más oscura. Estos aditivos también aumentan la turbidez en la preforma haciendo que las preformas se vuelvan más oscuras.

Las patentes de Pengilly (patentes US 4.408.400;4.476.272; y4.535.118) establecen que el modo preferido de la invención es usar negro de carbón de horno o canal con un tamaño de partícula principal de 15 a 30 nanómetros. La concentración de aditivo preferida se ha dado como de 1,5 a 3,5 partes en peso por partes de millón en peso de resina de poliéster.

Los distintos tipos de negro de carbón no se mencionan en las patentes de Pengilly. Hay muchos tipos distintos de carbones, cada uno con rangos específicos de tamaños y características de las partículas. Varios tipos comunes de negro de carbón incluyen de horno, térmico, de canal, negro de lámpara y negro de carbón de hueso.

Harrison et al. (patente US 7.816.436) describe el uso de negros de carbón térmicos o de horno en preformas de PET y PP, donde el tamaño de partícula preferido de las partículas de negro de carbón está en un rango de 200 a 500 nanómetros, preferiblemente de 250 a 300 nm, en una cantidad de 3 a 50 ppm, para mejorar el rendimiento del recalentamiento. No recogen otros tipos de materiales de negro de carbón.

De los materiales de negro de carbón anteriores, el negro de carbón de horno es con mucho el más común y ampliamente fabricado. Los negros de carbón de horno y de canal son materiales con un rango de tamaño de partícula principal de 5 a 100 nanómetros. Normalmente, el proceso usa aceites aromáticos como materia prima. Los negros de carbón térmicos tienen tamaños de partículas mucho mayores, entre aproximadamente 250 y 340 nanómetros. Los negros de carbón térmicos están hechos de gas natural al separar el hidrógeno de ladrillos refractarios calentados en un sistema de doble reactor. El negro de carbón negro de lámpara forma una especie distinta de negro de carbón con un tamaño de partícula principal de 100 a 160 nanómetros. El negro de carbón negro de lámpara se produce normalmente al quemar ceras y/o aceites de alta pureza y recolectar el hollín. El proceso del negro de lámpara es uno de los procesos más antiguos conocidos por formar negro de carbón.

Hemos encontrado que existe un insuperable por maximizar la temperatura de recalentamiento de la preforma mientras se mantiene una buena claridad de la preforma y del valor de color L*. Sorprendentemente, los negros de carbón que tienen un tamaño medio de partícula en un intervalo de 100 a 160 nanómetros, particularmente negros de carbón negro de lámpara, proporcionan un recalentamiento más rápido que los negros de carbón de horno, pero muestran una mejora en turbidez a temperaturas de recalentamiento equivalentes en comparación con los negros de carbón térmicos. Particularmente, esta invención ha demostrado que un negro de carbón negro de lámpara con un intervalo de tamaño de partícula entre 100 y 160 nanómetros produce una velocidad de recalentamiento rápida con excelente color L* y claridad.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objetivo de esta invención proporcionar una resina de poliéster para fabricar preformas, y posteriormente botellas y otros envases con un tiempo de ciclo de moldeado por soplado y estiramiento rápido mediante el uso de un negro de carbón, particularmente negro de carbón negro de lámpara, aditivo de recalentamiento. Dicho aditivo de recalentamiento proporciona un recalentamiento rápido con un alto valor de color L* y buena claridad en comparación con otros mecanismos de recalentamiento.

50 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra la relación entre la temperatura de recalentamiento de la preforma y el valor de color L* de la preforma para cada uno de los tipos de negro de carbón en dos concentraciones diferentes.

55 La Figura 2 muestra el valor del % de turbidez para preformas con cada uno de los tipos y concentraciones de aditivos de recalentamiento.

La Figura 3 muestra el valor de color L* para preformas con cada uno de los tipos y concentraciones de aditivos de recalentamiento.

60

La figura 4 muestra el valor de temperatura de recalentamiento de la preforma para preformas con cada uno de los tipos y concentraciones de aditivos de recalentamiento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

5

Las preformas que contienen poliéster y/o copoliéster que tienen un aditivo de negro de carbón, preferiblemente negro de carbón negro de lámpara, con un diámetro de partícula promedio en un intervalo de 100 a 160 nanómetros, demuestran una combinación de temperaturas de recalentamiento eficaces a la salida de hornos de infrarrojos en el proceso de soplado y estiramiento con un color y una claridad excepcionales. El negro de carbón negro de lámpara generalmente está hecho de cera o aceites de parafina de alta pureza. El negro de carbón negro de lámpara también se conoce como pigmento negro 6.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de resina de poliéster o copoliéster, que comprende una resina de poliéster o copoliéster y un negro de carbón con un tamaño medio de partícula principal en un rango de 105 a 145 nm, preferiblemente de 106 a 130 nm, 107 a 125 nm, 108 a 120 nm, 109 a 115 nm, 109,5 a 112,5 nm, o aproximadamente 110 nm. De acuerdo con la invención, el negro de carbón es un negro de carbón negro de lámpara. Las partículas principales también pueden estar presentes en forma de aglomerados.

La composición es preferiblemente una en la que el negro de carbón está comprendido en la resina a una concentración en el intervalo de 1 ppm a 20 ppm, más preferiblemente de 2 a 10 ppm, más preferiblemente de 5 a 8 ppm, más preferiblemente de 6,5 a 7,5 ppm, lo más preferiblemente aproximadamente de 7 ppm o exactamente 7 ppm, en peso de la resina. Otras realizaciones preferidas pueden comprender un mínimo de 3, 4, 6, 10 o 15 ppm. Otras realizaciones pueden comprender un máximo de 19, 17, 14, 12 u 11 ppm de negro de carbón. La cantidad relativa preferida de negro de carbón puede variar en función de la resina particular utilizada. El negro de carbón es preferiblemente un negro de carbón negro de lámpara, preferiblemente producido por el proceso de negro de lámpara, y también se denomina Pigmento Negro 6 (CI) o CI: 77266.

El negro de carbón se puede añadir en forma de polvo o en forma de una mezcla en un líquido, p. ej. una suspensión diluida, una suspensión o una dispersión. Ejemplos de dispersiones son negro de carbón negro de lámpara FLAMRUSS 101® o LAMP BLACK 101® de Degussa, ahora Orion Engineered Carbons, mientras que otras formas de negro de carbón negro de lámpara vendidas como productos de marca registrada incluyen CARBON BLACK BV® y CARBON BLACK V®, DUREX®, EAGLE GERMANTOWN®, MAGECOL®, TINOLITE® y TORCH BRAND®. La mezcla del negro de carbón en líquido, tal como en una suspensión diluida, una suspensión o una dispersión, puede ser acuosa o en un alcohol, tal como el etilenglicol. Básicamente, no existen límites para la concentración de mezclas útiles de negro de carbón en el líquido, pero en algunas circunstancias se puede preferir a las dispersiones de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, o cualquier combinación de estos hasta, e incluyendo, 100 % en peso de pigmento en dispersante, mientras que en otras circunstancias se pueden preferir suspensiones diluidas, es decir, con una concentración de 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,5, 1, 2, 3, de 5 % en peso, o cualquier combinación de estos porcentajes hasta el 5 % en peso. La concentración de la mezcla puede ajustarse por conveniencia de adición a la resina y/o prepolímero.

El negro de carbón puede añadirse a la resina como una composición de resina de mezcla maestra que comprende polímero y el aditivo negro de carbón, que se puede mezclar con otras resinas de polímero o copolímero. El negro de carbón también se puede añadir a precursores o pastas de poliéster o copoliéster prepolimérico u oligomérico. La adición se puede realizar en cualquier etapa hasta completar la policondensación.

Un método para combinar el negro de carbón con la resina es un proceso en el que se agrega un polvo de negro de carbón a una resina triturada, en forma sólida, parcialmente fundida o fundida, generalmente con mezcla concurrente o posterior, para producir un lote maestro de resina que comprende el negro de carbón. Otro método de combinar el negro de carbón con la resina es añadir una dispersión del negro de carbón a una resina fundida en cualquier momento hasta completar la policondensación, pero generalmente antes de que se alcance la viscosidad deseada final. Esta adición ocurre preferentemente antes del último punto del proceso en el que se puede eliminar el glicol (u otro disolvente dispersante), para permitir la eliminación del líquido (p.ej., glicol) introducido con la mezcla de negro de carbón (p. ej., suspensión diluida, suspensión o dispersión) de la resina y mantener la viscosidad deseada. La combinación puede llevarse a cabo de una manera continua o periódica. La mezcla se puede llevar a cabo de cualquier manera que sea suficiente para proporcionar una distribución satisfactoria de las partículas de negro de carbón en la resina para obtener propiedades adecuadas de color y recalentamiento.

La resina de poliéster o copoliéster puede incluir esencialmente cualquier composición de monómero conocida en la técnica, siempre que el polímero final sea adecuado para su uso como preformas de botella o envase, ya sea por sí

mismo o después de mezclarlo con uno o más polímeros adicionales y/o copolímeros. La composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos 75, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 99,5, 99,8 o 99,9 % en peso de resina de poliéster, o al menos 75, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 99,5, 99,8 o 99,9 % en peso de resina de copoliéster, o 100 % en peso de uno de los dos, según el peso de los componentes poliméricos totales de la composición. La composición puede incluir uno o más componentes adicionales de resina polimérica, tales como poliamidas, poliolefinas y/o policarbonatos. La cantidad total de resina en la composición, basada en el peso de todos los componentes en la composición, puede ser al menos 50 % en peso, o preferiblemente un mínimo de 60, 70, 75, 80, 85, 90, 92.5, 95, 96, 97, 97,5, 98, 98,5, 99, 99,25, 99,5, 99,75, 99,8, 99,85, 99,9, 99,99, 99,995, 99,996, 99,997, 99,9975, 99,9976, 99,9977, 99,9978, 99,9979, o 99,998, 99,9981, 99,9982, 99,9983, 99,9984, 99,9985, 99,9986, 99,9987, 99,9988, 99,9989, y cualquier fracción de cienmilésimas hasta 99,9999 % en peso, delimitada por al menos la cantidad de negro de carbón en la composición.

Una realización de la invención incluye resinas que se han producido haciendo reaccionar unidades monoméricas de un diol y un ácido dicarboxílico para formar un poliéster que tiene las unidades monómeras reaccionadas presentes en una cantidad equimolar o casi equimolar. En una realización preferida, el diol y el material de ácido dicarboxílico se hacen reaccionar para formar un polímero que tiene las unidades monoméricas presentes en cantidades aproximadamente equimolares. El diol y el ácido dicarboxílico también pueden reaccionar en cantidades que no son exactamente equimolares en cantidad. Por ejemplo, el diol puede estar presente en mayores cantidades que el ácido dicarboxílico. Durante la reacción de policondensación, el exceso de diol normalmente se elimina entonces bajo calor a presión reducida.

Los poliésteres adecuados útiles en las composiciones de la invención son bien conocidos en la técnica y generalmente se forman a partir de unidades repetitivas que comprenden uno o más componentes de ácido carboxílico seleccionados de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, dimetil-2,6-naftalenodicarboxilato (NDC), hidrolizado de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (HNDA) y uno o más componentes de diol seleccionados del etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, propilenglicol (1,2-propanodiol), 2-metil-1,3-propanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol) y mezclas de los mismos. Los poliésteres preferidos de la presente invención incluyen tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), isoftalato de polietileno (PEI) y tereftalato de politrimetileno (PTT), naftalato de politrimetileno (PTN), más preferiblemente tereftalato de polietileno (PET).

Los poliésteres de la presente invención pueden prepararse usando procesos bien conocidos por los expertos en la técnica. Los poliésteres adecuados pueden producirse de manera convencional mediante la reacción de un ácido dicarboxílico que tiene de 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, con uno o más alcoholes polihídricos tales como glicoles, dioles o polioles, que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono.

El ácido dicarboxílico que puede usarse en ciertas realizaciones preferidas para preparar composiciones que contienen poliéster según la invención, incluye ácidos alquil-dicarboxílicos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono, y un ácido aril-dicarboxílico aril- o alquil-sustituido que contiene de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 16 átomos de carbono. Adicionalmente, pueden usarse diésteres de ácido alquil-dicarboxílico que tienen de 4 a 20 átomos de carbono o diésteres de ácido aril-dicarboxílico alquil-sustituidos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono.

El componente de ácido dicarboxílico del poliéster de la invención puede modificarse opcionalmente con hasta 30 por ciento en moles, preferiblemente hasta 25 por ciento en moles, más preferiblemente hasta 20 por ciento en moles de uno o más ácidos dicarboxílicos distintos. En otra realización de la invención, el poliéster se modifica con menos de 10 % en moles, preferiblemente menos de 8 % en moles, lo más preferiblemente de 3 a 6 % en moles de uno o más ácidos dicarboxílicos distintos. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono. Otra realización no emplea ácidos dicarboxílicos adicionales.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos que se incluirán con ácido tereftálico en la composición de resina de la invención en proporciones mayores o menores incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico (y también los isómeros 1,4-, 1,5-, 2,7-, y 1,2-, 1,3-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,8-), ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, dibenzoico, hexahidroftálico, bis-p-carboxifenoxietano y mezclas de los mismos y similares. Los ácidos dicarboxílicos preferidos incluyen ácidos isoftálicos y tereftálicos. En una realización preferida, estos comonómeros pueden usarse individualmente en cantidades de 1 % o superiores, preferiblemente 2

% o superiores, más preferiblemente 3 % o superiores, lo más preferiblemente 4 % o superiores, o colectivamente en cantidades de 4 % o superiores, preferiblemente 5 % o superiores, y más preferiblemente 6 % o superiores.

En una realización preferida de la invención, la resina de matriz de poliéster comprende de 5 a 30 % en moles de ácido isoftálico y de 1 a 15 % en moles de un ácido naftalenodicarboxílico, más preferiblemente de 2 a 10 % en moles del ácido naftalenodicarboxílico, incluso más preferiblemente de 4 a 8 % en moles del ácido naftalenodicarboxílico, en forma de unidades monoméricas reaccionadas.

Los poliésteres de tereftalato para aplicaciones en envases transparentes están hechos normalmente de un ácido tereftálico y etilenglicol, o de un ácido tereftálico y un 1,4-ciclohexanodiol. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido malónico, succínico, glutárico, adípico, subérico, sebácico, maleico y fumárico, todos los cuales son ácidos dicarboxílicos conocidos, o mezclas de estos de manera que se produzca un copoliéster. Los ésteres de ácidos dicarboxílicos usados para preparar el poliéster o el copoliéster pueden contener uno o más grupos alquilo C1-C6 (p. ej., metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y mezclas de los mismos) en la unidad de éster, por ejemplo, tereftalato de dimetilo (DMT).

Se prefieren los glicoles o dioles polihidroxilados que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, y son más preferidos aquellos que tienen de 2 a 6, de 2 a 4 o de 2 a 3 átomos de carbono. Más preferiblemente, el diol incluye etilenglicol. Los glicoléteres o dioléteres que tienen de 4 a 12 átomos de carbono pueden ser sustituidos por el glicol o el diol. Glicoles adecuados, además de etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), incluyen dietilenglicol, propilenglicol (1,2-propanodiol), 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, pentaeritritol, glicoles y dioles similares, y mezclas de los mismos. Estos compuestos y los procedimientos para fabricar poliésteres y copoliésteres usando los compuestos son todos bien conocidos en la técnica.

Además, el componente de glicol puede modificarse opcionalmente con hasta 15 por ciento en moles, preferiblemente hasta 10 por ciento en moles, más preferiblemente hasta 5, 4, 2 o 1 por ciento en moles de uno o más dioles diferentes distintos al etilenglicol.

Dichos dioles cicloalifáticos tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dichos dioles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentanodiol-(2,4), 2-metilpentanodiol-(1,4), 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), 2-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietilpropanodiol-(1,3), hexanodiol-(1,3), 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano, neopentilglicol, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano, mezclas de los mismos y similares.

Los poliésteres se pueden preparar a partir de dos o más de los dioles anteriores. La resina también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación, como comonomeros trifuncionales y tetrafuncionales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles formadores de poliéster generalmente conocidos en la técnica.

Las composiciones de PET de la invención pueden contener una resina de PET que contiene unidades monoméricas de IPA copolimerizadas. La invención abarca al menos una resina PET baja en IPA y otra alta en IPA. Por ejemplo, una composición baja en IPA (i) que contiene una resina de PET que tiene una cantidad de unidades de monómero de IPA de hasta 6 % en moles. En una realización preferida, la resina de PET baja en IPA contiene hasta 5 % en moles de unidades de monómero de IPA. Lo más preferiblemente, la resina de PET baja en IPA contiene de 2-4 % en moles de unidades monoméricas de IPA polimerizadas en base al número total de unidades monoméricas de ácido dicarboxílico en moles. En lo sucesivo, la resina de PET que contiene una baja cantidad de unidades de monómero de IPA se denomina resina de PET baja en IPA. Otra resina de PET es una resina de PET alta en IPA, por ejemplo (ii) resina de PET alta en IPA donde las unidades de monómero de IPA están presentes en una cantidad de 10-30 % en moles, preferiblemente de 15-28 %, más preferiblemente de 20-25 % y más preferiblemente aproximadamente 25 % en moles según el número total de moles de ácidos dicarboxílicos en el polímero de PET. Otros rangos incluyen 10-28 %, 12-30 %, y todos los rangos y subrangos que aparecen entre 14 %, 16 %, 18 %, 20 %, 22 %, 24 % y 26 % y/o los rangos indicados anteriormente.

En otra realización preferida, las composiciones de PET de la invención pueden incluir una resina de matriz de PET tal como la resina baja en IPA o la resina alta en IPA descrita anteriormente junto con uno o más aditivos tales como un relleno inorgánico o una resina adicional. Preferiblemente, una composición que comprende la resina baja en IPA contiene de 2-8 % en peso de una resina, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición. Más

preferiblemente, la resina adicional está presente en la resina de matriz de PET baja en IPA en una cantidad de 3-6 % en peso, e incluso más preferiblemente la resina adicional está presente en una cantidad de 4-5 % en peso.

5 En otra realización preferida, la composición de PET de la invención contiene la resina alta en IPA como una matriz y una resina adicional. La resina adicional está presente preferiblemente en la matriz de la resina de PET alta en IPA en una cantidad de hasta 1 % en peso, preferiblemente menos de 1 % en peso, más preferiblemente hasta 0,5 % en peso y lo más preferiblemente menos de 0,4 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición.

10 Además, aunque no es necesario, pueden estar presentes otros aditivos normalmente utilizados en poliésteres y/u otras composiciones de plástico térmicas en la composición de resina de la invención. Dichos aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, colorantes, toners, pigmentos, fibras de vidrio, rellenos, modificadores de impacto, antioxidantes, estabilizadores, retardadores de llama, auxiliares de recalentamiento, compuestos reductores de acetaldehído, eliminadores de oxígeno, auxiliares potenciadores de barrera y mezclas de los mismos. Los agentes
15 antibloqueo también pueden estar presentes junto con otros lubricantes. Los rellenos pueden incluir materiales orgánicos o inorgánicos, tales como arcillas u otros materiales poliméricos.

La carga inorgánica puede estar presente en la resina en una cantidad de 0,05 a 2,0 % en peso basado en el peso total de la composición. Más preferiblemente, el relleno orgánico está presente en una cantidad de 0,1 a 2,0 % en peso, incluso más preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso y lo más preferiblemente, el relleno orgánico está
20 presente en una cantidad de aproximadamente 1 % en peso.

Un relleno orgánico puede estar presente preferiblemente en una cantidad de hasta 10 % en peso. Más preferiblemente, el relleno orgánico está presente en una cantidad de 1 a 8 % en peso. Incluso más preferiblemente,
25 el relleno orgánico está presente en una cantidad de 3 a 6 % en peso basado en el peso total de la composición. Más preferiblemente, el relleno orgánico está presente en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso.

La composición de poliéster polimérico (por ejemplo, composición de PET) se puede mezclar con una carga de polímero tal como un polímero basado en amida en polvo (p. ej., nailon) u otros materiales termoplásticos.

30 Los catalizadores adecuados para producir resinas de esta invención pueden ser cualquier catalizador para polimerizar poliésteres, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores basados en antimonio, titanio, germanio o cinc, o combinaciones de los mismos.

35 La resina de poliéster o copoliéster usada en la presente invención, o la composición de resina, puede tener una viscosidad intrínseca (IV) de 0,60 a 0,95, más preferiblemente de 0,65 a 0,90, 0,68 a 0,88, 0,75 a 0,85, 0,77 a 0,87, o 0,80 a 0,85. En algunas circunstancias, puede ser deseable una IV de 0,72 a 0,76 para, por ejemplo, aplicaciones en botellas de agua, o de 0,81 a 0,85, por ejemplo, para botellas de bebidas ligeramente carbonatadas/cerveza.

40 El color de la resina o composición puede medirse según la escala de colores de Hunter Lab: color L, color b y color a, o la escala de colores CIE: color L*, color b* y color a*. Los valores para el color L* de la preforma de acuerdo con una realización de la invención pueden variar entre 66,0 y 82,0. Preferiblemente, el valor mínimo de color L* es al menos 68,0, o al menos 69,0, 70,0, 70,5, 70,75 o 71,0, cuyos máximos preferibles pueden ser no mayores que 80,0,
45 78,0, 76,0, 75,0, 74,0, 73,75 o 73,5. El color de una composición de poliéster deseable puede tener un valor de coordenada a* preferiblemente comprendido entre menos de 4,4 y más de 1,6, o de menos de 2,0 a más de 0,5, o de menos de 2,0 a más de 0,1. Con respecto al valor de coordenada ab*, una preforma puede tener una coordenada de valor ab* que varía de -8,6 a +10,2, o de -3,0, o de -1,5, a un valor positivo de menos de 5,0, o menor que 4,0, o menos que 3,8, o 3,0 o menos, o 2,6 o menos.

50 Los valores de porcentaje de turbidez de las preformas según la invención pueden ser de hasta 10 %, preferiblemente no más de 7 %, o no más de 6,75, 6,5, 6,25, 6, 5,75, 5,5, 5,25 o 5 %. Puede lograrse cualquier disminución fraccional en estos valores de turbidez de 0,2, 0,15, 0,10 o 0,05 % según las realizaciones de la invención.

55 El diferencial de temperatura de recalentamiento aumentado usando el negro de carbón según la invención sobre resinas sin un aditivo de recalentamiento puede ser de al menos 4 °C, más preferiblemente de al menos 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 , o 15 °C. Las fracciones de estos diferenciales también son alcanzables, como cualquier combinación de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45 y/o 0,50 con cualquiera de estos diferenciales de recalentamiento. El diferencial de temperatura de recalentamiento deseado puede equilibrarse
60 con el valor de color L* seleccionando la cantidad de negro de carbón añadida (p. ej., cualquier cantidad descrita

anteriormente), y opcionalmente seleccionando composiciones de resina particulares, mezclas y/o componentes monoméricos de estos.

Utilizando el negro de humo con un diámetro de partícula promedio particular en una concentración particular, como se definió anteriormente, se puede lograr una variedad de propiedades optimizadas, que incluyen el rendimiento de recalentamiento, el % de turbidez y la calidad del color en las preformas.

Los presentes inventores han descubierto que existe un insuperable para maximizar la temperatura de recalentamiento de la preforma mientras se mantienen una buena claridad de preforma y un buen valor de color L*. Sorprendentemente, los negros de carbón según la invención, particularmente los negros de carbón negro de lámpara, proporcionan un recalentamiento más rápido que los negros de carbón de horno, pero muestran una mejora en turbidez a temperaturas de recalentamiento equivalentes en comparación con los negros de carbón térmicos. Ciertos aspectos de la invención se elucidan mediante el siguiente ejemplo que no pretende ser limitante en cuanto al alcance de la invención.

15

EJEMPLO

Las muestras de resina se produjeron mezclando el polvo de negro de carbón específico con resina de PET triturado que no contenía aditivo de recalentamiento para formar un lote maestro. La resina de mezcla maestra se mezcló luego en resina de PET que no contenía aditivo de recalentamiento usando un extrusor de doble husillo. La concentración del lote maestro se mantuvo en el extrusor de doble husillo usando un alimentador de pérdida en peso ajustado a una relación fija con la velocidad de alimentación del extrusor de doble tornillo. Cada uno de los tipos de negro de carbón se produjo en dos concentraciones diferentes.

25 Los tipos de negro de carbón probados, cada uno con las dos concentraciones diferentes, se enumeran en la tabla a continuación:

Tabla 1.

Ej. N.º	Aditivo	Concentración (ppm)	Tamaño de partícula principal (nm)
1	Partículas de antimonio reducidas	-----	-----
2	Sin aditivos de recalentamiento	-----	-----
3	Negro de carbón térmico	11	290
4	Negro de carbón térmico	5	290
5	Negro de carbón de horno	4	25
6	Negro de carbón de horno	2	25
7	Negro de carbón negro de lámpara	6	110
8	Negro de carbón negro de lámpara	4	110
9	Negro de carbón de horno	5	60
10	Negro de carbón de horno	3	60

30 Dos resinas, una con partículas de antimonio reducidas y otra sin aditivo de recalentamiento, se usaron como controles para el ejemplo. Después de la adición de los aditivos de recalentamiento, cada resina se cristalizó y pasó a estado sólido en un secador a vacío rotatorio hasta un SSP IV final de 0,80 dl/g.

Las resinas se procesaron en preformas utilizando una máquina de inyección Arburg de una sola cavidad con una preforma de 48 gramos que tiene un grosor de 4,06 mm a 1,5 pulgadas por debajo de la parte superior del acabado. Las preformas se procesaron en condiciones óptimas de moldeado por inyección para producir preformas sin defectos visibles. Un conjunto de seis preformas de cada tipo de negro de carbón se midió para el color de la preforma y la turbidez por parte de Plastic Technologies, Inc. de Holland, Ohio.

40 Las preformas del conjunto de resina con partículas de antimonio metálico reducido se procesaron en botellas de 2 litros con buena distribución de material para establecer las condiciones del horno para la prueba de recalentamiento. La prueba de recalentamiento midió la temperatura de la preforma a la salida del horno en una posición fija y 1,5 pulgadas por debajo de la parte superior del acabado en la preforma. La temperatura de la

preforma se midió para cada tipo de negro de carbón a 60, 65, 70, 75 y 80 % de la producción del horno usando tres preformas por producción del horno. La ecuación lineal resultante de la temperatura de la preforma frente a la producción del horno se usó para dar una temperatura calculada de la preforma con una producción del 70 %.

5 La Figura 1 muestra la relación entre la temperatura de la preforma y el color L^* de la preforma para cada uno de los tipos de negro de carbón. Las figuras muestran que la relación entre la tasa de recalentamiento y el color L^* es prácticamente la misma para el negro de carbón negro de lámpara y el negro de carbón térmico. Tanto el negro de carbón negro de lámpara como el negro de carbón térmico eran mucho mejores que el negro de carbón de horno o los controles.

10

La figura 2 muestra la turbidez de la preforma de cada uno de los tipos de negro de carbón en dos concentraciones. En esta figura, los negros de carbón de horno tienen una claridad excelente, pero el negro de carbón negro de lámpara muestra una mejora adicional sobre los negros de carbón térmicos.

15 Las Figuras 3 y 4 muestran el color L^* de la preforma y las temperaturas de recalentamiento para cada uno de los tipos de negro de carbón.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende:
 - 5 al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliéster y una resina de copoliéster; y un negro de carbón con un tamaño medio de partícula principal en un intervalo de 105 a 145 nm, donde el negro de carbón es un negro de carbón negro de lámpara producido por un proceso de negro de lámpara.
2. La composición de la reivindicación 1, donde el negro de carbón está presente en la resina a una
10 concentración de 1 ppm a 20 ppm en peso de la resina, o:

donde el negro de carbón está presente en la resina a una concentración de 2 ppm a 10 ppm en peso de la resina.
3. La composición de la reivindicación 1, donde el tamaño medio de partícula principal del negro de
15 carbón está en un intervalo de 106 a 130 nm.
4. La composición de la reivindicación 1, donde el negro de carbón está presente en la resina a una
concentración de 5 ppm a 8 ppm en peso de la resina, o:

20 donde el negro de humo está presente en la resina a una concentración de 6,5 a 7,5 ppm en peso de la resina.
5. La composición de la reivindicación 1, donde la resina de poliéster está presente.
6. La composición de la reivindicación 1, donde la resina de copoliéster está presente.
25
7. La composición de la reivindicación 1, donde la resina de poliéster y la resina de copoliéster están
presentes.
8. La composición de la reivindicación 1, que además comprende
30 :
una resina adicional.
9. Un método para producir la composición de la reivindicación 1, cuyo método comprende:

35 combinar la resina con el negro de carbón.
10. El método de la reivindicación 9, donde la resina está en forma de resina molida y el negro de carbón
está en forma de polvo, la combinación comprende mezclar el polvo con la resina molida, o:

40 donde la combinación comprende poner en contacto una dispersión, que comprende el negro de carbón y un líquido,
con un prepolímero de la resina durante la producción de la resina.
11. Un método para mejorar el valor de recalentamiento y color L* de una preforma, cuyo método
comprende:
45 moldear la composición de la reivindicación 1 en una preforma.
12. Una preforma, que comprende la composición de la reivindicación 1.
- 50 13. Una botella o envase, que comprende la composición de la reivindicación 1.
14. Una botella o envase, obtenido de la preforma de la reivindicación 12.

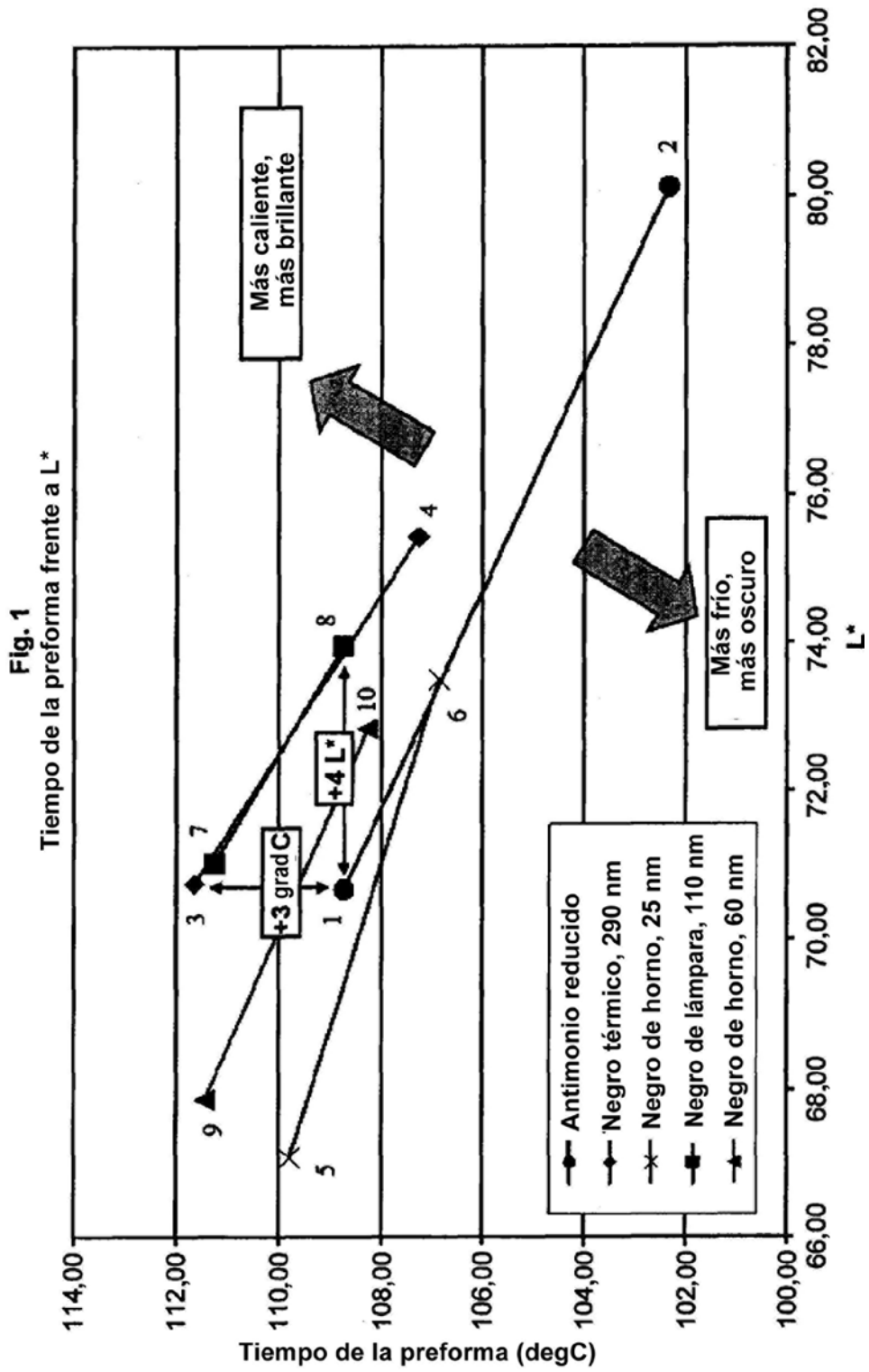


Fig. 2
Turbidez de la preforma

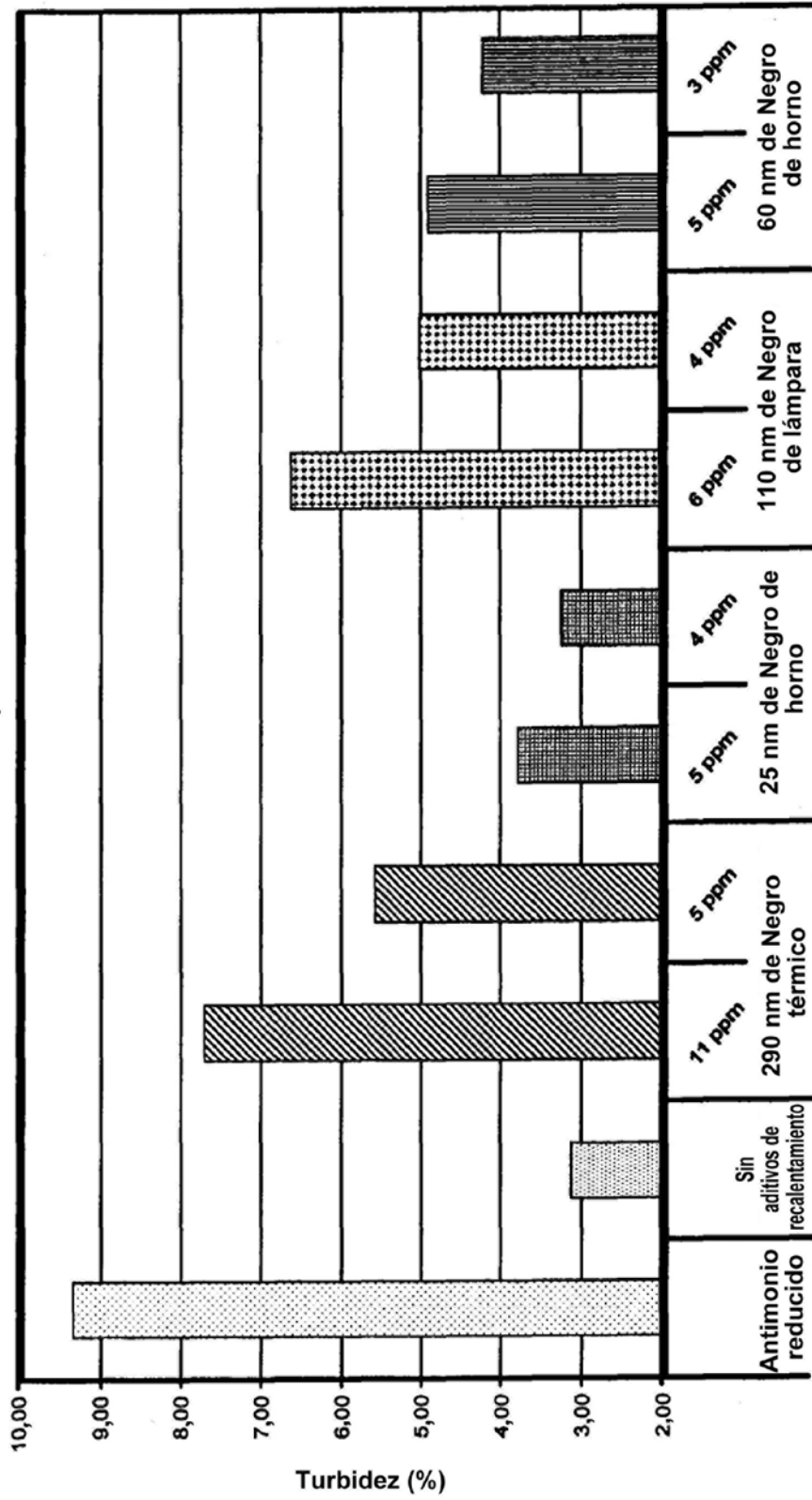


Fig. 3
L de la preforma

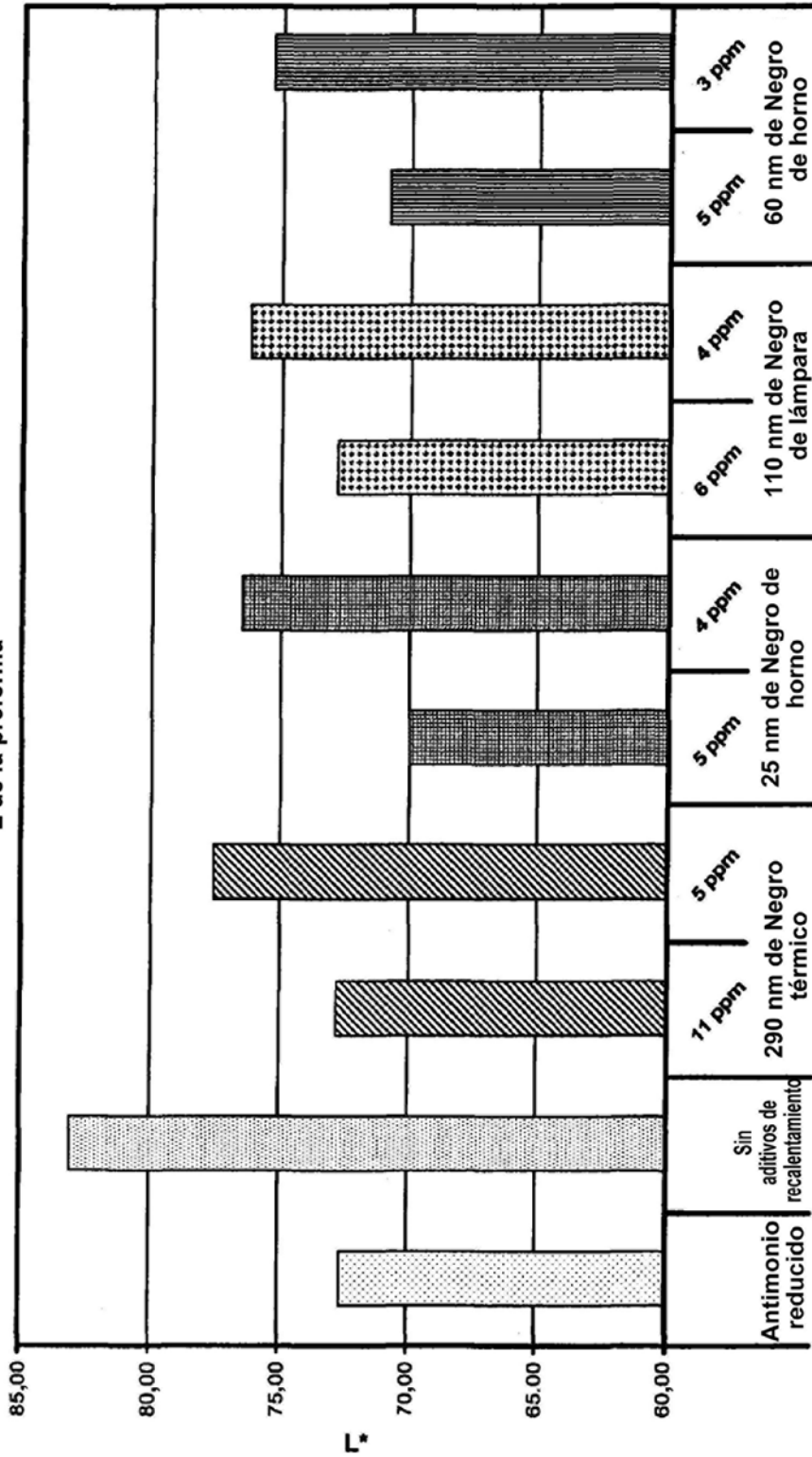


Fig. 4
Temperatura de recalentamiento de la preforma

