

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 600**

51 Int. Cl.:

C08G 63/02	(2006.01)
C08G 63/183	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)
C08G 63/80	(2006.01)
C08G 63/91	(2006.01)
B32B 1/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011 PCT/IN2011/000425**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO12007958**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11806395 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2593494**

54 Título: **Composición de resina de poliéster y procedimiento para fabricar la misma**

30 Prioridad:

14.07.2010 IN 2020MU2010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TAMMAJI, KULKARNI SANJAY;
VIJRA, AKHILESH;
ONKAR, VYAS CHANDRAKANT;
SOEKARNO, ALBERT LUCKYTO;
VAN DER MEER, ROELOF y
SCHILLO, SIMONE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 671 600 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

Composición de resina de poliéster y procedimiento para fabricar la misma

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de resina de co-poliéster y a procedimientos para fabricar composiciones de resina, siendo dichas composiciones adecuadas para moldeado por soplado extrusión para la fabricación de recipientes con buen color, claridad tanto para aplicaciones de comida, aplicaciones distintas de comida y otras aplicaciones tales como extrusiones de perfil y fabricación de películas sopladas que requieren poliéster con alta resistencia al estado fundido.

Antecedentes

- 10 El moldeado por soplado extrusión (MSE) es un procedimiento de fabricación bien conocido usado para producir partes huecas/botellas/recipientes a partir de un material plástico. En los procedimientos de MSE, el polímero se funde y se extrude en un tubo hueco (una preforma) y posteriormente se moldea por soplado en recipientes de diversos tamaños y formas. La tecnología de la máquina y el diseño así como el procesamiento es bastante avanzado y maduro.
- 15 Los polímeros que se usan actualmente en la aplicación de MSE incluyen polietileno, polipropileno, SBC y PETG. Para que un polímero se procese en una aplicación de MSE típica debe tener el requisito de resistencia al estado fundido. Adicionalmente, el polímero debe poseer también buena capacidad elástica para fabricar un recipiente de cualquier diseño. Para botellas / recipientes en aplicación de empaquetado, el color y la claridad (transparencia) también son características importantes.
- 20 El poliéster PET posee muchas de las propiedades deseables que se requieren para el diseño y el desarrollo de una amplia diversidad de materiales de empaquetado que también incluyen botellas y recipientes de calidad alimenticia y artículos de calidad no alimenticia. Por ejemplo, el poliéster PET es más ligero de peso, irrompible, transparente, reciclable y también posee altas propiedades barrera de gas. Adicionalmente, el PET se ha aprobado ampliamente en todo el mundo para artículos de empaquetado de calidad alimenticia por muchas agencias reguladoras. Debido a
- 25 todas estas razones, hay mucho potencial de mercado para el poliéster PET que es adecuado para la aplicación de MSE. En las aplicaciones de empaquetado el color y la claridad (es decir transparencia) son también las características deseadas más importantes.

- Sin embargo, a diferencia de otros polímeros mencionados anteriormente en el presente documento, el poliéster PET como tal no puede usarse para la aplicación de MSE, por culpa de su baja resistencia al estado fundido. Se requiere una alta resistencia al estado fundido para obtener el flujo de polímero en estado fundido como un tubo hueco en el procedimiento de extrusión es decir la preforma y posteriormente soplar la preforma donde el polímero está todavía en el estado fundido. Aparte de la resistencia al estado fundido, una buena capacidad elástica es otra propiedad importante del polímero para fabricar una botella o un recipiente de cualquier diseño. Cuando se refiere a someter un poliéster PET a moldeado por soplado extrusión para la preparación de botellas y recipientes, tiene un
- 30 defecto grave. Debido a su escasa resistencia al estado fundido, el poliéster PET convencional no es adecuado para el Moldeado por Soplado Extrusión. Se han realizado intentos para superar este defecto modificando el poliéster PET de manera que se haga adecuado para aplicaciones de MSE. También el color y la claridad de las botellas son características importantes requeridas en la aplicación de empaquetado. Las siguientes Patentes/Solicitudes desvelan varios procedimientos de preparación de composiciones de resina de poliéster que reivindican
- 35 adecuabilidad del PET para la aplicación de MSE.

La Patente de EE.UU. n.º 4219527 desvela un procedimiento para moldear por soplado un polímero de polietilentereftalato modificado. La Patente de EE.UU. n.º 4219527 es particularmente silenciosa sobre el uso de agentes extensores de cadena para modificar el polímero de PET. Adicionalmente, es silenciosa también en cuanto se refiere a la claridad, el color y el contenido de acetaldehído del polímero de PET modificado.

- 45 La Solicitud de Patente de EE.UU. n.º 20080093777 desvela combinaciones de PET extruibles usando extensores de cadena durante los procedimientos de extrusión de MSE que emplea un copolímero de poliéster de cristalización lenta. Además, no es posible asegurar la calidad de fundición uniforme adecuada ya que el tiempo de residencia en los extrusores es muy corto para asegurar la mezcla uniforme sin degradaciones del polímero. Uno necesitaría también equipos de combinación en cada máquina de MSE.
- 50 Otra Patente de EE.UU. n.º 5523135 se basa en la combinación mecánica de copolímero estirénico y ésteres de glicidilo de ácidos insaturados y co monómeros vinílicos. Esto es de nuevo un procedimiento de combinación complicado que no solamente afecta de forma seria al color y a la claridad sino que también crea una calidad del polímero no uniforme y una resistencia al estado fundido no uniforme. Adicionalmente, el procedimiento como se enseña en US5523135 necesita equipos adicionales. El documento US 5.523.135 desvela un procedimiento para la
- 55 producción de PET en el que el PET pre-polimerizado con un alto peso molecular se usa en una etapa de combinación o de mezcla. La persona experta en la materia no tendrá en cuenta añadir un extensor de cadena a una mezcla de reacción que contiene ácido ftálico y etilenglicol debido a la alta concentración de grupos ácido carboxílico reactivos que el experto en la materia espera que reaccionen inmediatamente con el extensor de cadena.

Por lo tanto, la enseñanza del documento US 5.523.135 se restringe a la producción de PET usando un extensor de cadena en la fase de combinación o mezcla de fundición, solamente. No hay indicación de que hacer reaccionar el extensor de cadena antes de la polimerización del PET sea una forma adecuada para producir PET adecuado para un procedimiento de MSE.

5 La Patente de EE.UU. n.º 5523382 desvela un procedimiento para producir poliéster adaptado a moldearse por soplado extrusión en artículos que tengan cualidades reológicas mejoradas, que emplea 1,4-ciclohexanodimetanol para modificar las propiedades del poliéster.

10 La Patente de EE.UU. n.º 6984694 explica el uso de extensores de cadena para mejorar las propiedades de polímeros de condensación vírgenes, reciclados y reprocesados. El procedimiento describe principalmente el uso del extensor de cadena con diversos polímeros por mezcla.

15 El documento US 20090035502 desvela una composición polimérica adecuada para fabricar recipientes pasteurizables que comprenden polietilentereftalato (PET), polietilennaftaleno (PEN), trióxido de tungsteno y opcionalmente un agente de nucleación y un catalizador de policondensación. El moldeado por soplado extrusión se desvela también en el documento US 20090035502, aunque no se desvela producir una composición de resina de copolímero con resistencia al estado fundido aumentada y amarilleamiento reducido.

El documento WO 2008105000 desvela poliésteres termoplásticos con ramificación controlada que tienen una composición que comprende al menos un ácido carboxílico o un anhídrido o éster del mismo, al menos un diol o polioliol y al menos un agente de ramificación. También se desvela un polímero PET que tiene un IV de 0,6 dl/g preparado por un procedimiento de polimerización en fase fundida.

20 El documento US 20040151854 desvela un procedimiento para la fabricación de artículos con forma producidos por moldeado por soplado extrusión de copoliésteres lineales que contienen restos de 1,4-ciclohexandimetanol y neopentil glicol. Adicionalmente, se desvelan las etapas de (1) extrudir un copoliéster a través de un troquel para formar un tubo de copoliéster fundido; (2) posicionar un molde que tenga la forma acabada deseada alrededor del tubo de copoliéster fundido; y (3) introducir un gas en el tubo del copoliéster fundido, provocando que el extrudido se extienda y se expanda para rellenar el molde.

25 Las patentes de la técnica anterior desveladas en el presente documento hacen uso del extensor de cadena mezclando el mismo con los polímeros. Cuando se refiere a la fabricación de poliéster de tipo MSE, el procedimiento convencional de incorporación de los aditivos a través de mezcla padece graves desventajas. Por ejemplo, la incorporación del extensor de cadena en el polímero componiendo normalmente da lugar al desarrollo de formación de partículas de gel en el fundido de polímero. Adicionalmente, el color y la claridad del polímero se vuelven deteriorados y además adicionalmente, la resistencia al impacto y la estabilidad térmica del polímero también se afecta gravemente. Se necesita una etapa de procedimiento adicional y equipo adicional para dirigir la extensión de cadena a través de la extrusión reactiva del polímero. En muchos casos, una pequeña porción de extensores de cadena es suficiente para aumentar la resistencia al estado fundido, sin embargo, la dosificación directa de pequeñas cantidades de un sistema aditivo reactivo es muy difícil de realizar en la práctica y el lote maestro del extensor de cadena ha de producirse antes de que se use en la extrusión reactiva. La presente invención supera todos estos costes y etapas de procedimiento adicionales.

30 Por lo tanto, existe una necesidad de una composición de Poliéster PET libre de gel con alta resistencia al estado fundido que tenga alta claridad, mejor color y brillo, capacidad de dragado mejorada y resistencia al impacto que se requiere. También es deseable al mismo tiempo que dicho co-poliéster sea también reciclable y pueda usarse directamente por las máquinas de MSE existentes sin necesidad de ningún procedimiento adicional tales como combinación / mezcla.

Objetos de la invención

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar una resina de co-poliéster, que tenga alta resistencia al estado fundido que sea adecuada para el moldeado por soplado extrusión.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un poliéster moldeable por soplado extrusión que sea libre de gel.

40 Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un poliéster moldeable por soplado extrusión que tenga buena claridad, es decir, dispersión baja, alto brillo, buen color, libre de cualquier tinte amarillo y capacidad elástica mejorada.

50 Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un poliéster moldeable por soplado extrusión que tenga bajo contenido de acetaldehído.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un artículo con forma formado a partir del poliéster moldeable por soplado extrusión.

Es un objeto aún adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de un poliéster moldeable por soplado extrusión.

Es un objeto aún adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de un poliéster moldeable por soplado extrusión que emplee suministro de PET reciclado.

- 5 Es un objeto aún adicional de la presente invención proporcionar un poliéster moldeable por soplado extrusión que emplee etilenglicol basado en productos biológicos.

Es un objeto aún adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de poliéster que pueda usarse directamente para la aplicación tal como Moldeado por Soplado Extrusión sin ningún procedimiento adicional de combinación / mezcla sin ningún aditivo.

- 10 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un poliéster moldeable por soplado extrusión que sea útil tanto para aplicaciones alimenticias como no alimenticias.

Sumario de la invención

- 15 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión; comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- a. cargar en un reactor al menos un par de materiales formadores de poliéster seleccionados del grupo de pares que consisten en un par "diol-ácido dicarboxílico", un par "diol-éster dicarboxílico" y un par diol-PET reciclado, junto con un co-monómero y opcional al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un modificador de impacto, un antioxidante, un catalizador, un inhibidor de acetaldehído y un tóner de color, para obtener una mezcla de reacción;
- 20 b. someter la mezcla de reacción a una etapa de procedimiento seleccionada del grupo que consiste en esterificación, reacción de intercambio de éster y glicosilación produciendo un pre-polímero;
- c. cargar un extensor de cadena, en una proporción del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 % en peso, más preferentemente del 0,05 % en peso al 0,40 % en peso en la mezcla de reacción durante la etapa (b) en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la viscosidad intrínseca de la mezcla de reacción es <0,20, preferentemente <0,10;
- 25 d. someter el pre-polímero a policondensación a una temperatura en el intervalo de 270 °C a 305 °C a una presión de menos de 1000 Pa (10 mb = 10 mbar) preferentemente por debajo de 200 Pa (2 mb = 2 mbar) más preferentemente por debajo de 100 Pa (1 mb = 1 mbar) para obtener chips amorfos de I.V en un intervalo de 0,40 a 0,80;
- 30 e. cristalizar los chips amorfos a una temperatura en el intervalo de 110 °C - 170 °C para obtener chips con una cristalinidad de más del 30 %; y
- f. procesar los chips cristalizados en un Polimerizador de Estado Sólido a una temperatura en el intervalo de 190 °C a 225 °C hasta que se logre el I.V requerido de 0,70 a 2,0, preferentemente 0,90 a 1,40 para obtener una composición de resina de co-poliéster de clase MSE.
- 35

"Pre-polímero" significa un poliéster formado en la reacción siempre que su viscosidad intrínseca sea <0,20. Típicamente, el diol es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butanodiol, propanodiol y polietilenglicoles con un peso molecular promedio en peso de hasta 4000 g/mol, siendo la proporción de polietilenglicol en dicha mezcla hasta el 5 % con respecto a la masa de la mezcla total. Se prefiere especialmente el monoetilenglicol.

40

Típicamente, se usa el par "diol-ácido carboxílico" como el material formador de poliéster.

Típicamente, el ácido di-carboxílico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico purificado, ácido isoftálico, ácido adípico y ácido sebácico.

Preferentemente, el ácido di-carboxílico es ácido tereftálico purificado.

- 45 De acuerdo con una de las realizaciones el par "diol-ácido dicarboxílico" se usa como el material formador de poliéster y en el que la etapa b) de esterificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200 a 300 °C, preferentemente 220 a 280 °C y muy preferentemente 240 a 280 °C a la presión de hasta 450 kPa (4,5 bar) durante un periodo de 1 a 10 h, preferentemente 1,5 a 6 h y muy preferentemente 2,0 a 2,5 h.

Típicamente, la relación molar del diol y el ácido di-carboxílico en el par diol-ácido dicarboxílico está en el intervalo de 1,04 a 1,45.

50

De acuerdo con otra realización de la presente invención el par "diol-éster dicarboxílico" se usa como el material formador de poliéster y en el que el éster dicarboxílico es dimetil tereftalato.

Típicamente, la relación molar del diol y el dimetil tereftalato en el par "diol-éster dicarboxílico" está en el intervalo de 2 a 2,25.

- 55 Típicamente, el éster dicarboxílico es dimetil tereftalato y la reacción de intercambio de éster se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 270 °C a presión absoluta de 20000 Pa (200 mbar) a 120000 Pa (1200 mbar) preferentemente 50000 Pa (500 mbar) a 110000 Pa (1100 mbar) durante un periodo de 30 minutos a 3 h.
- Típicamente, el co-monómero es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico,

neopentilglicol, pentaeritritol, glicerol, ácido adípico, 2,6 Dicarboxilato de Naftaleno (NDC), ácido 2,6-naftalen dicarboxílico (NDA), isoftalato de dimetilo, pentaeritritol y glicerol. Típicamente, el par "diol-éster dicarboxílico" se usa como el material formador de poliéster y en el que el co-monómero es isoftalato de dimetilo.

5 Típicamente, la proporción del co-monómero con respecto a la masa de la mezcla de reacción está en el intervalo del 4 al 20 %, preferentemente del 6 al 15 %, más preferentemente en el intervalo del 8 al 12 %.

De acuerdo con aún otra realización de la presente invención el par "diol-PET reciclado" se usa como el material formador de poliéster y en el que la etapa de glicosilación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 190 a 260 °C a la presión de hasta 350 kPa (3,5 bar) durante un periodo de 30 - 120 minutos, preferentemente de 40 a 60 minutos produciendo un pre-polímero.

10 Típicamente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en catalizador de poli-condensación y catalizador de intercambio de éster.

Típicamente, el catalizador es al menos un catalizador de poli-condensación seleccionado del grupo que consiste en compuestos de antimonio, compuestos de germanio, compuestos de titanio, compuestos de estaño y compuestos de aluminio.

15 Típicamente, el catalizador es al menos un catalizador de intercambio de éster que se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc y acetato de manganeso.

Típicamente, el tóner de color es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de cobalto y tintes solubles en polímeros.

20 Típicamente, el extensor de cadena es al menos un copolímero que contiene al menos en promedio dos grupos epoxi / cadena polimérica y un peso molecular promedio en número del extensor de cadena N_m en el intervalo de 1000 a 10000 Dalton.

Típicamente, el extensor de cadena es al menos un copolímero que tiene un peso equivalente epoxi en el intervalo de 150 a 700.

25 Típicamente, el extensor de cadena se carga en forma de una pre-mezcla que comprende el extensor de cadena y un vehículo seleccionado del grupo que consiste en PET en polvo y Co-PET en polvo.

Típicamente, el estabilizante es al menos un fosfato alifático seleccionado del grupo que consiste en carboxi etil dimetil fosfato y ácido fosfórico.

Típicamente, el grado de la resina de co-poliéster se ajusta variando la proporción de extensor de cadena que se añade en la mezcla de reacción.

30 Típicamente, el contenido de acetaldehído (AA) de la resina de poliéster es menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm, muy preferentemente menos de 3 y en especial preferentemente menos de 1 ppm al final de la etapa e).

35 Es una ventaja de la presente invención que añadir el extensor de cadena a las etapas a y/o b de acuerdo con la invención de como resultado tiempos de reacción más cortos para lograr un cierto peso molecular en comparación con un procedimiento sin un extensor de cadena. Cuanto menor sea el tiempo de reacción menos se somete el producto obtenido a estrés térmico y por lo tanto produce menos acetaldehído.

Típicamente, los chips amorfos se cristalizan en equipo seleccionado del grupo que consiste en secadora de tambor, cristizador rotativo y reactor agitado a altas rpm (solidaire).

40 Típicamente, la etapa (f) de procedimiento se lleva a cabo en un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor en lotes y un reactor continuo.

Típicamente, el PET reciclado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PET reciclado posterior al consumidor y PET reciclado posterior industrial.

45 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina de poliéster en el que la proporción del extensor de cadena es del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 % en peso, más preferentemente del 0,05 % en peso al 0,40 % en peso con respecto a la masa de la mezcla de reacción y la composición de resina de co-poliéster de clase MSE obtenida tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,80 a 1,40 y está libre de gel y es transparente.

50 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención hay una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión con una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,70 a 2,0 que incluye un extensor de cadena en la proporción del 0,05 % al 2,0 % con respecto a la masa de la resina añadida antes de la polimerización en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la velocidad intrínseca de la mezcla de reacción es $<0,20$, preferentemente $<0,10$.

55 El extensor de cadena puede añadirse en al menos dos porciones, preferentemente en al menos tres porciones, muy preferentemente en al menos cuatro porciones y especialmente de una manera continua y a una velocidad de dosificación controlada.

Las porciones pueden ser de igual o diferente tamaño, preferentemente de igual tamaño.

Típicamente, la resistencia al estado fundido del co-poliéster a una temperatura de 260 °C a 275 °C está en el

intervalo de 0,05 N a 0,5 N, preferentemente de 0,08 N a 0,25 N y la velocidad de arrastre está en el intervalo de 20 m/min a 180 m/min, preferentemente de 60 m/min a 160 m/min.

Típicamente, la composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión se caracteriza por un valor de transmisión $L^* > 92,0$ %, un valor de color a^* de entre $-1,0 \pm 0,5$ y un valor de color b^* de entre $0,3 \pm 0,5$ como se clasifica por el espacio de color Hunter $L^*a^*b^*$.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un artículo con forma moldeado por soplado extrusión que tiene opcionalmente un mango hueco integral formado a partir de la composición de resina de co-poliéster de la presente invención.

Típicamente, el artículo con forma es al menos un artículo seleccionado del grupo que consiste en una preforma, un recipiente, una película y un tubo.

Típicamente, el volumen del artículo con forma está en el intervalo de 20 ml a 25 litros para aplicaciones de alimentación y distintas de alimentación. De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención el artículo con forma moldeado por soplado extrusión formado a partir de la composición de resina de co-poliéster es transparente.

15 **Breve descripción de los dibujos**

La invención se describirá a continuación con referencia a los dibujos que acompañan.

Figura 1: Gráfico que muestra la fuerza de arrastre (N) frente a la velocidad de arrastre (m/min) para PET de clase MSE (Muestras n.º 11, 12, 13, 35 y 37), PET de clase ISBM (PET CB602) y PP de clase MSE (R520Y).

Figura 2: Gráfico que muestra la variación en la viscosidad de cizalla (Pa.s) con la variación en la velocidad de cizalla (1/s) para PET de clase MSE (Muestras n.º 11, 12 y 13) y PP de clase MSE (T300).

Figura 3: Ilustración de diagrama de flujo que emplea mezcla.

Figura 4: Ilustración de diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la presente invención que emplea la ruta de diol-ácido dicarboxílico.

Figura 5: Ilustración de diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la presente invención que emplea la ruta de diol-éster dicarboxílico.

Figura 6: Ilustración de diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la presente invención que emplea el suministro de PET reciclado como el material de partida.

Descripción detallada

Los procedimientos conocidos para fabricar poliéster de clase MSE emplean el enfoque de mezcla para la incorporación de diversos aditivos junto con el poliéster en los que el extensor de cadena se introduce en el poliéster solamente después de la polimerización en estado sólido cuando la viscosidad intrínseca del poliéster es más de 0,55. El procedimiento conocido se ilustra por un diagrama de flujo en la Figura 3. Sin embargo, el procedimiento conocido padece un inconveniente grave, es decir, la formación de partículas de gel en el poliéster resultante. Esto a su vez afecta adversamente también al color y la claridad del producto final.

En la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión en el que se incorpora un agente de extensión de cadena durante la formación de la propia resina de co-poliéster. A diferencia del procedimiento de mezcla, en el procedimiento de la presente invención, el agente extensor de cadena se introduce durante la formación de monómero y oligómero o la formación de pre-polímero en la mezcla de reacción, cuando la viscosidad de la mezcla de reacción es muy baja, particularmente por debajo de 0,2 y preferentemente menos de 0,1.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión; comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

a. cargar en un reactor al menos un par de materiales formadores de poliéster seleccionados del grupo de pares que consisten en un par "diol-ácido dicarboxílico", un par "diol-éster dicarboxílico" y un par diol-PET reciclado, junto con un co-monómero y opcional al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un modificador de impacto, un antioxidante, un catalizador, un inhibidor de acetaldehído y un tóner de color, para obtener una mezcla de reacción;

b. someter la mezcla de reacción a una etapa de procedimiento seleccionada del grupo que consiste en esterificación, reacción de intercambio de éster y glicosilación produciendo un pre-polímero;

c. cargar un extensor de cadena, en una proporción del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 % en peso, más preferentemente del 0,05 % en peso al 0,40 % en peso en la mezcla de reacción durante la etapa (b) en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la viscosidad intrínseca de la mezcla de reacción es $< 0,20$, preferentemente $< 0,10$;

d. someter el pre-polímero a policondensación a una temperatura en el intervalo de 270 °C a 305 °C a una presión de menos de 1000 Pa (10 mb = 10 mbar) preferentemente por debajo de 200 Pa (2 mb = 2 mbar) más preferentemente por debajo de 100 Pa (1 mb = 1 mbar) para obtener chips amorfos de I.V en un intervalo de 0,40 a 0,80;

- e. cristalizar los chips amorfos a una temperatura en el intervalo de 110 °C - 170 °C para obtener chips con una cristalinidad de más del 30 %; y
 f. procesar los chips cristalizados en un Polimerizador de Estado Sólido a una temperatura en el intervalo de 190 °C a 225 °C hasta que se logre el I.V requerido de 0,70 a 2,0, preferentemente 0,90 a 1,40 para obtener una composición de resina de co-poliéster de clase MSE.

Como se sabe en la técnica, un polímero PET se prepara por tres rutas diferentes:

- usando un par “diol-ácido dicarboxílico” como el material formador de poliéster;
- usando un par “diol-éster dicarboxílico” como el material formador de poliéster y
- usando un par diol-PET como materiales formadores de poliéster;

10 Cuando se emplea la ruta de diol-ácido dicarboxílico, la mezcla de reacción se somete a esterificación. Por otro lado, en el caso de la ruta del “diol-éster dicarboxílico”, la mezcla de reacción se somete a la reacción de intercambio de éster. Cuando se emplea PET a partir de PET reciclado, en primer lugar se glicoliza y después se procesa adicionalmente.

La ruta del diol-ácido dicarboxílico

15 Los diferentes ácidos di-carboxílicos que se usan en el procedimiento de la presente invención incluyen ácido tereftálico purificado, ácido isoftálico, ácido adípico y ácido sebácico. De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el ácido tereftálico purificado se usa como el ácido di-carboxílico. La etapa de esterificación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200 a 300 °C, preferentemente 220 a 280 °C y muy preferentemente 240 a 280 °C a la presión de hasta 450 kPa (4,5 bar) durante un periodo de 1 a 10 h, preferentemente 1,5 a 6 h y muy preferentemente 2,0 a 2,5 h. Típicamente, la relación molar del diol y el ácido di-carboxílico en el par diol-ácido dicarboxílico está en el intervalo de 1,04 a 1,45. El catalizador típicamente usado para la etapa del procedimiento de policondensación incluye al menos un catalizador de policondensación seleccionado del grupo que consiste en compuestos de antimonio, compuestos de germanio, compuestos de titanio, compuestos de estaño y compuestos de aluminio. El contenido de Sb puede estar en el intervalo de hasta 300 ppm, preferentemente por debajo de 260 ppm. El contenido de Ge puede ser hasta 150 ppm, preferentemente por debajo de 80 ppm. El contenido de Ti o Sn o Al puede ser de hasta 200 ppm. Siempre es posible usar una combinación de estos catalizadores para obtener resultados óptimos.

30 Cuando se usa la ruta “diol-ácido dicarboxílico”, el co-monómero se selecciona del grupo que consiste en ácido isoftálico, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerol, ácido adípico, 2,6 Dicarboxilato de Naftaleno (NDC), ácido 2,6-naftalen dicarboxílico (NDA).

Típicamente, la reacción de policondensación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 270 °C a 305 °C, preferentemente de 270 °C a 290 °C a una presión de menos de 1000 Pa (10 mb = 10 mbar) preferentemente por debajo de 200 Pa (2 mb = 2 mbar) más preferentemente por debajo de 100 Pa (1 mb = 1 mbar). El procedimiento de la presente invención en el que se emplea la ruta de diol-ácido dicarboxílico se ha ilustrado por un diagrama de flujo en la Figura 4.

La ruta del diol-éster dicarboxílico: [DMT]

40 En el caso de la ruta del “diol-éster de tereftalato”, el di-metil tereftalato, un éster de tereftalato es uno de los materiales formadores de poliéster junto con un diol. La relación molar de diol y el tereftalato de dimetilo varía entre 2 y 2,25. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de intercambio de éster varía entre 140 °C y 270 °C durante un periodo de 30 minutos a 3 h y la reacción se lleva a cabo a presión absoluta de 20000 a 120000 Pa preferentemente 50000 Pa a 110000 Pa. El acetato de cinc y el acetato de manganeso bien solos o en combinación se usan como el catalizador en la reacción de intercambio de éster. Cuando se emplea la ruta del “diol-éster dicarboxílico”, se usa Isoftalato de dimetilo como el co-monómero.

45 El procedimiento de la presente invención en el que se emplea la ruta del diol-éster dicarboxílico se ha ilustrado por un diagrama de flujo en la Figura 5.

Como se menciona anteriormente en el presente documento, de acuerdo con el procedimiento de la invención, el extensor de cadena se añade al reactor durante el tiempo en que el procedimiento de formación de pre-polímero acaba de empezar en la mezcla de reacción. Para asegurar la incorporación del extensor de cadena en esta fase, se incorpora en el reactor antes de que la viscosidad intrínseca de la mezcla de reacción alcance un valor predeterminado. Este valor predeterminado está típicamente por debajo de 0,2, preferentemente por debajo de 0,1.

50 De acuerdo con la presente invención el diol es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butanodiol, propanodiol y polietilenglicoles con un peso molecular promedio en peso de hasta 4000 g/mol, siendo la proporción de polietilenglicol en dicha mezcla hasta el 5 % con respecto a la masa de la mezcla total.

55 De acuerdo con otra realización el diol es monoetilenglicol. Típicamente, la proporción del co-monómero con respecto a la masa de la mezcla de reacción está en el intervalo del 4 al 20 %, preferentemente del 6 al 15 %, más preferentemente en el intervalo del 8 al 12 %.

En el contexto de la presente invención “extensor de cadena” significa un compuesto de hidrocarburo que tiene al

menos dos grupos funcionales.

Un extensor de cadena reactivo polimérico usado de acuerdo con la presente invención es un copolímero de unidades recurrentes de un derivado de ácido (met)acrílico epoxi funcional, un derivado de estireno no funcional y/o un derivado de ácido (met)acrílico no funcional. La expresión derivado de ácido (met)acrílico incluye el ácido libre, los ésteres y las sales del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Los ésteres típicos son los ésteres de metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, 2-etilhexilo o hexilo. Las sales típicas son las sales sódica, potásica, amónica o de cinc del ácido respectivo.

La expresión derivado de ácido (met)acrílico epoxi funcional abarca cualquier derivado de ácido acrílico y de ácido metacrílico que contenga un grupo epoxi. Típicamente estos son ésteres que contienen grupos epoxi del ácido respectivo, tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

Un derivado de estireno no funcional es, por ejemplo, estireno, α -metilestireno o dodecilestireno. Típicamente, el copolímero es un copolímero de glicidil(met)acrilato, estireno, n-butacrilato, 2-etilhexilacrilato y metilmetacrilato con más del 5 % en peso de glicidil(met)acrilato, basándose en el peso de la mezcla de comonomero.

Típicamente, el extensor de cadena es al menos un copolímero que contiene al menos dos, preferentemente al menos tres grupos epoxi en promedio por cadena de polímero y un peso molecular promedio en número N_m en el intervalo de 1000 a 1000 Dalton. Típicamente, el extensor de cadena es al menos un copolímero que tiene un peso equivalente de epoxi en el intervalo de 150 a 700, preferentemente de 180 a 400 y muy preferentemente de 200 a 320.

Típicamente, el extensor de cadena tiene un peso equivalente epoxi entre 180 y 2800, un valor de funcionalidad epoxi promedio en peso de hasta 140 y un valor de peso molecular promedio en número N_m de menos de 10000 Dalton, preferentemente menos de 6000 Dalton como se define en el documento US 6.984694.

Los copolímeros anteriormente mencionados son artículos de comercio y, por ejemplo, están disponibles de BASF SE bajo la marca comercial "Joncryl" (RTM), en particular Joncryl ADR 4300, 4370, 4368, 4380 y 4385 o extensores de cadena polimérica similares de BASF. Estos productos, su preparación y su uso general se describen por ejemplo en el documento US 6.984.694.

Típicamente, el extensor de cadena es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Joncryl ADR 4300, 4370, 4368, 4380 y 4385. De acuerdo con aún otra realización de la presente invención, el extensor de cadena polimérica es Joncryl ADR 4368 con un peso molecular promedio en peso P_m de 6800 y que tiene un peso equivalente epoxi de 285 g/mol.

Otros extensores de cadena que pueden usarse en la preparación de la composición de resina de co-poliéster de la presente invención incluyen bisoxazolininas, fenilen-bis-oxazolina, carbonil bis (1-caprolactamo), bis-anhídridos, éter de glicidilo de diepóxido bisfenol A y similares.

Para asegurar la distribución homogénea del extensor de cadena, preferentemente el extensor de cadena se carga en forma de una pre-mezcla que comprende el extensor de cadena y un vehículo seleccionado del grupo que consiste en PET en polvo y Co-PET en polvo. Típicamente, la proporción del extensor de cadena está en el intervalo del 0,05 al 0,8 % con respecto a la masa de la mezcla de reacción. El estabilizante usado en el procedimiento de la presente invención es al menos un fosfato alifático seleccionado del grupo que consiste en carboxietil dimetilfosfato y ácido fosfórico.

Típicamente, el tóner de color es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de cobalto y tintes solubles en polímeros. Preferentemente, se usa el acetato de cobalto como un colorante.

Otro aditivo, el modificador de impacto que se emplea de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es al menos un diol de cadena superior alifático seleccionado del grupo que consiste en Polietilenglicol (PEG-400), Anhídrido maleico de éster etilenacrílico / Metacrilato de glicidilo (Lotader), Metiletileno / Acrilato de butilo (Lotryl), Copolímero en bloque de estireno etileno butileno (Krayton).

El procedimiento de acuerdo con la presente invención ofrece lograr un equilibrio de coste rendimiento para fabricar diferentes tamaños y formas del recipiente preparando diferentes clases de la composición de resina de co-poliéster de la presente invención. Se producen diferentes clases de la composición de resina de co-poliéster extrudible variando la proporción del extensor de cadena que se añade en la mezcla de reacción.

El contenido de acetaldehído (AA) de la resina de co-poliéster preparada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm, muy preferentemente menos de 3 y en especial preferentemente menos de 1 ppm al final de la etapa e). Típicamente, los chips amorfos se cristalizan en equipo seleccionado del grupo que consiste en secadora de tambor, cristizador rotativo y reactor agitado a altas rpm (solidaire).

De acuerdo con la presente invención la polimerización en estado sólido se lleva a cabo en un reactor seleccionado del grupo que consiste en reactor en lotes y reactor continuo.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de una resina Co-PET moldeable por soplado extrusión a partir de suministro PET reciclado, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- convertir las botellas de PET limpias en copos y glicosilar los copos con monoetilenglicol (MEG) (150 a 350 kg por tonelada de copos) en un reactor a una temperatura de 190 °C a 260 °C a presión de hasta 350 kPa (3,5 bar) para obtener un producto glicosilado;
- 5 - mezclar un co-monómero y al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un modificador del impacto, antioxidante, catalizador y tóner de color con el producto glicosilado, en agitación continua, durante un periodo de 40 - 60 minutos a una temperatura de 240 °C para obtener una mezcla de reacción; El comonómero es típicamente ácido isoftálico (IPA)
- cargar un extensor de cadena, en una proporción del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 %, en la mezcla de reacción en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la viscosidad intrínseca de la mezcla de reacción es <0,20, preferentemente <0,10;
- 10 - someter la mezcla de reacción a polimerización para obtener co-poliéster amorfo; y cristalizar el co-poliéster amorfo seguido de polimerización en estado sólido para obtener PET de clase MSE.

15 Típicamente, el PET reciclado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PET reciclado posterior al consumidor y PET reciclado posterior industrial.

20 Todos los aditivos empleados en el procedimiento para la preparación de una resina Co-PET moldeable por soplado extrusión a partir del suministro de PET reciclado de acuerdo con la presente invención y los aditivos y sus proporciones respectivas como se usa en el procedimiento para un procedimiento para la preparación de una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión a partir de materiales formadores de poliéster, son los mismos salvo que el último procedimiento no emplea Ácido tereftálico purificado (PTA) / Tereftalato de dimetilo (DMT) y acetato de cinc y acetato de manganeso (catalizadores).

La Figura 6 proporciona una ilustración de diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la presente invención que emplea el suministro de PET reciclado como el material de partida.

25 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina de co-poliéster en la que la proporción del extensor de cadena es del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 %, más preferentemente del 0,05 % en peso al 0,4 % en peso con respecto a la masa de la mezcla de reacción y la composición de resina de co-poliéster de clase MSE obtenida tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,80 a 1,40 y está libre de gel y es transparente.

30 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención hay una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión con una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,70 a 2,0 que incluye un extensor de cadena en la proporción del 0,05 % al 2,0 % con respecto a la masa de la resina añadida antes de la polimerización en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la velocidad intrínseca de la mezcla de reacción es <0,20, preferentemente <0,10.

35 Las porciones pueden ser de igual o diferente tamaño, preferentemente de igual tamaño.

Típicamente, la resistencia al estado fundido del co-poliéster a una temperatura de 260 °C a 275 °C está en el intervalo de 0,05 N a 0,5 N, preferentemente de 0,08 N a 0,25 N y la velocidad de arrastre está en el intervalo de 20 m/min a 180 m/min, preferentemente de 60 m/min a 160 m/min.

40 Típicamente, la composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión se caracteriza por un valor de transmisión $L^* > 92,0$ %, un valor de color a^* de entre $-1,0 \pm 0,5$ y un valor de color b^* de entre $0,3 \pm 0,5$ como se clasifica por el espacio de color Hunter $L^*a^*b^*$.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un artículo con forma moldeado por soplado extrusión que tiene opcionalmente un mango hueco integral formado a partir de la composición de resina de co-poliéster de la presente invención.

45 Típicamente, el artículo con forma es al menos un artículo seleccionado del grupo que consiste en una preforma, un recipiente, una película y un tubo.

Típicamente, el volumen del artículo con forma está en el intervalo de 20 ml a 25 litros. De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención el artículo con forma moldeado por soplado extrusión formado a partir de la composición de resina de co-poliéster es transparente.

50 Los artículos con forma fabricados a partir de la composición de co-poliéster de clase MSE de la presente invención son útiles para el empaquetado de diversos artículos alimenticios y no alimenticios.

55 A continuación en el presente documento se proporcionan las diversas propiedades características de la composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión de la presente invención, preparada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención que emplea los "materiales formadores de poliéster" como los materiales de partida, en la que la proporción del extensor de cadena está en el intervalo del 0,1 al 0,4 %. Las propiedades características de los artículos con forma preparados a partir de dicha composición se proporcionan también en la última columna de la tabla a continuación en el presente documento.

Tabla: A

Propiedad característica	Intervalo para la composición de resina	Intervalo para un artículo con forma
Viscosidad intrínseca	• 0,80 a aproximadamente 1,40 • 0,80 a aproximadamente 2,0	• 0,780 a aproximadamente 1,380 • 0,780 a aproximadamente 1,80
Resistencia al estado fundido	0,05 N a 0,5 N, preferentemente 0,08 N a 0,25 N	No aplicable
Claridad valor de turbidez de Hunter	Valor de turbidez < 1 NTU (Unidades de turbidez nefelométrica)	Botellas transparentes
Color Transmisión L* Valor a* b*	> 92,0 % -1,0 ± 0,5 0,3 ± 0,5 (valores de Hunter Lab)	Botellas con buen color sin ningún tinte
Contenido de acetaldehído	< 1 ppm	Entre 3 y 5 ppm dependiendo del procedimiento MSE

Se proporcionan a continuación en el presente documento los procedimientos y aparatos usados para la determinación de diversas características del producto de la presente invención.

5 **A) DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA**

1) **PRINCIPIO**

El polímero se disuelve en una mezcla de disolvente fenol/1,2 diclorobenceno a continuación se determina el tiempo de flujo en un Viscosímetro Ubbelohde.

10 La viscosidad relativa se obtiene a partir del cociente de tiempo de flujo de la solución de Polímero (t) y aquella del disolvente puro (to) como

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_o}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$$

La viscosidad relativa se enlaza con la viscosidad intrínseca a través de la ecuación de Bill Meyer.

$$\eta_{intr} = \frac{1}{4} X \frac{\eta_{rel} - 1}{C} + \frac{3}{4} X \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

15 La viscosidad intrínseca se define como el valor limitante de la relación del logaritmo natural de la viscosidad de la solución relativa a la concentración "C" de polímero en la solución para "C" contra "0"

$$\eta_{intr} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

Depende del disolvente, de la temperatura a la que la viscosidad relativa se determina y de la concentración "C", la concentración "C" que ha de mostrarse está en g/100 ml.

20 En este procedimiento de análisis la viscosidad de la solución relativa se determina a la concentración "C" = 0,5 hasta 0,65 g/100 m.

2) **EQUIPOS/UTENSILIOS DE VIDRIO**

- Viscosímetro, tipo tubo capilar (Ubbelohde)
- Bastidor del viscosímetro para fijar el viscosímetro
- Termostato de baño perspectivo con cubierta S.S.
- 25 • Termómetro con graduación 0-50 °C - 0,1 °C
- Auto bureta de 50 ml
- Calentador / agitador en bloque
- Matraz cónico de 50 ml con tapa

- Barra agitadora magnética (25 mm de longitud)
- Cronómetro
- Cintas de teflón

3) PRODUCTOS QUÍMICOS

- 5
- Fenol (calidad AR)
 - 1,2 Diclorobenceno (calidad AR)
 - Cloroformo (calidad AR)

4) PROCEDIMIENTO:

4.1 Preparación de la solución de fenol y 1,2 diclorobenceno

- 10
- 4.1.1 Calentar el fenol a 60 °C en el horno hasta que esté completamente homogeneizado.
 - 4.1.2 Añadir 510 ml de 1,2-diclorobenceno en una botella que contenga 1,0 kg de fenol (3:2) en peso.
 - 4.1.3 Filtrar la solución en la botella de vidrio de almacén color ámbar.
 - 4.1.4 Colocar la auto bureta en la botella de almacén y asegurarse de que está libre de burbujas de aire.
 - 4.1.5 Almacenar la botella de vidrio a temperatura ambiente

15 4.2 Calibración del viscosímetro

- 4.2.1 Ajustar el termostato a la temperatura 25 °C (± 0,1 °C)
- 4.2.2 Llenar el viscosímetro debidamente limpio y seco con la solución preparada hasta la marca de llenado (aproximadamente 17 ml)
- 4.2.3 Después de 1 minuto medir el tiempo de flujo de la solución de fenol/1,2 diclorobenceno

20

- 4.2.4 Tomar 5 mediciones y determinar el valor medio de la misma (tiempo t_0) Determinar el tiempo " t_0 " para cada solución de fenol / 1,2 diclorobenceno recién preparada.
- 4.2.5 Limpiar el viscosímetro con cloroformo y secarlo en un horno a 150 °C durante 30 minutos.
- 4.2.6 El tiempo " T_0 " del viscosímetro debe ser 80-120 s.

- 25
- 4.3. **Preparación de la muestra:** Para chips de poliéster cristalinos prensar los chips usando una máquina de prensado.

4.4. Medición

- 4.4.1 Pesar 125-145 mg de polímero a una precisión de 0,1 mg en el matraz cónico con tapa de 50 ml
- 4.4.2 Añadir la barra de agitación magnética y 25 ml de solución de fenol/1,2 diclorobenceno de forma precisa usando la autobureta y sellar el matraz cónico con tapa usando cinta de teflón

30

- 4.4.3 Disolver la muestra a 120 °C en un baño de glicol con agitación durante 15 minutos y permitir enfriar a 25 °C
- 4.4.4 Enjuagar el viscosímetro con solución de muestra y después aspirar la solución usando bomba de vacío de agua a presión
- 4.4.5 Permitir que la solución alcance los 25 °C

35

- 4.4.6 Cargar la solución de muestra en el viscosímetro seco entre dos marcas
- 4.4.7 Determinar el tiempo de flujo de la solución de polímero. Tomar 3 mediciones (desviación no más de 0,2 s)
- 4.4.8 Calcular el valor promedio de las 3 mediciones.

5) CÁLCULO

5.1. Determinar la viscosidad relativa

$$I_{rel} = \frac{t_1}{T_0}$$

- 40
- donde, t_1 = tiempo medio de flujo de solución de polímero en segundos
 t_2 = tiempo medio de flujo de disolvente en segundos

5.2. Factor F

El factor F está disponible a partir de la tabla con el valor de la viscosidad relativa.

45

5.3. Cálculo de la viscosidad intrínseca

$$\text{Viscosidad intrínseca} = \frac{F}{\text{Peso de polímero en mg.}}$$

6) **PRECISIÓN** : ± 0,003 dl/gm relativa

B] DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUJO EN ESTADO FUNDIDO:

5 **Ensayador de índice de flujo en estado fundido: International Equipments Modelo n.º: KAYJAY AC**

1.0 FIN

- Determinar el índice de flujo en estado fundido de los chips de poliéster de PET.

2.0 ÁMBITO: Es aplicable a chips cristalizados de poliéster de PET.

3.0 DESCRIPCIÓN

10 El índice de flujo en estado fundido (MFI) de un termoplástico es la tasa de flujo gravimétrica medida de una muestra extrudida en estado fundido a partir de un tinte de longitud especificada y un diámetro del agujero en condiciones prescritas de temperatura y presión.

4.1 EQUIPO / UTENSILIOS DE VIDRIO

- Ensayador de índice de flujo en estado fundido y accesorios aliados
- 15 • Balanza

4.2 PRODUCTOS QUÍMICOS

- Muestra termoplástica cuyo MFI ha de determinarse
- Xileno o tetra hidro naftaleno.

4.3 PROCEDIMIENTO

- 20 4.3.1 Iniciar el ensayador de MFI y ajustar la temperatura a la que ha de determinarse el MFI.
- 4.3.2 Después de lograr la temperatura deseada del ensayador, tomar 5 a 6 g de material en forma de gránulos en una cuchara y lentamente suministrarlo dentro del barril desde la parte superior usando un cargador material para purgarlo apropiadamente dentro del barril para evitar trampas de aire.
- 25 4.3.3 Usar un embudo si el material es altamente pegajoso que asegura la inserción apropiada del material y evita cualquier pegajosidad o restricción en la apertura del barril.
- 4.3.4 Insertar el pistón en la parte superior del material dentro del barril.
- 4.3.5 Aplicar la carga de 2,16 kg en la parte superior del pistón justo después de que se complete un tiempo de precalentamiento de 1 a 3 min.
- 30 4.3.6 El rotor tomará un corte de rechazo y el tiempo empieza inmediatamente desde "0" y se ajusta el tiempo (1 min por requisito). Tomar el corte para un tiempo especificado de 1 min.
- 4.3.7 Pesarse el material recogido extrudido con el tiempo respectivo y calcular por la ecuación.
- 4.3.8

$$4.3.8 \quad \text{MFI} = 10W / T \quad \text{gm} / 10 \text{ min}$$

Donde W = peso de extrudido en g

35 T = Tiempo de extrusión por corte

4.4 Precisión: relativa al 5 %

C] DETERMINACIÓN DEL VALOR DE TURBIDEZ POR TURBIDÍMETRO (Medidor de nefeloturbidez)

Marca: Merck

Modelo: Turbiquant : 1500 T

40 1) **PRINCIPIO:-**

La turbidez de una solución del poliéster en fenol y 1,2-Diclorobenceno (0,5 % en peso) se mide con un turbidímetro de laboratorio. La intensidad de la luz dispersada se compara con una solución patrón de Formazina.

Los resultados se dan en unidades de turbidez nefelométrica (NTU).

2) **EQUIPOS/ARTÍCULOS DE VIDRIO:-**

- Medidor de nefeloturbidez (Turbiquant 1500 T)
- Dispositivo medidor, 25 ml con botella de almacén (2,5 l)
- 5 • Calentador/agitador en bloque, matraz cónico de 50 ml
- Barra de agitación magnética (25 mm de longitud)
- Cubetas con tapas d: 25 mm, vol -30,0 ml
- Matraces de medición, 50 ml, 100 ml, 200 ml, 1000 ml
- Pipetas graduadas - 1,0 ml, 10,0 ml.
- 10 • Equipo general para trabajo analítico

3) **PRODUCTOS QUÍMICOS:-**

- Fenol (AR), Agua de HPLC.
- 1,2-diclorobenceno (AR), Sulfato de hidrazinio p.a.
- Hexametilentetramina, solución patrón de formazina 1000 NTU, 10 NTU y 0,02 NTU

15 4) **PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES:-**

4.1. **Preparación de solución de fenol y 1,2 DCB**

- 4.1.1 Calentar fenol con agitación a 60 °C en un horno de secado hasta que se vuelva completamente homogeneizada
- 4.1.2. Añadir 510 ml de 1,2-diclorobenceno en una botella que contiene 1,0 kg de fenol (3:2) en peso.
- 20 4.1.3. Filtrar la solución en la botella de almacén (de color ámbar).

4.1. **Preparación de solución patrón primaria de formazina**

- 4.2.1 Pesar 5,0 g de hexametilentetramina en un vaso de precipitados de 100 ml, disolver en agua no turbia y acabar el volumen a 40 ml con agua no turbia (**solución A**)
- 4.2.2 Pesar 5,0 g de sulfato de hidrazinio en un vaso de precipitados de 100 ml, disolver en agua no turbia y acabar el volumen a 40 ml con agua no turbia (**solución B**)
- 25 4.2.3 Colocar las soluciones A y B en un matraz volumétrico de 100 ml y mezclar cuidadosamente (girando suavemente el matraz a un lado y al otro) y llenar el volumen a 100 ml.
- 4.2.4 Dejar estar durante 24 h a 25 ± 3 °C.
- 4.2.5 La turbidez de esta solución es 4000 NTU.

30 4.3 **Preparación de diluciones**

- 4.3.1 Añadir 25 ml de solución madre de formazina (4000 NTU) a un matraz volumétrico de vidrio de 100 ml. Llenar el volumen hasta la marca con agua no turbia y mezclar cuidadosamente girando suavemente el matraz a un lado y al otro. La turbidez de esta solución patrón diluida es entonces 1000 NTU.

35 Las soluciones patrón de trabajo se necesitan para la calibración del turbidímetro. Los patrones de trabajo requeridos pueden prepararse a partir de la solución patrón diluida de 1000 NTU de acuerdo con la tabla a continuación.

0,02	Agua LiChrosoiv ° pura
Patrón NTU requerido	ml de solución 1000 NTU
10.	1,0
100	10,0

Los patrones de trabajo requeridos pueden prepararse a partir de la solución patrón diluida de 4000 NTU de acuerdo con la tabla a continuación:

Patrón NTU requerido	ml de solución madre 4000 NTU
1000	25,0

- 4.3.2 Colocar la cantidad requerida de solución patrón diluida de 1000 NTU respectivamente solución madre de 4000 NTU en un matraz volumétrico de 100 ml, llenar hasta la marca con agua no turbia y mezclar girando suavemente el matraz de un lado a otro. Si se requieren otras concentraciones como muestras de comparación, la relación de la solución madre a agua se altera respectivamente.

NB:- Para evitar la formación de burbujas de aire que pueden falsificar las mediciones, es importante no agitar el matraz sino mezclarlo suavemente de un lado a otro.

Almacenamiento:- Almacenar en un lugar oscuro a 25 ± 3 °C. Calentar y tender a acelerar ligeramente la descomposición de la estructura polimérica. La solución debe mantenerse alejada también del contacto con aire para evitar la oxidación de las cadenas de polímero de formazina.

5) **PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:** Para SSP, moler los chips usando nitrógeno líquido

6) **PROCEDIMIENTO:-**

El instrumento se calibra inicialmente de acuerdo con el manual.

6.1 Pesar 0,125 g de polímero a una precisión de 0,1 mg en el matraz cónico con tapa

6.2 Añadir la barra de agitación magnética y 25 ml de solución de fenol/1,2 diclorobenceno

6.3 Calentar el recipiente de muestra a 120 °C en un bloque de calentamiento y disolver la muestra en agitación en 15 minutos

6.4 Dejar enfriar (a 25 °C) la solución

6.5 Cargar los 25 ml de la solución en una cubeta NTU

6.6 Poner la cubeta de la muestra en el instrumento y medir la turbidez. Los resultados se dan como unidades de turbidez nefelométrica (NTU) en la pantalla.

6.7 Medir la turbidez del disolvente puro. El banco debe estar entre 0,2 y 0,4 NTU

6.8 Un disolvente que contenga partículas ha de filtrarse antes de su uso

7) **CÁLCULO:-**

$$\text{NTU (Muestra) -- NTU (bv) = NTU (Poliéster)}$$

Siendo NTU: unidad de turbidez nefelométrica

Solución de muestras y poliéster en fenol / 1,2 diclorobenceno.

El valor constantemente medido más bajo da la turbidez real de la muestra.

8) **PRECISIÓN:-** 0,1 NTU

D1 DETERMINACIÓN DEL COLOR:

a) **Chips amorfos**

1) **PRINCIPIO**

El medidor de diferencia de color de tres estímulos determina el color de la muestra usando tres fotocélulas que vienen precedidas de un filtro rojo, verde y azul respectivamente.

2) **EQUIPOS/ARTÍCULOS DE VIDRIO**

- Vasos de precipitados
- Plumero
- Medidor de diferencia de color de triestímulo Q-Colour-35
- Placa blanca convencional S. N.º 90001570
- Copa medidora (vidrio)

3) **PROCEDIMIENTO**

3.1. Encender el instrumento 1 hora antes de empezar la medición.

3.2. Calibrar el instrumento

3.3. Tomar aproximadamente 100 g de Chips de PET en una placa de vidrio.

3.4. Colocarlos en un horno a 150 °C durante 30 minutos

3.5. Enfriar los chips a temperatura ambiente.

3.6. Colocar los chips cristalizados en el recipiente de medición. Retirar los posibles espacios huecos dando golpecitos en el borde del fondo del recipiente.

3.7. Colocar el recipiente de medición que contiene la muestra PET en el dispositivo de medición del instrumento.

3.8. Medir los valores de color según el manual del instrumento

3.9. El funcionamiento debe ser estrictamente según el manual del instrumento

4) **EVALUACIÓN** :- Informar **L, a y b de Hunter** a partir de la pantalla del monitor.

5) **PRECISIÓN** :- $\pm 0,1$ % absoluta

b) Chips SSP

1) **PRINCIPIO**

5 El medidor de diferencia de color de triestímulo determina el color de la muestra con las tres fotocélulas, que vienen precedidas por un filtro rojo, verde y azul respectivamente.

2) **EQUIPOS/ARTÍCULOS DE VIDRIO**

- Vasos de precipitados
- Plumero
- 10 • Medidor de diferencia de color de triestímulo Q-Colour-35
- Placa blanca convencional S. N.º 90001570
- Copa medidora, vidrio

3) **PROCEDIMIENTO**

- 3.1. Encender el instrumento 1 hora antes de empezar la medición.
- 15 3.2. Calibrar el instrumento
- 3.3. Al enfriar con nitrógeno líquido, moler aproximadamente 50 g de Chips de SSP en un molino centrífugo aplicando la fracción de tamiz $< 0,4$ mm
- 3.4. Cargar el polvo de chips en el recipiente de medición. Retirar los posibles espacios huecos dando golpecitos en el borde del fondo del recipiente
- 20 3.5. Colocar el recipiente de medición que contiene la muestra PET en el dispositivo de medición del instrumento.
- 3.6. Medir los valores de color según el manual del instrumento
- 3.7. El funcionamiento debe ser estrictamente según el manual del instrumento

4) **EVALUACIÓN** :-

Informar **L, a y b de Hunter** a partir de la pantalla del monitor.

25 5) **PRECISIÓN** :- $\pm 0,1$ % absoluta

E1 DETERMINACIÓN DE ACETALDEHÍDO (AA)

1) **PRINCIPIO**

30 El acetaldehído se expulsa del PET calentándolo en un recipiente cerrado, después de lo cual se determina cromatográficamente de gases en el volumen de gas del recipiente de acuerdo con el procedimiento de análisis de Espacio de Cabeza.

2) **APARATOS**

- Cromatógrafo de gases con FID (Marca: Shimadzu Modelo -14B), Columna-1,5 m, S.S., O.D-1/8"
- Carga-Porapak Q, Malla 80-100, sistema de inyección de espacio de cabeza
- 35 • Jeringa de microlitros con aguja: 5 cm de longitud, 10 μ l (capacidad)
- Molino centrífugo, RETSCH-ZM I, con tamiz de 1 mm
- Jeringa hermética -5 ml, botella de septo, 30 ml (capacidad) con septo de silicio y Tapas de sellado de Al.

3) **REACTIVOS**

- Acetaldehído (A.R.), nitrógeno de la pureza más alta y nitrógeno líquido

4) **PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE ENSAYO**

- 40 4.1. Tomar 45 ml de agua destilada en un matraz volumétrico de 50 ml con tapón de septo.
- 4.2. Pesar en él aproximadamente 0,05 g de acetaldehído puro con una precisión analítica con la ayuda de la jeringa.
- 4.3. Cargar el matraz volumétrico con agua hasta la marca. Y mezclar bien.

1 µl de solución = 1 µg de acetaldehído.

Solución	N.º de ensayo	µg AA	PPM AA
0,05 G AA/50 ml	10 µl	10 µg	10
	5 µl	5 µg	5
	2 µl	2 µg	2
	1 µl	1 µg	1

5) PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRADO DE PATRÓN

5.1. Inyectar a través de bucle de muestra 5 ml de cada mezcla preparada anteriormente en las siguientes condiciones de C.G.

Condiciones de C.G.:

Columna	: 1,5 M, acero inoxidable, OD 1/8"	
Carga	: Poropack Q. malla 80-100	
Gases	: gas vehículo N2	= 50 ml/min
	Gas de quemado H2	= 45 ml/min
	Aire	= 300 ml/min
Temperatura	: Columna	= 150 °C
	: Detector	= 220 °C
	: Bucle de muestra	= 150 °C
Volumen de inyección	: 5 ml	
Amortiguación del amplificador	: 11 C (alto)	

5.2. Representar la gráfica de concentración (µg AA) de ensayos contra IU (Unidad integradora [ÁREA]) y calcular la pendiente (área/conc.).

10 6) PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE ACETALDEHÍDO POR C.G.

- 6.1. Al enfriar con nitrógeno líquido, moler 10 g de chips de PET para ensayarse en el molino centrífugo. Usar una fracción de tamiz < 0,4 mm para el análisis
- 6.2. Pesar 2 g de muestra en el vial pre-insuflado con nitrógeno líquido
- 6.3. Sellar el vial. Suspender el vial en el bloque de calentamiento ajustado a una temperatura de 150 °C.
- 15 6.4. Iniciar el Analizador de espacio de cabeza con etapas apropiadas del procedimiento del manual de instrucciones del instrumento.
- 6.5. Después de 90 minutos el Analizador de espacio de cabeza empezará automáticamente la eyección seguido de la inyección de una fase de vapor de la muestra en las condiciones de C.G. mencionadas anteriormente.
- 20 6.6. Después de completar la ejecución, el pico de acetaldehído se integra automáticamente y su área (unidad integradora) se grabará en el Cromatograma con ayuda de una impresora

7) CÁLCULOS

Para una muestra desconocida leer la IU del Cromatograma, tomar µg de AA de la gráfica y calcular la concentración.

$$\text{Contenido de acetaldehído (ppm)} = \frac{\text{ÁREA DE LA MUESTRA X PENDIENTE}}{\text{P (g)}}$$

25 P = peso de la muestra en g

8) **PRECISIÓN:**- $\pm 0,1$ ppm relativos

F] Caracterización de resistencia al estado fundido y capacidad elástica con Reómetro capilar de Rosand

- 1) RH7, Reómetro capilar Rosand, Malvern Instruments Limited
- 2) Geometría del troquel: Longitud: 20 mm, \varnothing 2,00 mm, ángulo: 180 (L/R = 20)
- 5 3) Tiempo de precalentamiento: 3 min (prensar hasta 0,5 MPa después precalentar 2 min, prensar hasta 0,5 MPa después precalentar 1 min)
- 4) Velocidad de cizalla: $37,6 \text{ s}^{-1}$
- 5) Velocidad del pistón: 10 mm/min
- 10 6) Velocidad de extracción máxima de arrastre: 1000 m/min
- 7) Velocidad de inicio de arrastre: 10 m/min
- 8) Duración de la rampa de arrastre: 10 min

G] Determinación de la cristalinidad

1) PRINCIPIO

15 La densidad de los chips de polímero se mide con un procedimiento de flotación por comparación en una columna de gradiente de densidad con un líquido inerte y que humecte bien.

A partir de la densidad resultante, la cristalinidad puede calcularse usando valores de densidad para polietileno tereftalato totalmente cristalino y para polietileno tereftalato totalmente amorfo a partir de la bibliografía.

2) EQUIPOS

20 Lugar de trabajo para la determinación de la densidad que comprende: Columna de medición graduada. Baño de calentamiento de material transparente
Termostato de inmersión

Dispositivo de carga que comprende:

Matraces de almacenamiento, agitador magnético, tubo de carga, contador de burbujas.

25 El vidrio de densidad calibrada flota dentro del intervalo de densidad de $1,33-1,45 \text{ g/cm}^3$ difiriendo aproximadamente $0,025 \text{ g/cm}^3$ cada termómetro ($0-50 \text{ }^\circ\text{C}$)
Hidrómetro, intervalo de medición $1,300-1,360 \text{ g/cm}^3$

3) PRODUCTOS QUÍMICOS

- n-Heptano (AR)
- Tetra cloruro de carbono (AR)

30 **4) CARGA Y CALIBRADO DE LA COLUMNA DE MEDICIÓN**

- 4.1. Mezclar aproximadamente 900 ml de tetracloruro de carbono con aproximadamente 350 ml de n-heptano y ajustar la mezcla a una densidad de aproximadamente $1,330 \text{ g/cm}^3$ usando un hidrómetro.
- 4.2. Transferir la mezcla al matraz K_1 .
- 4.3. Asegurarse de que el matraz K_1 esté colocado en un nivel de alguna manera más alto que el matraz K_2 .
- 35 4.4. Añadir tanto tetracloruro de carbono a K_2 como para que las presiones hidrostáticas por encima de la conexión V en K_1 y K_2 sean casi idénticas.
- 4.5. Lentamente abrir la tapa V de conexión y comprobar si ambos líquidos están en equilibrio hidrostático. Si algo de los líquidos en K_1 fluyen hacia K_2 añadir suavemente más tetracloruro de carbono a K_2 hasta que

40 El equilibrio se establezca. En el caso inverso, disminuir el matraz K_2 hasta que las presiones hidrostáticas en ambos matraces sean idénticas.
(Debe tenerse cuidado en que, cuando se conecte la tapa V completamente abierta; no habrá más intercambio de líquidos entre los dos matraces).

- 4.6. Insertar el tubo de carga en la columna del gradiente de manera que su extremo menor esté aproximadamente por encima de 5 mm del fondo de la columna.
- 45 4.7. Encender el agitador magnético instalado bajo el matraz K_1 y asegurarse de que el líquido esté bien mezclado; el cono de agitación debe estar a una profundidad de aproximadamente 15-20 mm.
- 4.8. Abrir la tapa H de salida para permitir que el líquido en el matraz K_1 corra lentamente y de forma uniforme hacia la columna de gradiente a una velocidad de aproximadamente 2-3 min por cm de altura de carga.

50 (Durante una función de carga, el tetracloruro de carbono fluye continuamente desde K_2 hacia K_1 provocando que la densidad del líquido en K_1 se eleve, el líquido con mayor densidad siempre forma una nueva capa baja en el tubo del gradiente).

4.9. Apagar las tapas V y H de salida cuando la columna esté suficientemente cargada por encima de la marca superior de la escala y retirar cuidadosamente el tubo de carga.

4.10. Añadir los flotadores de densidad calibrados.

4.11. Enfriar a $23 \pm 0,1$ °C.

5 4.12. Dejar los flotadores aproximadamente 30 minutos para que se asienten y leer sus posiciones (valor promedio entre el borde superior e inferior)

4.13. Representar la densidad de los flotadores de vidrio frente a sus posiciones en un papel de gráfica (los valores obtenidos deben ser lineales).

5) PROCEDIMIENTO

10 5.1. Introducir los 2-4 chips de muestras para determinarse en la columna de gradiente y permitir que descendan.

5.2. Al completarse los tiempos de inmersión correspondientes leer el nivel de inmersión de cada espécimen libre de paralaje y determinar el valor promedio.

15 5.3. A partir de la curva de calibrado, leer la densidad de cada espécimen en relación a su nivel de inmersión (REFERENCIA 10-F-66)

6) CÁLCULOS

$$\text{Cristalinidad} = \frac{1,455 X (\text{densidad} - 1,938)}{\text{Densidad} X 0,123} X 100$$

7) PRECISIÓN : 2 % relativa

H1 Determinación del peso molecular del extensor de cadena polimérica

20 La distribución del peso molecular del extensor de cadena polimérica se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) a veces denominada cromatografía de exclusión por tamaño. El procedimiento general y la metodología se describe en ASTM D5296 - 05, sin embargo, este procedimiento ASTM es válido solamente para polímeros de estireno. En nuestro caso, el disolvente para el extensor de cadena polimérica es THF y las columnas gpc son dos columnas de exclusión por tamaño de Polymer Labs PLgel 10 µm de lecho mixto 300 * 7,5 mm más una columna guardia PLgel 10 µm, o una columna equivalente de otro proveedor. La detección se realiza con un detector de índice refractivo controlado por temperatura. El cálculo del peso molecular requiere el uso de patrones de poliestireno uniformes con peso molecular conocido. Los polímeros de estireno para la calibración son la solución patrón de poliestireno proporcionada por Polymer Labs.

30 Después de la calibración del instrumento, el software de GPC calculará el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso de la muestra.

H2 Determinación del número de grupos epoxi por cadena de polímero.

El número de grupos epoxi por cadena polimérica y el peso equivalente de epoxi de un extensor de cadena pueden calcularse de acuerdo con el documento US 6.984.694.

La invención se ilustrará a continuación con la ayuda de los siguientes ejemplos no limitantes.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

Para la fabricación de la Resina (Tabla 1), se cargaron monoetilenglicol (MEG) y ácido tereftálico purificado (PTA) en el reactor en la relación molar de MEG:PTA:: 1,10:1,25. Junto con el MEG y el PTA, se añadieron también ácido isoftálico (IPA) (5 al 12 % en peso), modificador de impacto (PEG-400, 300-1000 ppm o cualquier otro modificador de impacto en proporción adecuada), catalizador (Sb_2O_3 o $\text{Sb}(\text{AC})_3$, 100 - 200 ppm) y un tóner de color (acetato de cobalto hidrógeno, 50-60 ppm). Se llevó a cabo la esterificación a una temperatura de 240 a 260 grados Celsius a una presión de hasta 450 kPa (4,5 bares) durante 2,0 a 2,5 h. El extensor de cadena de BASF Joncryl ADR 4368 S, al 0,2 % en peso se cargó continuamente a una velocidad de dosificación controlada para la inducción gradual. Para facilitar una buena distribución, el extensor de cadena se mezcló en el PET en polvo o el CoPET en polvo con un contenido de ácido isoftálico de hasta el 15 % en peso y se dosificó en el reactor a través de un tornillo de medición. Al final de la esterificación, se añadió estabilizante (H_3PO_4 o tetraetilenpentamina, 150 ppm). Posteriormente, se llevó a cabo la policondensación a una temperatura de 286 °C a presión de menos de 20 Pa (0,2 mb = 0,2 mbar). Los chips amorfos (I.V. de 0,630) (La viscosidad en estado fundido se comprobó mediante el viscosímetro Ubbelohde usando una mezcla de fenol/1,2-diclorobenceno) se fabricaron y se procesaron posteriormente en SSP en lote. En primer lugar se llevó a cabo la cristalización a un intervalo de temperatura de 130 °C y después se llevó a

ES 2 671 600 T3

cabo SSP a un intervalo de temperatura de 190 °C - 215 °C (Tabla 2) hasta que se logró la I.V. de 0,80 a 1,40.

Tabla 1: Polimerización piloto

N° de lote →	P2/075	P2/078	P2/155	P2/159	P2/184	P2/225
PTA (kg)	38,7	39,14	31,4	31,4	23,3	23,2
MEG (kg)	17,5	17,2	15,0	17,5	11	11,2
IPA (kg)	4,3	3,6	3,0	3,0	2,55	2,7
Co (ppm)	50	50	50	60	60	60
Sb (ppm)	200	200	150	100	150	150
Ge (ppm)	80	80	80	80	80	80
P (ppm)	40	40	40	40	150	150
Extensor de cadena reactiva polimérica (%) (Joncryl 4368)	0,15	0,1	0,2	0,3	0,15	0,3
N° de lote →	P2/075	P2/078	P2/155	P2/159	P2/184	P2/225
PEG-400(ppm)	400	500	500	300	300	500
Tiempo de esterificación	3 h 40 min	3 h 25 min	3 h 45 min	3 h 35 min	3 h 41 min	3 h 48 min
Tiempo de poli ciclos	2 h 56 min	1 h 26 min	1 h 25 min	1 h 26 min	1 h 30 min	1 h 33 min
I.V (dl/gm)	0,602	0,610	0,654	0,647	0,650	0,665
-COOH (Mval/kg)	24,0	22,0	21,0	33,0	22,0	32,0
L*	78,0	77,0	79,0	77,0	76,0	78,0
a*	-0,8	-0,1	-0,3	-0,1	-1,1	-1,0
b*	-1,2	-0,3	-0,8	-2,2	-0,9	-0,1
DEG (% en peso)	2,7	2,7	3,5	3,3	4,0	3,2
IPA (% en peso)	8,8	6,8	6,7	6,5	7,7	8,1
Corte	3,15	3,3	3,1	3,1	3,0	3,3
Temperatura (°C)	281	284	287	287	2,85	288
Poli fase en estado fundido piloto: 5 kg de tamaño de lote						
Poli fase en estado fundido piloto: 50 kg de tamaño de lote						

- 5 El color y la claridad del polímero preparado de acuerdo con la presente invención se descubrieron ser tan buenos como el mejor polímero de calidad para botella disponible para ISMB.

Tabla 2: Polimerización en estado sólido piloto

N.º de Poli lote	N.º de Lote SSP	I.V (dl/gm)	Temp. de producto (°C)	L*	a*	b*	MFI g/10 min (2,16 kg peso) (°C)		
							250	260	270
P2/075	TD 810	1,05	212	94,0	-0,5	0,7	0,7	1,4	3,2
P2/078	TD 814	1,17	212	93,6	-0,5	0,2	0,8	1,5	3,0
P2/155	TD 827	1,22	197,5	92,7	-0,1	1,4	0,3	1,2	1,9
P2/159	TD 828	1,21	210	91,0	-0,1	1,9	0,3	0,9	1,4
P2/184	TD 834	1,10	207	91,5	-0,4	1,7	1,4	2,5	3,2
P2/225	TD 844	1,9	215	92,0	-0,5	1,6	0,3	0,9	1,5
Lote piloto SSP: 25 kg de tamaño de lote									
Lote piloto SSP: 350 kg de tamaño de lote									

- 10 El color y la claridad de la composición de resina de co-poliéster preparada de acuerdo con la presente invención se encuentran ser tan buenos como los mejores chips de calidad para botella disponible para aplicación de ISMB. Adicionalmente, el polímero final se ha descubierto ser libre de gel.

Ejemplo 2: Ejemplo de ensayo

Caracterización de diferentes muestras

(a) Comparación de resistencia al estado fundido frente a capacidad elástica de las muestras de la presente invención y de la técnica anterior:

5 Se prepararon diferentes muestras alterando la velocidad de adición del extensor de cadena reactiva polimérica (Extensor de cadena Joncyl) durante la policondensación en fase fundida así como alterando la duración de SSP (polimerización en estado sólido, por sus siglas en inglés).

10 La caracterización de estas muestras diferentes se realizó basándose en su resistencia al estado fundido en relación a su capacidad elástica (velocidad de arrastre/velocidad de rotura) (Figura 1). Los datos de diferentes muestras preparados de acuerdo con la presente invención (Tabla 3) se compararon con los datos de PP de clase MSE y PET de clase ISBM (disponible en el mercado) (Tabla 4).

Los datos cuando se compararon indican claramente que el PET de clase MSE de la presente invención (Muestras n.º 11, 12, 13, 35 y 37) tiene mucha mayor resistencia al estado fundido en comparación con PET de clase ISBM (PET CB602) y PP de clase MSE (R520Y).

15 (b) Comparación de la Viscosidad de cizalla frente a la velocidad de cizalla de la presente invención de la técnica anterior:

La caracterización de estas muestras diferentes se realizó basándose en su viscosidad de cizalla a diferentes velocidades de cizalla. Se preparó un gráfico que muestra la viscosidad de cizalla frente a la velocidad de cizalla de diferentes muestras de acuerdo con la presente invención con PP de clase MSE (T300) (Figura 2).

20 Los resultados indican claramente que las botellas de PET con parámetros de calidad mejorados pueden fabricarse a través de tecnología MSE usando los co-poliésteres de la presente invención.

Tabla 3: Fuerza de arrastre (N) frente a velocidad de arrastre (m/min) del PET de clase MSE de la presente invención. (Muestras n.º 11, 12, 13, 35 y 37).

Muestra 11		Muestra 12		Muestra 13		Muestra 35		Muestra 37	
velocidad de arrastre	Fuerza de arrastre	Fuerza de arrastre	velocidad de arrastre	velocidad de arrastre	Fuerza de arrastre	velocidad de arrastre	Fuerza de arrastre	velocidad de arrastre	Fuerza de arrastre
10,00393	0,126571	10,0065	0,222871	10,00524	0,082964	10,00262	0,100746	10,00524	0,096497
18,62399	0,133566	18,39487	0,278115	18,62399	0,095974	17,9039	0,122386	18,59126	0,108003
27,2759	0,143699	28,62333	0,249415	27,76687	0,096366	28,23056	0,115783	29,13066	0,112122
37,11705	0	38,55722	0,265759	37,76622	0,094078	38,99908	0,116829	38,47539	0,119248
		47,66955	0,252683	48,07105	0,096955	49,0639	0,127028	48,42564	0,115129
		58,04857	0,000588	57,69836	0,09532	57,66671	0,111599	58,40862	0,113495
				68,06429	0,090613	68,17884	0,113364	68,8662	0,119771
				78,43186	0,093228	76,88531	0,125524	78,29275	0,125067
				87,93205	0,088194	87,64075	0,12121	88,11208	0,111991
				98,29962	0,088129	98,09505	0,102381	98,10596	0,119641
				107,7835	0,1014	107,5489	0,118856	107,9962	0,122059
				117,3491	0,094601	117,1227	0,118398	118,6829	0,11781
				128,044	0,099831	128,2731	0,111076	127,9213	0,127617
				137,5687	0,092182	138,4634	0,107023	137,7979	0,120425
				147,4863	0,094013	147,0171	0,11003	147,8463	0,115849
				157,9057	0,102381	157,7884	0,112907	157,2619	0,118202
				166,7845	-6,5E-05	167,1904	0,112514	167,7861	0,113953
						176,8461	0,000262	177,1297	0,121994
								187,0581	0,117745
								197,2866	0

Tabla 4: Fuerza de arrastre (N) frente a velocidad de arrastre (m/min) de la técnica anterior (CO-PP R520Y (SK) y PET Virgen).

CO PP R520Y (SK)		PET Virgen (CB602)	
Velocidad de arrastre	Fuerza de arrastre	Velocidad de arrastre	Fuerza de arrastre
10,00131	0,033342	9,917519	0,006538
18,56398	0,041384	19,36371	0,008368
29,19613	0,039161	29,54526	0,008761
38,30628	0,040992	39,01545	0,008957
49,02025	0,032885	48,57293	0,009087
58,98959	0,038638	58,73593	0,00948
68,97258	0,040534	69,0544	0,009741
78,06363	0,033865	79,15031	0,00948
88,07935	0,041384	87,78477	0,01033
98,04596	0,03988	98,14415	0
107,1878	0,032493		
118,2901	0,033277		
127,9262	0,037984		
138,7471	0,043541		
148,7628	0,036938		
157,6984	0,04328		
167,3279	0,000458		

Ejemplo 3:

5 Se usó el mismo procedimiento que el usado en el Ejemplo 1. Se realizaron diversas pruebas en un lote de tamaño 50 kg de Planta Piloto con adición al 0,10 %, 0,20 % y 0,30 % de Extensor de cadena reactiva polimérica, Joncryl ADR 4368 y ADR 4300. El extensor de cadena se añadió durante la esterificación, durante la esterificación y la prepolimerización. La I.V de la resina amorfa estaba en el intervalo de 0,640 a 0,650. La resina se procesó en SSP en lotes para obtener la I.V requerida final de 1,10 a 1,20. La viscosidad en estado fundido se comprobó por un viscosímetro Ubbelohde (usando una mezcla de fenol/1,2-diclorobenceno) y además se comprobó la viscosidad de flujo en estado fundido (MFI) para confirmar la alta resistencia al estado fundido. El color de todos los lotes fue bueno tanto en la fase amorfa como SSP y también durante la disolución de la muestra en disolvente I.V. No se detectó la presencia de partículas de gel. La muestra de resina también se comprobó en Rheotens para reestablecer la característica de fundición de polímero y se encontró adecuada para la Aplicación de moldeado por soplado extrusión.

Adición de extensor de cadena reactiva polimérica		I.V	E	L*	a*	b*	MFI a 270°C
adición del 0,1 %	Amorfo	0,650	25	80	-1,0	-4,0	40
	SSP	1,20	15	94	-0,8	0,2	2,8
adición del 0,2 %	Amorfo	0,640	28	81,5	-1,2	-3,5	35
	SSP	1,15	14	93,8	-0,9	-0,3	2,7
adición del 0,3 %	Amorfo	0,654	26	80,5	-0,8	-3,0	32
	SSP	1,130	13	93,5	-0,9	-0,5	2,4

Ejemplo 4: ruta DMT

20 Se cargaron monoetilenglicol (MEG) y dimetil tereftalato (DMT) en el reactor en cantidades de 33 kg y 46,6 kg respectivamente para el tamaño de lote de 51,2 kg. El dimetil tereftalato usado estaba en forma de copos. Después de iniciar la agitación y calentar se cargaron 4,6 kg de dimetil isoftalato. Inicialmente se controló la velocidad de calentamiento para obtener una temperatura de 140 °C en el reactor. Después de alcanzar 140 °C se añadió una solución de catalizador de acetato de manganeso (23 g en 500 ml de etilenglicol) al reactor. Después de la adición del catalizador, se inició la reacción de intercambio de éster con el metanol destilándose a través de la columna

empaquetada a través del condensador. La temperatura de la parte superior de la columna se mantuvo a 75 °C para evitar la pérdida de MEG. El punto de ajuste del controlador de la temperatura del producto se aumentó gradual y lentamente desde 140 °C a 230 °C en 150 min. Durante esta reacción de intercambio de éster, el extensor de cadena Joncryl® ADR 4368 se añadió en 3 partes iguales. La cantidad total de extensor de cadena añadido fue 0,04 kg. La reacción de intercambio de éster se llevó a cabo a presión atmosférica. Sin embargo, la presión del reactor se mantuvo de 5000 a 8000 Pa (50 a 80 mb = 50 a 80 mbar) debido a la generación de metanol.

El color y MFI indican que el producto tiene buena calidad y no se observó formación de gel en el laboratorio.

A una temperatura de lote de 220 °C y 150 minutos de tiempo total de intercambio de éster, se cerró el reflujo y el calentamiento del producto se continuó para destilar el exceso de glicol. A 230 °C, se añadió ácido fosfórico como un estabilizante y Mn como un neutralizador. Se añadieron en primer lugar aproximadamente 20 ppm de Co (85 g de acetato de cobalto (hidro) en 200 ml de MEG). Después de 10 minutos, se añadió al reactor la dosificación requerida de ácido fosfórico (21 g diluidos con 100 ml de MEG). La destilación del exceso de EG se completó a la temperatura de lote de 260 °C, 25 minutos después de completar el intercambio de éster se añadieron al reactor 240 ppm de Sb y 20 ppm de catalizador Ge y después de 10 minutos, el lote se transfirió al poli reactor donde se llevó a cabo la poli-condensación a una temperatura de 290 °C a una presión de 50 Pa (0,5 mb = 0,5 mbar).

El lote se terminó a una I.V. de 0,650. Los chips amorfos se cristalizaron en una secadora de lote de tambor a 140 °C durante 2 h y más tarde la I.V. se mejoró a 1,150 a una temperatura de 225 °C.

Calidad de producto	I.V	DEG % en peso	IPA % en peso	E	L*	a*	b*	MFI @ 250 °C	MFI @ 260 °C	MFI @ 270 °C
Chips amorfos	0,650	0,6	9,0	32	75	-1,4	-3,2	-	-	-
chips SSP	1,20	0,6	8,9	15	91	-1,2	0,2	0,8	1,6	1,8

Ejemplo 5: ruta de copos de botellas de PET posteriores al consumidor:

Se cargaron 10 kg de monoetilenglicol (MEG) en el reactor de esterificación. Se inició el agitador y el calentamiento. Después de alcanzar una temperatura de 180 °C, se cargaron gradualmente 38 kg de copos lavados (libres de cualquier impureza) en un periodo de 30 min. Después de completar la carga de copos PET el reactor se presurizó a 450 kPa (4,5 bar) de presión absoluta con nitrógeno. La temperatura del reactor se aumentó a 240 °C y la glicólisis se continuó durante 40 min. Después se añadieron 2,4 kg de ácido isoftálico (IPA) y 1,6 g de catalizador GeO₂ al reactor. Se dejó 40 min para la reacción de ácido isoftálico (IPA) y se destiló agua como subproducto. Durante estos 40 min se añadieron 0,08 kg de extensor de cadena en 3 porciones iguales al reactor.

Después de completarse la reacción de ácido isoftálico, el lote se transfirió al reactor de policondensación. El reactor de policondensación se evacuó gradualmente a una presión de 50 Pa (0,5 mb = 0,5 mbar) y la temperatura del reactor se aumentó a 290 °C. La reacción de policondensación se monitorizó basándose en el consumo de potencia del agitador del reactor y la reacción se terminó para obtener una I.V de 0,620. El polímero se extruyó a chips amorfos.

Posteriormente, los chips amorfos de PET se cristalizaron en SPP en lotes a una temperatura de 140 °C y se mejoró a una I.V final de 1,20.

Calidad de producto	I.V	ECOOH	L*	a*	b*	MFI @ 270 °C
Chips amorfos	0,620	35	78	-1,3	-4,0	55
Chips de SSP	1,20	18	92	-0,7	-0,5	2,8

Ejemplo comparativo 1:

Preparación de polímero PET convencional sin aditivos: Poliéster PET blanco

Este experimento se llevó a cabo sin uso de ningún aditivo en la planta piloto. Inicialmente, la resina de PET amorfo se fabricó usando PTA y MEG como materiales de partida. Se añadió catalizador de triacetato de antimonio a 200 ppm de antimonio y se añadió catalizador de dióxido de germanio a 40 ppm de germanio. El acetato de cobalto se añadió a 40 ppm de cobalto como un tóner de color. La relación en peso de MEG a PTA se mantuvo a 1,125. La reacción de esterificación se llevó a cabo a una temperatura de 250 °C a 300 kPa (3,0 bar) de presión durante aproximadamente 2,5 h, después de completarse la reacción de esterificación que fue evidente por completarse la generación de agua de procedimiento como subproducto. Se añadió estabilizante de ácido fosforoso a 40 ppm de fósforo y el lote se transfirió al reactor de polimerización donde se llevó a cabo la policondensación a una

temperatura de 290 °C a 20 Pa (0,2 mb = 0,2 mbar) de presión. La velocidad de la policondensación se monitorizó por el aumento en el consumo de potencia del agitador y el lote se terminó a un valor preestablecido de consumo de potencia del agitador para obtener la viscosidad intrínseca (I.V) deseada de 0,650. Posteriormente el lote se extruyó para fabricar gránulos amorfos de I.V 0,650.

5 La resina amorfa producida de esta manera se cristalizó a una temperatura de 130 °C en una unidad de SSP en lotes (Secadora de tambor) y la temperatura se aumentó después gradualmente hasta 220 °C para facilitar la polimerización en estado sólido a una presión de menos de 50 Pa (0,5 mb = 0,5 mbar). Las muestras se tomaron a un intervalo regular y la velocidad de SSP se monitorizó para obtener la I.V requerida de 1,20 y a esta I.V, el lote se enfrió y el vacío se rompió introduciendo nitrógeno y se tomó el producto final de SSP.

Parámetros →	I.V	E	L*	a*	b*
Chips amorfos	0,650	30	80	-1,1	-4,0
chips SSP	1,10	15	94	-1,0	0,80

10 La resistencia al estado fundido de la muestra de SSP anterior se comprobó en Rheotons y se encontró pobre. Esta resina no podría usarse en una máquina de MSE debido a la pobre resistencia al estado fundido. Además el color (b*) se había vuelto amarillento lo que también hizo a la resina inadecuada para aplicaciones de botellas. Para una resistencia al estado fundido más alta, es decir, I.V más alta si se continúa la SSP adicionalmente el color se deterioraría adicionalmente.

Ejemplo Comparativo 2: (de acuerdo con el procedimiento del documento US 5.523.135)

20 El extensor de cadena se compuso con chips de Co-PET amorfos que comprendían un 8,5 % de IPA. El contenido del extensor de cadena (Joncryl ADR 4368) fue del 0,3 % al 0,5 % en el polímero final. Después de componerlo se observó que los valores de color se deterioraron y no hubo aumento significativo en la I.V ni reducción significativa en MFI.

25 Estos chips compuestos se procesaron adicionalmente en una unidad de SSP en lotes y la IV de la resina resultante se encontró ser 0,90. También se observó la presencia de partículas de gel. Adicionalmente, hubo un deterioro adicional en el valor de color. Se descubrió de esta manera que no es posible obtener una calidad uniforme del producto siguiendo los procedimientos de mezcla. Además, no fue posible lograr la resistencia al estado fundido requerida para la aplicación de MSE, componiendo los aditivos con el co-poliéster después del procedimiento de polimerización.

2A) con extensor de cadena al 0,3 %

Con extensor de cadena al 0,3 %	I,V	E	L*	a*	b*	MFI @ 250 °C	MFI @ 270 °C	DEG	IPA
Resina amorfa antes de componer	0,579	32	78	-0,2	-3,0	48	-	1,45	8,5
Resina amorfa después de componer	0,651	32	75	-0,2	-1,0	41,6	-	1,45	8,5
producto SSP	0,95	-	89	-0,8	0,9	-	15	1,45	8,5

2B) con extensor de cadena al 0,5 % (Joncryl ADR 4368)

Con extensor de cadena al 0,5 %	I,V	E	L*	a*	b*	MFI @ 250°C	MFI @ 270°C	DEG	IPA
Resina amorfa antes de componer	0,582	30	78	-0,2	-2,0	48	-	1,45	8,5
Resina amorfa después de componer	0,645	32	75	-0,8	-0,8	37	-	1,45	8,5
producto SSP	0,90	31	75,2	-1,3	1,2	-	11,9	1,45	8,5

30 SSP se discontinuó ya que la formación de gel se observó en la resina amorfa.

Avances técnicos de la presente invención:

35 Las botellas y los recipientes formados a partir del co-poliéster de la presente invención poseen alta claridad y buen brillo y los valores de color y la claridad de los recipientes es al menos tan buena como los recipientes transparentes de buen color hechos a partir del PET de calidad para botellas por ISBM.

La resina de co-poliéster cristalizada de acuerdo con la presente invención está lista para procesarse inmediatamente después del procedimiento de secado. Los chips poliméricos pueden secarse por secadores de tolva convencionales a una temperatura de 160 °C - 175 °C usando aire deshumidificado. No hay necesidad de combinar o componer en el final del fabricante de botellas.

La composición de resina de co-poliéster de acuerdo con la presente invención ofrece la ventaja de procesamiento más rápido teniendo en cuenta las velocidades de reacción más rápidas tanto en polimerización en fase fundida como en polimerización en estado sólido.

5 La composición de resina de co-poliéster de la presente invención es adecuada para la aplicación de MSE para fabricar recipientes huecos, preformas de muy buen color y claridad en diversos diseños, formas y volúmenes con o sin asa interna.

10 Aunque se ha puesto considerable énfasis en las características específicas de la realización preferida, se apreciará que pueden añadirse muchas características adicionales y que pueden realizarse muchos cambios en la realización preferida sin salir de los principios de la invención. Estos y otros cambios en la realización preferida de la invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia a partir de la divulgación del presente documento, por lo que se entiende distinguidamente que la materia descriptiva anterior ha de interpretarse meramente como ilustrativa de la invención y no como limitación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión; comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
 - a. cargar en un reactor al menos un par de materiales formadores de poliéster seleccionados del grupo de pares que consisten en un par "diol-ácido dicarboxílico", un par "diol-éster dicarboxílico" y un par diol-PET reciclado, junto con un co-monómero y al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un modificador de impacto, un antioxidante, un catalizador, un inhibidor de acetaldehído y un tóner de color, para obtener una mezcla de reacción;
 - b. someter la mezcla de reacción a una etapa de procedimiento seleccionada del grupo que consiste en esterificación, reacción de intercambio de éster y glicosilación produciendo un pre-polímero;
 - c. cargar un extensor de cadena, en una proporción del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 % en peso, más preferentemente del 0,05 % en peso al 0,40 % en peso en la mezcla de reacción durante la etapa (b) en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la viscosidad intrínseca (I.V) (como se describe en la parte "A] Determinación de la viscosidad intrínseca" de la descripción) de la mezcla de reacción es <0,20, preferentemente <0,10;
 - d. someter el pre-polímero a policondensación a una temperatura en el intervalo de 270 °C a 305 °C a una presión de menos de 1000 Pa preferentemente por debajo de 200 Pa más preferentemente por debajo de 100 Pa para obtener chips amorfos de I.V en un intervalo de 0,40 a 0,80;
 - e. cristalizar los chips amorfos a una temperatura en el intervalo de 110 °C - 170 °C para obtener chips con una cristalinidad (como se describe en la parte "G] Determinación de la cristalinidad" de la descripción) de más del 30 %; y
 - f. procesar los chips cristalizados en un Polimerizador de Estado Sólido a una temperatura en el intervalo de 190 °C a 225 °C hasta que se logre la I.V requerida de 0,70 a 2,0, preferentemente de 0,90 a 1,50, y más preferentemente de 0,90 a 1,40 para obtener una composición de resina de co-poliéster de clase de moldeado por soplado extrusión (MSE).
2. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diol es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butanodiol, propanodiol y polietilenglicoles con un peso molecular promedio en peso de hasta 4000 g/mol, siendo la proporción de polietilenglicol en dicha mezcla hasta el 5 % con respecto a la masa de la mezcla total.
3. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el par "diol-ácido dicarboxílico" se usa como el material formador de poliéster.
4. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico purificado, ácido isoftálico, ácido adípico y ácido sebáico.
5. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el co-monómero es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico, neopentilglicol, ácido adípico, 2,6 naftalen dicarboxilato (NDC), ácido 2,6-naftalen dicarboxílico (NDA), dimetil isoftalato, pentaeritritol y glicerol.
6. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la proporción del co-monómero con respecto a la masa de la mezcla de reacción está en el intervalo del 4 al 20 %, preferentemente del 6 al 15 %, más preferentemente en el intervalo del 8 al 12 %.
7. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el par "diol-PET reciclado" se usa como el material formador de poliéster y en el que la etapa de glicosilación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 190 a 260 °C a la presión de hasta 350 kPa (3,5 bar) durante un periodo de 40 a 60 minutos.
8. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en un catalizador de policondensación y catalizador de intercambio de éster.
9. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el tóner de color es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de cobalto y tintes solubles en polímeros.
10. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el extensor de cadena es un copolímero que contiene al menos dos grupos epoxi y un peso molecular promedio en número M_m (como se describe en la parte "H] Determinación del peso molecular del extensor de cadena polimérica" de la descripción) en el intervalo de 1000 a 10000.

11. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el copolímero tiene un peso equivalente epoxi en el intervalo de 150 a 500.
- 5 12. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el extensor de cadena se carga en forma de una pre-mezcla que comprende el extensor de cadena y un vehículo seleccionado del grupo que consiste en PET en polvo y Co-PET en polvo.
13. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el contenido de acetaldehído (AA) de la resina de poliéster es menor de 1 ppm.
- 10 14. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la etapa (f) de procedimiento se lleva a cabo en un reactor seleccionado del grupo que consiste en reactor en lote y reactor continuo.
- 15 15. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el PET es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en PET reciclado post-consumidor y PET reciclado post-industrial.
16. Un procedimiento de preparación de una composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la proporción del extensor de cadena es del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 0,8 %, más preferentemente del 0,05 % en peso al 0,4 % en peso con respecto a la masa de la mezcla de reacción y la composición de resina de co-poliéster de clase MSE obtenida tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,80 a 1,40 y está libre de gel y es transparente.
- 20 17. Una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión con una viscosidad intrínseca (como se describe en la parte "A] Determinación de la viscosidad intrínseca" de la descripción) en el intervalo de 0,70 a 2,0 que incluye un extensor de cadena en la proporción del 0,05 % al 2,0 % con respecto a la masa de la resina añadida antes de la polimerización en al menos una porción o de manera continua a una velocidad de dosificación controlada cuando la velocidad intrínseca de la mezcla de reacción es <0,20, preferentemente <0,10.
- 25 18. La composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 17, en la que la resistencia al estado fundido (como se describe en la parte "F] Caracterización de resistencia al estado fundido y capacidad elástica con Reómetro capilar de Rosand" de la descripción) del co-poliéster a una temperatura de 260 °C a 275 °C está en el intervalo de 0,05 N a 0,5 N, preferentemente de 0,08 N a 0,25 N.
- 30 19. Una composición de resina de co-poliéster moldeable por soplado extrusión como se reivindica en la reivindicación 17, en la que dicha composición se **caracteriza por** valor de transmisión $L^* > 92,0$ %, un valor de color a^* de entre $-1,0 \pm 0,5$ y un valor de color b^* de entre $0,3 \pm 0,5$ como se clasifica por el espacio de color Hunter $L^*a^*b^*$.
- 35 20. Un artículo con forma moldeado por soplado extrusión que tiene opcionalmente un mango hueco integral formado a partir de la composición de resina de co-poliéster como se reivindica en la reivindicación 17, en el que el artículo con forma es al menos un artículo seleccionado del grupo que consiste en una preforma, un recipiente, una película y un tubo; con un volumen en el intervalo de 20 ml a 25 litros.
21. Un artículo con forma moldeado por soplado extrusión formado a partir de la composición de resina de co-poliéster reivindicada en la reivindicación 17 es transparente.

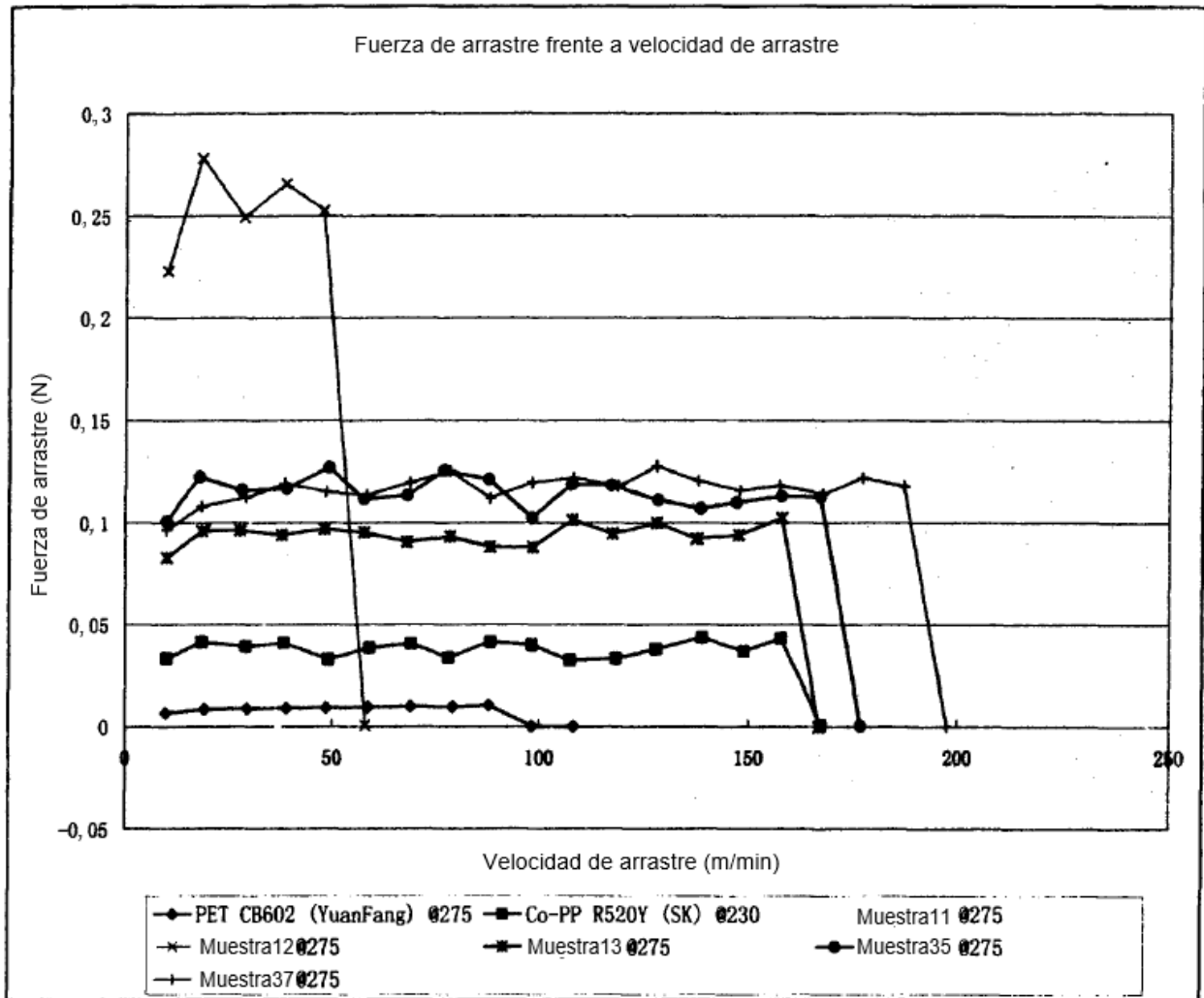


FIGURA 1

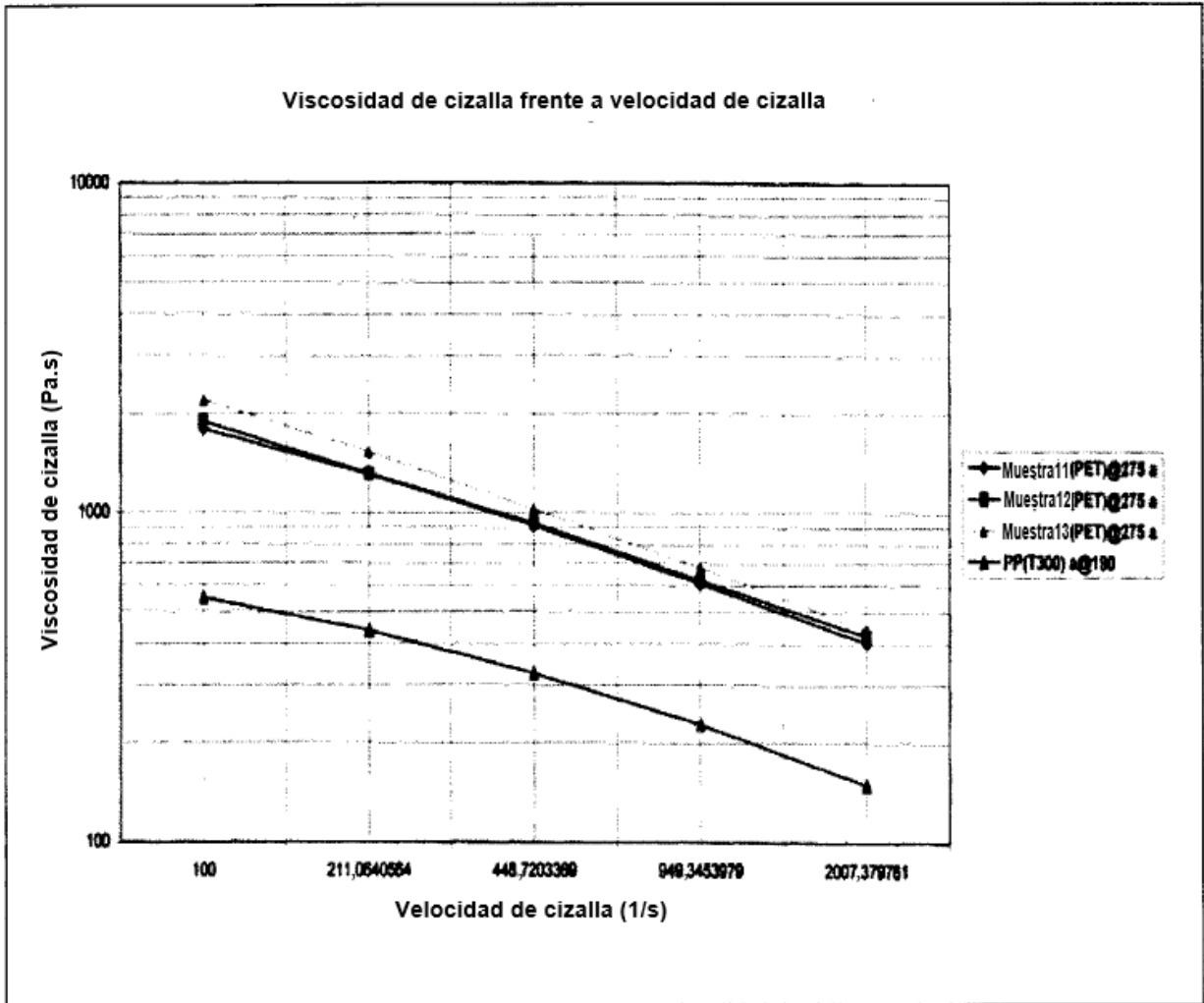


FIGURA 2

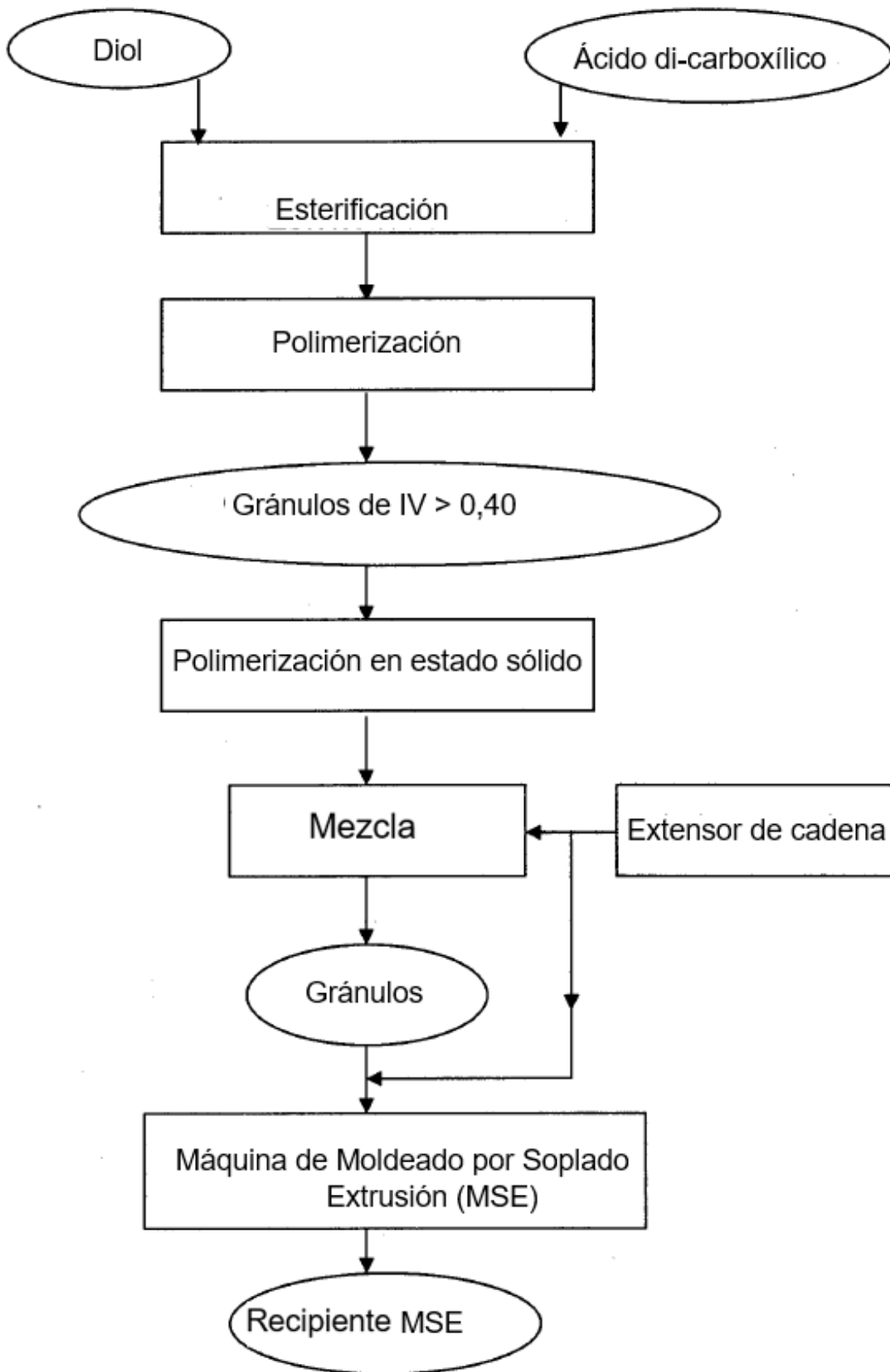


FIGURA 3

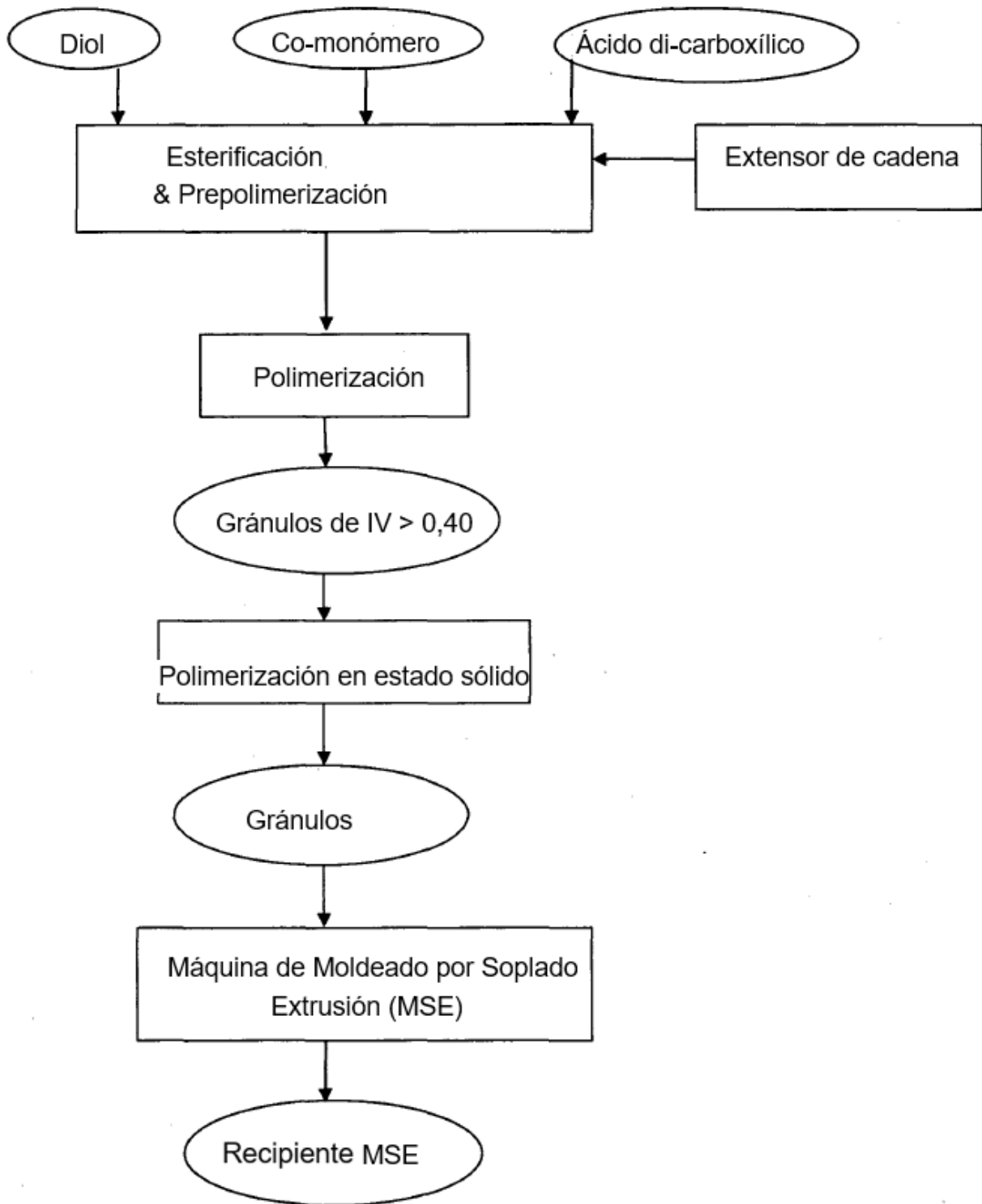


FIGURA 4

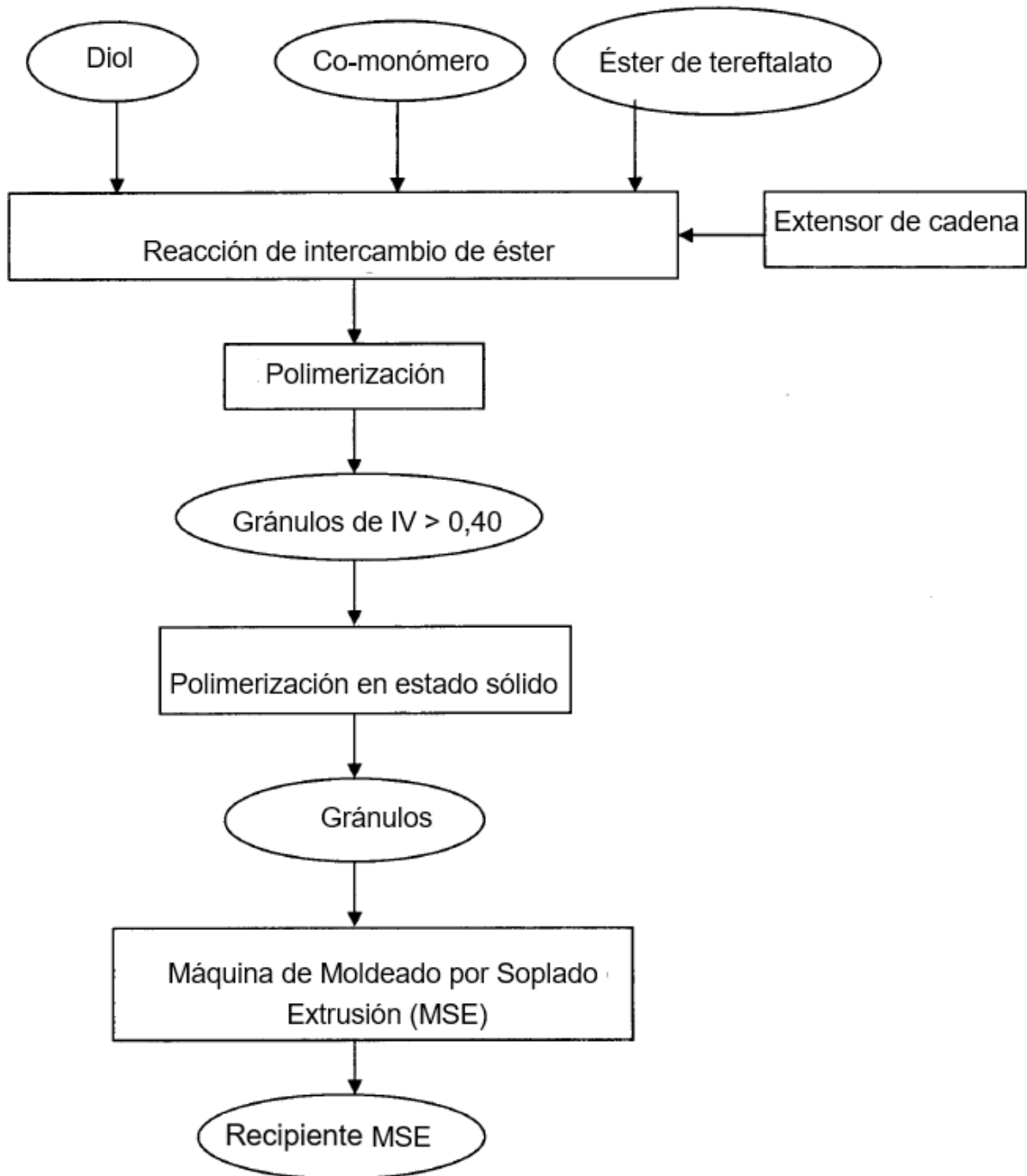


FIGURA 5

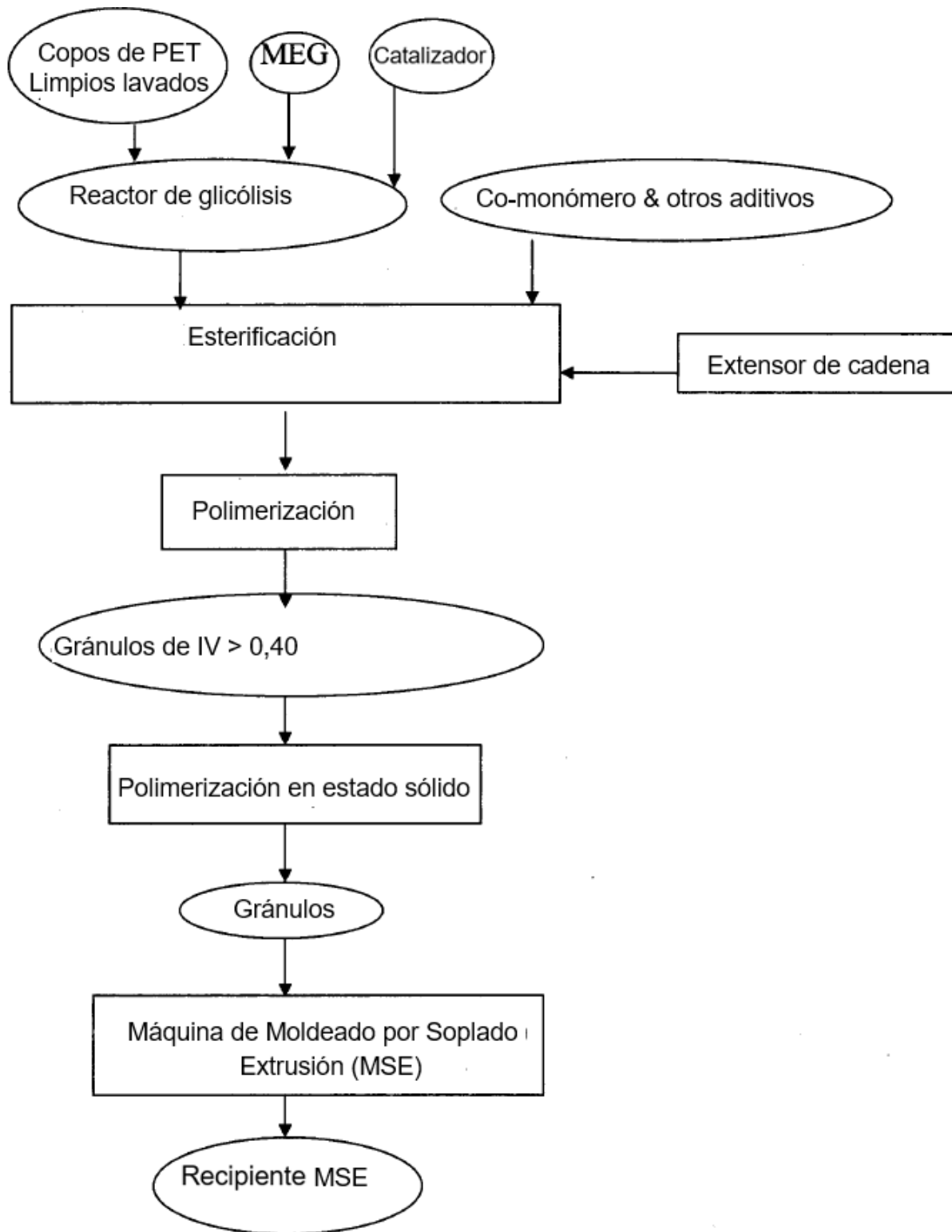


FIGURA 6