

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 610**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/181** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

**C08G 63/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2011 PCT/US2011/032300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11130396**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2011 E 11717092 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2558514**

54 Título: **Poliéster ultraalto IV para el moldeo de soplado por extrusión y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**14.04.2010 US 760030**

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

**05.06.2019**

73 Titular/es:

**DAK AMERICAS LLC (100.0%)  
5925 Carnegie Boulevard Suite 500  
Charlotte, NC 28209, US**

72 Inventor/es:

**CODD, HELEN, J.;  
ROLLEND, GEORGE, F. y  
LISSON, NORMAN, W.**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 715 610 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

Poliéster ultraalto IV para el moldeo de soplado por extrusión y procedimiento para su producción

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION****CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a una resina de poliéster de viscosidad intrínseca (IV) ultraalta útil en el moldeo por soplado por extrusión y a un procedimiento para su producción.

**DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA**

Resinas de poliéster que incluyen resinas como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) y poli(naftalato de trimetileno) (PTN)) se utilizan convencionalmente como resinas en la fabricación de recipientes tales como botellas de bebidas. Las propiedades como la flexibilidad, la buena resistencia al impacto y la transparencia, junto con una buena capacidad de procesamiento en estado fundido, permiten que las resinas de poliéster se utilicen ampliamente para esta aplicación. El término resina como se usa en este documento incluye todos los materiales mencionados anteriormente. El documento EP 2 033 753 A2 describe un procedimiento y un aparato para producir granulado de poliéster de acuerdo con el procedimiento de cristalización de calor latente con altas viscosidades intrínsecas.

Las materias primas de partida para las resinas de poliéster son derivados del petróleo como el etileno, que se obtiene a partir del petróleo o el gas natural, y el para-xileno, que se obtiene típicamente del petróleo.

Las resinas de poliéster generalmente se fabrican mediante una reacción combinada de esterificación/policondensación entre unidades monoméricas de un diol (por ejemplo, etilenglicol (EG)) y un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido tereftálico (TPA)). Los términos ácido carboxílico y/o ácido dicarboxílico, como se usan en este documento, incluyen derivados éster del ácido carboxílico y ácidos dicarboxílicos. Los ésteres de ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos pueden contener uno o más grupos alquilo C1-C6 (p. ej., metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y mezclas de los mismos) en la unidad de éster, por ejemplo, tereftalato de dimetilo (DMT).

En los procesos convencionales de esterificación/policondensación, el poliéster se puede formar, por ejemplo, produciendo primero un prepolímero de bajo peso molecular y baja viscosidad intrínseca (IV) (por ejemplo, una mezcla de oligómeros), por ejemplo, haciendo reaccionar un diol y un dicarboxílico ácido en una reacción en fase de fusión. La formación de los oligómeros se puede llevar a cabo haciendo reaccionar una suspensión de unidades monoméricas de diol y ácido dicarboxílico en un reactor de esterificación. EG puede perderse por evaporación durante la reacción de esterificación que puede llevarse a cabo a altas temperaturas. Por lo tanto, la suspensión de diol y ácido dicarboxílico puede contener un exceso de EG, por ejemplo, el diol y el ácido dicarboxílico pueden estar presentes en una relación molar de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,5 basado en el glicol total con respecto al diácido total. Se puede llevar a cabo una prepolicondensación y una policondensación de los oligómeros para proporcionar una mezcla de resina que tiene una IV de 0,50 a 0,65. Dichas mezclas de resinas son adecuadas en diversas aplicaciones tales como fibras/filamentos, virutas de fibra o precursores de resina de botella. Las virutas de base transparente amorfa que tienen una IV de 0,50 a 0,65 pueden someterse a polimerización en estado sólido (SSP) para aumentar el peso molecular (por ejemplo, a una IV de 0,72 a 0,76 para aplicaciones en botellas de agua, 0,81 a 0,85 para CSD/botellas de cerveza, etc.). La unidad de proceso de polimerización en estado sólido (SSP) puede dar como resultado que la resina experimente una cristalización que forme pellets opacos.

Un proceso continuo de policondensación en fase fundida de poliéster generalmente consta de tres etapas de reacción: (i) esterificación para formar oligómeros de bajo peso molecular, (ii) prepolimerización de los oligómeros para formar un prepolímero y (iii) policondensación para formar un polímero con un peso molecular intermedio o viscosidad intrínseca (por ejemplo, viscosidad intrínseca diana de 0,50 a 0,85).

Las tres etapas de reacción (i), (ii) y (iii) anteriores se pueden llevar a cabo para lograr la viscosidad intrínseca diana en 2 a 6 reactores utilizando la tecnología de proceso de fase de fusión existente. En general, la esterificación se realiza en uno o dos recipientes para formar una mezcla de oligómeros de bajo peso molecular con un bajo grado de polimerización (por ejemplo, reaccionan aproximadamente de 5 a 10 pares de unidades de monómero). Luego, los oligómeros se bombean a uno o dos recipientes de prepolimerización donde las temperaturas más altas y las presiones más bajas ayudan a eliminar el agua y el EG. El grado de polimerización luego aumenta a un nivel de 10 a 40 unidades de repetición. Las temperaturas aumentan aún más y las presiones se reducen aún más en el uno o dos recipientes finales para formar un polímero listo para ser cortado en pellets, por ejemplo, o para ser hilado directamente en fibras

o filamentos.

- Los recipientes de esterificación y prepolimerización pueden ser agitados. Los recipientes de policondensación (por ejemplo, terminadores, reactores de película limpia, etc.) pueden tener agitadores diseñados para generar películas muy delgadas. Las temperaturas y los tiempos de retención se optimizan para cada conjunto de recipientes para minimizar la degradación y otras reacciones secundarias. Algunos subproductos que pueden generarse por la reacción de la fase fundida del poliéster incluyen dietilenglicol (DEG), acetaldehído, agua, oligómeros cíclicos, grupos terminales carboxilo, grupos terminales vinílicos y grupos terminales anhídrido.
- 10 Tanto el tiempo como la temperatura son dos variables que se controlan preferiblemente durante una reacción de esterificación/policondensación. Con temperaturas de reacción más altas, el tiempo total de reacción se reduce significativamente y se necesita menos tiempo de residencia y/o menos reactores.

- Como alternativa a dicho procedimiento de producción continua, los poliésteres se pueden preparar utilizando un procedimiento por lotes. En un procedimiento discontinuo, las unidades de diol y ácido dicarboxílico se mezclan juntas en un solo reactor. En algunos casos, se puede usar más de un reactor (por ejemplo, un recipiente de reacción) si es necesario. La mezcla de diol/ácido dicarboxílico se calienta para hacer que las unidades de monómero experimenten una reacción de condensación. Los subproductos de la reacción de condensación pueden incluir agua o un alcohol. Al realizar la reacción a presión reducida o al someter la mezcla de reacción a presión reducida durante las etapas finales de la reacción, los subproductos volátiles de la reacción pueden eliminarse, lo que hace que la reacción se complete.

- Ciertas propiedades físicas y químicas de los materiales poliméricos se ven afectadas negativamente por la exposición prolongada a temperaturas elevadas, especialmente si la exposición es en una atmósfera que contiene oxígeno o a temperaturas superiores a, por ejemplo, 250 °C. Los procedimientos convencionales para preparar resinas de poliéster tales como PET pueden sufrir desventajas asociadas con la necesidad de llevar a cabo una polimerización en estado sólido (SSP) que someta a la resina a un largo historial de calor y/o puede requerir un alto gasto de capital.

- Un proceso convencional para producir resinas de poliéster para aplicaciones en recipientes que incluyen policondensación en fase fundida y polimerización en estado sólido se muestra esquemáticamente en la FIG. 1, donde los componentes monoméricos de una resina de poliéster tal como PET se mezclan en un reactor de esterificación/policondensación en fase fundida. La reacción se lleva a cabo para proporcionar una resina fundida que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de 0,50 a 0,65. El producto fundido obtenido por la esterificación/policondensación en fase fundida se somete luego a una filtración de polímero.

- La esterificación/policondensación en fase fundida se lleva a cabo típicamente en una pluralidad de reactores. Por lo tanto, los monómeros se pueden agregar a un primer reactor de esterificación para formar un material de baja IV. A medida que los oligómeros pasan a través de los reactores restantes, la IV se eleva posteriormente a medida que la reacción de policondensación transcurre secuencialmente a través de una serie de reactores. El material en forma fundida se somete a solidificación y pelletización. El material fundido puede solidificarse mediante el paso de hebras o filamentos del material formado bombeando el material a través de, por ejemplo, una matriz con una serie de orificios. Cuando la resina de poliéster fundida pasa a través de un orificio, se forma una hebra continua. Al pasar las hebras a través del agua, las hebras se enfrían inmediatamente para formar un sólido. El corte posterior de las hebras proporciona pellets o virutas que, en un proceso convencional, luego se transfieren a una etapa de polimerización en estado sólido (es decir, SSP).

- En los procesos convencionales para preparar resinas de poliéster e incluso en algunos procesos que evitan el uso de una polimerización en estado sólido después de que se completa la polimerización, la resina polimerizada fundida puede bombearse a través de una matriz para formar múltiples hebras. La resina fundida que sale de la matriz se enfría rápidamente en agua para endurecer la resina. Como resultado del enfriamiento rápido (por ejemplo, enfriamiento con agua), el poliéster fundido no tiene tiempo de cristalizar y se solidifica en un estado amorfo. Las hebras de poliéster solidificadas, o pellets derivados de las hebras cortadas, son transparentes y se encuentran en un estado amorfo.

- La polimerización en estado sólido (SSP) es un paso importante en algunos procesos convencionales utilizados para fabricar resinas de poliéster de alto peso molecular para aplicaciones en botellas, bandejas de alimentos y cables para neumáticos. Los pellets amorfos transparentes (0,50 a 0,65 IV) producidos por los procesos convencionales de reacción de policondensación en fusión pueden polimerizarse aún más en estado sólido a una temperatura sustancialmente más alta que la temperatura de transición vítrea de la resina, pero por debajo del punto de fusión cristalino de la resina. La polimerización en estado sólido se lleva a cabo en una corriente de un gas inerte (generalmente nitrógeno en operación continua) o bajo vacío (generalmente en un secador de vacío rotativo discontinuo). A una temperatura de SSP apropiada, los grupos terminales funcionales de las cadenas de polímero

(por ejemplo, PET) son lo suficientemente móviles y reaccionan entre sí para aumentar aún más el peso molecular.

El SSP puede incluir varios reactores individuales y/o estaciones de procesamiento. Por ejemplo, el SSP puede incluir una etapa de precristalización donde las virutas y/o los pellets se transforman de una fase amorfa a una fase cristalina.

5 El uso de una resina de poliéster de fase cristalina es importante en los pasos posteriores de la SSP porque el uso de virutas de poliéster amorfo puede provocar la aglomeración de los pellets, ya que una resina de poliéster en estado amorfo puede no ser lo suficientemente resistente a la adherencia entre los pellets y/o las virutas. El proceso de SSP incluye además un cristizador (por ejemplo, una etapa de cristalización), un precalentador, un refrigerador y un reactor de SSP.

10

Una de las desventajas encontradas es que las resinas de PET típicas producidas por polimerización en masa fundida tienen una viscosidad intrínseca (IV) de alrededor de 0,50 a 0,65. Cuando la IV aumenta aún más la SSP, hay un aumento inicial en la IV (conocida como "tasa de elevación"), que comienza a nivelarse alrededor de una IV de 0,90 a 1,0. Incluso estos niveles de IV tardan mucho tiempo en alcanzarse con las resinas convencionales bajo SSP, a menudo se acercan a las 24 a 48 horas del tiempo de SSP. Esto resulta en un historial de calor excesivo, temperatura de fusión elevada y, a menudo, características de color deficientes, así como altos costos de producción debido a la energía requerida y la producción lenta.

15

La producción de una resina de poliéster tal como PET se puede llevar a cabo directamente desde una fase de fusión de las unidades de monómero sin ninguna polimerización final en estado sólido. Por ejemplo, un proceso por lotes se puede llevar a cabo a una temperatura suficiente, durante un tiempo suficiente y a una presión suficiente para llevar a cabo la reacción de policondensación hasta el final, evitando así la necesidad de cualquier acabado posterior (por ejemplo, reacción final).

20

25 Algunos procesos de fabricación no incluyen un SSP. El procesamiento de una resina de poliéster directamente de una condensación en fase de fusión para obtener preformas para aplicaciones de moldeo por soplado y estirado se describe en la patente U.S. N.º 5.968.429 (incorporada en el presente documento por referencia en su totalidad). La polimerización se lleva a cabo sin una solidificación intermedia de la fase de fusión y permite la producción continua de artículos de poliéster moldeados (por ejemplo, preformas), a partir de una reacción de fase de fusión continua de los monómeros de partida.

30

Después de la precristalización, las virutas y/o los pellets pueden someterse a una cristalización final. Una cristalización final puede incluir, por ejemplo, el calentamiento adecuado de las virutas (pellets, pastillas, gránulos, partículas redondas, etc.) a temperaturas apropiadas. Una vez que la resina de poliéster se encuentra en estado cristalizado, los pellets y/o las virutas se precalientan y están listas para ser transferidas a la parte superior de un reactor SSP de contraflujo (paralelo al precalentador) a través de un sistema neumático (por ejemplo, tecnología de Buhler). Si un cristizador inclinado se apila sobre el reactor SSP, las virutas calientes/cristalizados ingresan en el reactor SSP mediante el tornillo giratorio del cristizador (por ejemplo, tecnología de Sinco). El reactor SSP puede considerarse como un lecho móvil de virutas que se mueven bajo la influencia de la gravedad. Las virutas tienen una velocidad lenta de flujo descendente de 30 a 60 mm/minuto y el nitrógeno tiene una alta velocidad de flujo ascendente de aproximadamente 18 m/minuto. Una relación típica de flujo de masa de nitrógeno a PET está en el rango de 0,4 a 0,6. En un reactor de flujo por gravedad, los pellets y/o las virutas se someten a temperaturas elevadas durante períodos de hasta 15 horas. El calentamiento y el barrido de nitrógeno a través del reactor de flujo por gravedad impulsarán la reacción de policondensación y resultarán en longitudes de cadena más largas y, al mismo tiempo, una IV más alto de las resinas.

35

40

Después de pasar a través del reactor de flujo por gravedad, pueden formarse pellets y/o virutas de un amplio rango de IV, por ejemplo, teniendo un promedio de IV de aproximadamente 0,80-0,84 dl/g, por ejemplo, para CSD/Beer. Los pellets y/o virutas tienen una característica opaca debido a su cristalinidad. El material cristalino se transfiere a un silo de productos para su almacenamiento y/o embalaje. El producto terminado en estado cristalino y con una IV de aproximadamente 0,80-84 dl/g, p. ej., para CSD/Beer, se puede mezclar más con otras resinas de barrera conjunta (polvos, gránulos, pellets, pastillas, etc.) mediante moldeadores o procesadores que compran las resinas de poliéster para la fabricación, por ejemplo, botellas y/o contenedores.

50

55 Por lo tanto, en un proceso convencional, se puede usar un proceso de policondensación en fase fundida para hacer pellets amorfos transparentes (típicamente, 0,50 a 0,65 IV) como precursores de las resinas para botellas. Los pellets amorfos se precristalizan primero, se cristalizan y/o se precalientan, luego se someten a SSP en un reactor de flujo por gravedad (por ejemplo, un reactor que no se agita). Después de la cristalización, los pellets de resina se vuelven opacos y no se pegan entre sí si la temperatura del SSP está al menos 10 °C por debajo del inicio de la temperatura de fusión de los pellets de resina. En un proceso directo de fusión de IV alta como se muestra en la FIG. 2, solo se usa el proceso de fusión (sin SSP) para fabricar una variedad de resinas para botellas (por ejemplo, 0,72 a 0,78 IV para botellas de agua, 0,81 a 0,87 IV para botellas de CSD/cerveza) según se desee. En un proceso directo de fusión

60

de alta IV, se puede usar un dispositivo de acabado (por ejemplo, un evaporador de película fina o limpia) para eliminar de manera efectiva y rápida los subproductos de la reacción, como EG (principal), agua, acetaldehído, etc. La eliminación inmediata de EG/agua a altas temperaturas conduce el equilibrio de la reacción de policondensación hacia el lado del polímero.

5 Se sabe que PET u otras resinas de poliéster tienen un comportamiento higroscópico (p. ej., absorben agua de la atmósfera), por lo que los pellets obtenidos cortando las hebras enfriadas con agua contienen cantidades significativas de agua. Convencionalmente, los pellets pueden secarse pasando aire seco sobre los pellets o por calentamiento. El calentamiento durante un período prolongado a una temperatura elevada puede ocasionar problemas debido a que  
10 los pellets de poliéster amorfo (por ejemplo, PET) pueden tener tendencia a adherirse entre sí.

Debido al desafío de lograr altos niveles de IV con poliésteres basados en PET de una manera rentable, eficiente en el tiempo y debido al aumento de la cristalinidad que a menudo resulta de la historia térmica, las resinas de PET se han limitado típicamente al uso en moldeo por inyección y soplado para preparar productos como botellas de refrescos  
15 u otros recipientes de pared delgada. Los productos de pared más gruesa, como el "accesorios de mano", se han formado típicamente mediante moldeo por soplado por extrusión (EBM) con copolímero PETG, PVC, polietileno o resinas de polipropileno, debido a la capacidad de lograr una resistencia al fundido e IV suficientemente alta con las características requeridas, a un costo aceptable. "Accesorios de mano" es la expresión usada para contenedores de paredes más gruesas (el espesor de la pared del contenedor es de 25-55 milésimas de pulgada) que típicamente tiene  
20 manijas (con las manijas que tienen un grosor de 30 a 40 milésimas de pulgada), como botellas de jugo, leche o detergente para ropa, y otros contenedores de este tipo. (ver las Figuras 8, 9, 10 para obtener detalles de un contenedor típico de "accesorios de mano").

Existe el deseo de proporcionar resinas PET que puedan usarse para producir "accesorios de mano" a través de EBM,  
25 en lugar de copolímero PETG, PVC, polietileno o polipropileno, con costos comparables o mejores y proporcionando recipientes más claros e incoloros (que no se pueden producir fácilmente con algunos otros materiales).

#### RESUMEN DE LA INVENCION

30 Por consiguiente, un objeto de la invención es proporcionar un producto de poliéster de IV ultraalta que tenga baja cristalinidad y adecuado para usar en una variedad de usos finales de alta resistencia en estado fundido.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para generar tal producto de poliéster de alta IV.

35 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir un recipiente manual que incluya formar un parísón fundido a partir de resina de poliéster sólida y luego formar el recipiente de manillar a partir del parísón fundido.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir un producto de poliéster de alta IV usando  
40 menos energía y con un tiempo de producción más rápido.

Otro objeto de la invención es proporcionar una resina de poliéster de IV ultraalta que se pueda usar en aplicaciones de resina de alta resistencia en estado fundido, que incluyen, entre otras, moldeo por soplado por inyección, moldeo por soplado por extrusión, extrusión de tubería y extrusión de perfil.  
45

Estos y otros objetos de la invención se han satisfecho, individualmente o en combinaciones de ellos, mediante el descubrimiento de un procedimiento para producir una resina de poliéster de viscosidad intrínseca (IV) ultraalta que tiene una IV final (IV)<sub>f</sub> de al menos 0,9 dl/g, que comprende:

50 la polimerización en estado sólido de un material de partida de poliéster que tiene una IV inicial (IV)<sub>st</sub> que cumple la siguiente relación:

$$0,65 \text{ dl/g} < IV_{st} < 0,9 \text{ dl/g};$$

donde el material de partida de poliéster es un polímero de poli(tereftalato de etileno), que opcionalmente contiene  
55 uno o más comonomeros en cantidades de hasta el 30 % en moles, donde el material de partida de poliéster se ha preparado mediante polimerización por fusión hasta la IV)<sub>st</sub> con no más de 0,05 dl/g de elevación de IV debido a la polimerización en estado sólido, y donde el material de partida de poliéster está en forma sólida como una partícula de resina que ha sido sometida a cristalización de calor latente tras la formación de la partícula de resina, y que tiene una variación de IV de no más de 0,05 dl/g en cualquier dimensión de la partícula de resina;  
60 y un parísón y artículo final producido a partir del mismo.

#### BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Se logrará una comprensión más completa de la invención y muchas de las ventajas relacionadas con la misma en la medida en que la invención se entienda mejor mediante la referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera en relación las figuras adjuntas, donde:

- 5 La FIG. 1 muestra un esquema de un proceso de fase fundido convencional con posterior polimerización en estado sólido (SSP);  
 La FIG. 2 muestra un esquema de un proceso de fusión de IV alta directo no SSP usado para hacer una resina de material de partida para una realización de la presente invención;
- 10 La FIG. 3 muestra un esquema de un proceso típico de moldeo por extrusión por soplado (EBM);  
 La FIG. 4 proporciona una representación gráfica del cambio de IV durante el procesamiento de SSP en la preparación de resinas PET de IV ultraalta de la presente invención (símbolos de diamante, cuadrado y triángulo) en comparación con las resinas convencionales (símbolos de círculo);  
 La FIG. 5 proporciona una representación gráfica del cambio de IV durante SSP a lo largo de tiempos de SSP más
- 15 largos de una resina de material de partida de la presente invención para proporcionar la resina de IV ultraalta de la presente invención;  
 La FIG. 6 proporciona una representación gráfica adicional que compara el levantamiento de SSP de una resina PET convencional de IV baja inicial de  $< 0,65$  (símbolos cuadrados), resina PET convencional que ha sido polimerizada en estado sólido a IV de  $> 0,8$  (símbolos de diamante), producida por fusión material de partida utilizado para preparar la
- 20 resina PET de IV ultraalta de la presente invención (símbolos de círculo y triángulo).  
 La FIG. 7 proporciona una vista superior de la distribución típica del espesor del material en una botella de 128 oz. fabricada mediante un proceso de extrusión por soplado. Peso de la botella  $150 \pm 4$  gramos. Todas las dimensiones en mils.  
 La FIG. 8 proporciona una vista superior de la distribución típica del espesor del material en una botella de 128 oz. fabricada mediante un proceso de extrusión por soplado. Peso de la botella  $150 \pm 4$  gramos. Todas las dimensiones en mils.
- 25 La FIG. 9 proporciona una vista superior de la distribución típica del espesor del material en una botella de 128 oz. fabricada mediante un proceso de extrusión por soplado. Peso de la botella  $150 \pm 4$  gramos. Todas las dimensiones en mils.  
 La FIG. 10 proporciona una vista superior de la distribución típica del espesor del material en una botella de 128 oz. fabricada mediante un proceso de extrusión por soplado. Peso de la botella  $150 \pm 4$  gramos. Todas las dimensiones en mils.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- 35 La presente invención se refiere a una resina de poliéster IV ultraalta adecuada para uso en aplicaciones de alta resistencia en estado fundido, que incluyen, entre otras, moldeo por soplado por extrusión (EBM), moldeo por soplado por inyección y extrusión de perfiles, y su procedimiento de producción. En el contexto de la presente invención, el término "IV ultraalta" se refiere a una resina de poliéster que tiene una IV de 0,9 o superior, preferiblemente 1,1 o superior, más preferiblemente 1,2 o superior, lo más preferiblemente 1,3 o superior. Tales resinas de IV ultraalta también son conocidas en la técnica como resinas de alta resistencia en estado fundido. La resina de poliéster de IV ultraalta se produce por polimerización en estado sólido (SSP) de una resina de partida que tiene una IV de 0,65 a 0,90, preferiblemente de 0,70 a 0,85, más preferiblemente de 0,72 a 0,80, que se prepara mediante un proceso de fusión que cumple una o más más condiciones seleccionadas de entre el grupo que consiste en (i) sin polimerización
- 40 en estado sólido, (ii) policondensación de fusión de IV alta, (iii) que tiene pelletización bajo agua y (iv) que tiene cristalización directa por calor latente, como la que se describe en la solicitud publicada U.S.2007/0128389 y la solicitud publicada U.S.2007/0248778, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia. En el proceso de la presente invención, esta resina de poliéster de partida se somete a SSP para elevar la IV a un nivel de 0,9 o superior, preferiblemente 1,1 o superior, más preferiblemente 1,2 o superior, lo más preferiblemente 1,3 o superior. La resina de partida contiene preferiblemente un nivel de unidades de isoftalato (como porcentaje del monómero diácido de partida total) del 1 % o más, preferiblemente del 2 % o más, más preferiblemente del 3 % o más, lo más preferiblemente del 4 % o más, a fin de reducir la cristalinidad y mejorar las características de fusión del producto formado a través del proceso SSP.
- 45
- 55 La presente invención, el poliéster de IV ultraalta puede procesarse mediante cualquier procedimiento de procesamiento de una resina, por ejemplo, fundiendo la resina, formando un artículo conformado a partir de la resina fundida, y enfriando el artículo conformado para formar un artículo conformado sólido. El procesamiento incluye cualquier procedimiento por el cual la resina de poliéster se transforma de una forma sólida en una forma fluida y/o plástica. La transformación puede incluir calentar la resina de poliéster más allá de la temperatura de transición vítrea
- 60 y luego formar un artículo sólido con forma de la resina de poliéster calentada. El procesamiento incluye además cualquier procedimiento por el cual una resina sólida de poliéster se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea y/o la temperatura de fusión y se forma posterior y/o simultáneamente en un artículo conformado, en

particular aquellos procesos que requieren el uso de una resina de alta resistencia en fusión, incluyendo: moldeo por inyección, moldeo por inyección de reacción (RIM), moldeo por soplado, moldeo por inyección, reciclaje, moldeo por extrusión (incluyendo EBM), moldeo por compresión, termoformado, y tales procedimientos para procesar resinas de poliéster como se describe en "PET Packaging Technology", por David W. Brooks y Geoff Giles (2002), cuyas 5 porciones describen procedimientos de procesamiento para resinas de poliéster y/o resinas PET se incorporan aquí como referencia. El procesamiento preferido incluye moldeo por inyección (soplado), extrusión de lámina y película, extrusión de perfil, moldeo por soplado por extrusión (EBM) y moldeo por compresión; más preferiblemente EBM.

El proceso de moldeo por extrusión por soplado (EBM) es el proceso más común para producir botellas de plástico, 10 especialmente botellas de plástico grandes. El proceso de moldeo por soplado de extrusión básico se muestra en la FIG. 3, y comprende la plastificación o fusión de la resina en un extrusor (10), formando el parison por extrusión de la resina fundida a través de una matriz en un molde (15), soplando el parison para que se ajuste a la forma del molde de la botella y enfríe (20), luego se destella la botella fundida y se expulsa el producto terminado (25). Las variaciones pueden incluir múltiples extrusoras para la coextrusión de dos o más materiales para estructuras de botellas de 15 múltiples capas, programador de parison para configurar el parison para que coincida con formas de productos soplados complejos y espesor de pared, y sistemas de abrazaderas de moldes múltiples para mejorar el rendimiento mediante el uso de moldes múltiples.

En el proceso de EBM, un extrusor funde, mezcla y alimenta un polímero homogéneo fundido en un cabezal que forma 20 el tubo de plástico hueco fundido, llamado parison, que se usa para soplar recipientes huecos u otros productos huecos. El primer paso es la extrusión de un parison de plástico hueco que generalmente está en una dirección hacia abajo para hacer botellas. A continuación, las dos mitades del molde se cierran sobre el parison, capturándolas a medida que se corta de la extrusora mediante un cuchillo de corte frío o caliente. Se inserta un alfiler o una aguja y se sopla aire en el molde, expandiendo el parison. En algunos casos, el pasador soplado enfriado por agua ayuda a 25 formar el acabado del hilo comprimiendo la sección del acabado del hilo en el molde (calibración del cuello), en lugar de simplemente soplarlo. Esto da como resultado un interior suave en la región de acabado. En la caja de soplado de la aguja, la aguja se inserta en una parte del objeto moldeado que se recorta formando la forma final del recipiente, y el interior del acabado está formado solo por aire. El molde se enfría, generalmente con agua, para solidificar el plástico. Cuando el recipiente está lo suficientemente frío como para mantener su forma, se expulsa del molde.

30 El flash se recorta desde el cuello y la parte inferior del contenedor, así como desde otras áreas que se pellizcan, por ejemplo, para formar manijas o cuellos desplazados. La marca que queda de la eliminación del flash sirve como un medio fácil para la identificación de los contenedores moldeados por soplado de extrusión. Por lo general, esto es más fácil de ver en la parte inferior del contenedor. Por lo general, aparece como un área áspera a lo largo de la línea de 35 separación del molde, centrada en el centro de la parte inferior y recorriendo aproximadamente la mitad de la distancia hasta el talón de la botella. También es posible, en un examen cuidadoso, identificar la rugosidad en la parte superior del acabado, o en otras áreas donde se recortó el flash.

El destello, después de ser recortado, generalmente se granula en forma de bucle cerrado con la extrusora y se 40 devuelve inmediatamente a las tolvas de secado de la extrusora a una velocidad controlada, mezclado con la resina virgen. El uso de molienda puede ser problemático para resinas sensibles al calor como el PVC, especialmente si la proporción del destello es alta. Sin embargo, con la presente invención de PET de IV ultraalta, no hay límite práctico para los niveles de molienda porque es una resina térmicamente estable.

45 El proceso de extrusión de un parison puede ser continuo o intermitente. Para la extrusión intermitente, la masa fundida de la extrusora de rotación continua se puede alimentar a un acumulador, desde el cual se expulsa periódicamente, o se puede usar una extrusora alternativa como la que se usa para el moldeo por inyección. La extrusión continua se prefiere para la mayoría de las aplicaciones de envasado. Proporciona una mayor productividad y reduce la degradación térmica, ya que la masa fundida no se mantiene. La extrusión intermitente se usa comúnmente para la 50 producción de recipientes soplados muy grandes, donde se debe producir un parison grande en muy poco tiempo, y en la producción de tanques de gasolina para automóviles.

A medida que el extrudido sale de la matriz, puede producirse la reducción del parison. La tensión ejercida por el propio peso del parison tiende a colapsar las paredes del parison y crear un adelgazamiento axial de las paredes, 55 creando así puntos delgados en la parte final. La presente invención, el PET de IV ultraalta evita que se produzca esta reducción y, por lo tanto, evita el adelgazamiento axial de las paredes.

En la producción de productos de EBM, como los accesorios de mano, uno de los problemas encontrados anteriormente con los intentos de usar poliésteres fue la incapacidad de alcanzar los altos niveles de IV necesarios 60 sin un aumento simultáneo de la cristalinidad. Este aumento en la cristalinidad da como resultado características de fusión de resina deficientes, así como el potencial de recristalización rápida y formación de turbidez durante el enfriamiento del producto de EBM. Ahora, sin embargo, se pueden formar productos EBM claros, en particular,

mangos transparentes, a partir de composiciones de resinas de poliéster convencionales con el uso de los poliésteres de IV ultraalta de la presente invención, sin la formación de esta neblina cristalina.

En el proceso de extrusión, el plástico fundido se empuja a través de una matriz con una sección transversal que da forma al plástico. Luego, el plástico se dibuja a través de un aparato de enfriamiento, se corta en secciones o se enrolla. La extrusión solo puede producir piezas que tienen una sección transversal continua. Algunas partes comunes que se extruyen son tubería, revestimiento de vinilo, línea de corte de malezas, lámina y película. La extrusión es un proceso continuo y puede producir piezas de cualquier longitud.

10 La extrusión de perfiles se utiliza para preparar piezas sólidas con formas de sección transversal distintas a las barras redondas o láminas planas llamadas *perfiles*. La tubería y el tubo se producen extruyendo una sección transversal circular hueca.

El procedimiento de medición para determinar la viscosidad intrínseca (IV) de la solución de las resinas de poliéster (por ejemplo, PET) es convencionalmente conocido. La solución IV se puede medir a una concentración del 0,50 % de la resina en una solución de 60/40 (% en peso/% en peso) de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano por medio de un viscosímetro capilar de vidrio. Las condiciones para medir la solución IV se describen en la norma ASTM D 4603-03 (aprobada el 10 de marzo de 2003 y publicada en abril de 2003, incorporada aquí como referencia en su totalidad). La solución IV de las resinas de barrera conjunta descritas en este documento también se puede medir con el mismo procedimiento utilizado para determinar la solución IV para resinas de poliéster.

La temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster utilizada como material de partida (en adelante "resina de material de partida") en la invención no está restringida y puede definirse o verse afectada por el grado de polimerización y/o el contenido de comonomero de la resina de poliéster (por ejemplo, el número de unidades monoméricas polimerizadas que forman la cadena del polímero) y/o la distribución del peso molecular de una mezcla de diferentes polímeros con diferentes grados de polimerización (polidispersidad) y/o la identidad y cantidad de unidades monoméricas o comonoméricas de la resina de poliéster. Preferiblemente, se usa una resina de poliéster que tiene una distribución de peso molecular más estrecha porque puede mostrar menos degradación y una IV más estable durante el procesamiento que una resina de poliéster que tiene una distribución de peso molecular amplia.

La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina del material de partida es preferiblemente de 75 a 90 °C, más preferiblemente de 80 a 85 °C y lo más preferiblemente de aproximadamente 82 °C. La Tg de las composiciones de resina que contienen aditivos puede tener temperaturas de transición vítrea más altas o más bajas que las mencionadas anteriormente hasta en 5 °C.

El material de partida de poliéster de la invención puede incluir, pero sin limitación, poliéster sintetizado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos, aromáticos o cíclicos (alifáticos o aromáticos), o un éster alifático, aromático o cíclico (alifático o aromático), con un compuesto aromático, diol alifático o cíclico (alifático o aromático); o un éster preparado a partir de dos o más ésteres alifáticos, aromáticos o cíclicos (alifáticos o aromáticos). Los ejemplos de poliésteres incluyen, pero sin limitación, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, isoftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, poli(1,4-ciclohexileno dimetilen tereftalato) y polietileno-2,6-naftalendicarboxilato y mezclas de los mismos. También se incluyen copolímeros, combinaciones y mezclas de los mismos. Realizaciones preferidas de la presente invención utilizan polímeros de poli (tereftalato de etileno) que tienen copolimerizados con ellos del 0 al 5 % en peso de ácido isoftálico (o la contrapartida de isoftalato de dialquilo, dependiendo de si el poliéster se produce a partir de un proceso basado en ácido tereftálico o dimetil (o dialquil) tereftalato) y del 1 al 3 % en peso de dietilenglicol.

Los ácidos dicarboxílicos incluyen, pero sin limitación, ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico; ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y ácido decandicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos alicíclicos, tales como ácido ciclohexandicarboxílico. Los dioles incluyen, pero sin limitación, dioles alifáticos tales como 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol; dioles alicíclicos, tales como 1,4-ciclohexandimetanol; y dioles aromáticos como el bisfenol A. Estos diácidos y dioles se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Otros componentes de poliéster incluyen, pero sin limitación, anhídrido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido dimérico y ácido 5-sodio-sulfisoftálico.

Los catalizadores adecuados pueden ser cualquier catalizador para polimerizar poliésteres, incluidos, entre otros, catalizadores a base de antimonio, titanio, germanio, zinc o combinaciones de los mismos.

En una realización preferida, la resina de material de partida está en forma de una partícula sólida y tiene una

distribución IV sustancialmente uniforme en todas las dimensiones de las partículas. Las resinas convencionales en forma de partículas sólidas hechas con polimerización en estado sólido convencional pueden tener un gradiente de viscosidad intrínseca sustancial cuando están en forma de una viruta o un pellet. Una viruta o pellet que tiene un gradiente IV puede tener una IV que varía a lo largo de la dimensión del pellet y/o viruta. Por ejemplo, un pellet particular de resina de poliéster puede tener una IV de 0,9 cuando se mide en el exterior de un pellet o viruta y una IV que es diferente de la IV medida en el interior del pellet y/o la viruta (por ejemplo, puede ser un gradiente IV de hasta 0,20 a 0,30 IV dl/g a través de la dimensión de la viruta y/o pellet). Un gradiente IV de este tipo normalmente no afecta a la IV total o promedio de la resina de poliéster cuando se mide en volumen. Sin embargo, puede introducir variabilidad en la determinación de IV de pequeñas muestras de la resina de poliéster si no hay una cantidad suficiente de resina de poliéster en la muestra y, por lo tanto, la muestra no proporciona una sección representativa de los materiales presentes en los pellets y/o virutas de poliéster.

La existencia del gradiente IV en una resina de forma sólida convencional puede deberse a una polimerización en estado sólido durante la cual las partículas de resina se calientan en forma sólida y se puede formar y liberar etilenglicol (por ejemplo, a medida que la resina experimenta condensación y alargamiento de cadena adicionales). Si el etilenglicol se difunde lentamente fuera de la resina, su presencia puede retardar la reacción de alargamiento de la cadena.

Se piensa que, durante la polimerización en estado sólido, el exterior de la partícula de resina se somete a un historial de calor más largo porque es la primera porción de la resina en forma sólida que se calienta en el proceso de polimerización en estado sólido. El etilenglicol formado por la polimerización es más probable que escape de la periferia de la partícula de resina (p. ej., pellets o virutas) debido a la tendencia a difundirse más fácilmente fuera de la partícula en comparación con el etilenglicol presente en el centro de la partícula de resina. A menudo, cuando uno comienza con una resina de poliéster que tiene una IV de 0,50 a 0,65 dl/g, y somete esa partícula al procesamiento de SSP, hay una elevación de la IV inicial por la cual la tasa de aumento de IV por unidad de tiempo comienza a disminuir después de aproximadamente 16-24 horas de procesamiento y nivela alrededor de 0,90 a 1,10 IV después de aproximadamente 24-40 horas. Se cree que esta nivelación se debe al menos en parte a la creciente cristalinidad de la periferia de partículas/pellets de resina debido a su historia de calor más larga, lo que hace que la periferia sea menos "porosa" con respecto a la migración del etilenglicol, que a su vez disminuye la velocidad de escape de etilenglicol del centro del pellet/partícula y retarda la reacción de condensación en las áreas centrales internas.

En contraste con las resinas convencionales, la resina de material de partida utilizada en el proceso de la presente invención no se ha sometido previamente a una cristalización convencional (calentamiento externo) y/o polimerización en estado sólido y, preferiblemente, tiene un mínimo (no más de 0,05 dl/g) gradiente IV dentro de la partícula de resina o una variación de viscosidad intrínseca sustancialmente menor (por ejemplo, gradiente) a través de la partícula de resina. La IV de la resina de partida de la presente invención puede variar, en un aspecto de la invención, en no más de 0,05, preferiblemente no más de 0,03 en cualquier dimensión de la partícula de resina.

Una ventaja adicional del poliéster de IV ultraalta de la presente invención es que la resina preferiblemente no contiene ningún plastificante de ftalato. El di(2-etilhexil)ftalato, o DEHP, es el más comúnmente usado de un grupo de productos químicos relacionados llamados ftalatos o ésteres de ácido ftálico. El mayor uso de DEHP es como plastificante para el cloruro de polivinilo (PVC) y otros polímeros que incluyen caucho, celulosa y estireno. PET en general, y la presente invención de poliéster de IV ultraalta específicamente, generalmente no contiene DEHP ni ningún otro plastificante, y no requiere tales plastificantes para el uso efectivo del poliéster. Dado que los plastificantes de ftalato, y su uso en otras resinas convencionales, como el PVC, están siendo sometidos a un mayor escrutinio como un peligro potencial para la salud en los artículos de plástico, esto hace que el poliéster de IV ultraalta de la presente invención sea un buen reemplazo para dichas resinas que contienen ftalato en procesos de moldeo de alta gama. Además, otro químico/monómero que se usa comúnmente en los policarbonatos, el bisfenol A, no es necesario en la presente invención de PET de IV ultraalta.

Otra ventaja de la presente invención del poliéster de IV ultraalta es que los productos moldeados resultantes (tales como botellas de detergente de tamaño galón) califican como PET estándar de calidad de botella y se pueden reciclar fácilmente en la misma corriente de reciclaje que las botellas de bebida de PET con el símbolo de reciclaje y el identificador "1" o "PETE".

En una realización preferida, la resina de material de partida de 0,65 a 0,90 IV se ha cristalizado directamente de la masa fundida mediante el procedimiento de pelletización bajo agua y cristalización de calor latente. La resina de poliéster de IV ultraalta de la invención se prepara mediante procesamiento SSP convencional de la resina de material de partida. Los presentes inventores han descubierto que, cuando la resina del material de partida cristalizado por fusión y latente al calor tiene una IV en el rango de 0,65 a 0,90, la elevación de IV encontrada durante el procesamiento de SSP es sorprendentemente más alta que la elevación de IV observada durante el procesamiento de SSP de resinas IV (rango IV de 0,50 a 0,65). FIG. 4 proporciona una comparación del aumento de IV durante el procesamiento de SSP

para una resina de PET convencional, con una IV inicial de 0,56, en comparación con tres resinas de material de partida diferentes para la presente invención, con un 3 % o 6 % de comonomero de IPA presente, y a partir de IV de 0,75 a 0,85. Cuando la resina de material de partida de IPA al 3 % se sometió a un procesamiento de SSP a la misma temperatura que la resina convencional (217 °C), la tasa de elevación de IV para la resina de IPA al 3 % fue casi un 50 % más alta que la resina convencional (0,028 dl/g/h en comparación con 0,019 dl/g/h), a pesar de que el 3 % de resina de material de partida IPA comenzó a una IV de 0,80 en comparación con la 0,56 IV de la resina de PET convencional. La técnica anterior sugeriría que la resina del material de partida con la IV superior sería más difícil de SSP en comparación con una resina del material de partida con la IV inferior y, por lo tanto, esperábamos ver una tasa de elevación del SSP medida más baja. Pero, sorprendentemente, esto no fue lo que se observó para estas resinas de material de partida cristalizado por calor latente de IV especialmente fundidas especialmente preparadas. Cada una de las resinas de material de partida de 6 % de IPA dio tasas de elevación de SSP IV de 0,021-0,022 dl/g/h, todavía casi 10-15 % más altas que la tasa de elevación de SSP IV de la resina de PET convencional. Aún más importante, se observó este aumento en la tasa de elevación del SSP IV, aunque el procesamiento de SSP del 6 % de material de partida de IPA se realizó a 210 °C, en comparación con los 217 °C de la resina de PET convencional que contiene 2-3 % de IPA. La presente invención no solo proporcionó una velocidad de elevación del SSP IV más rápida, sino que pareció que la velocidad se mantuvo casi constante durante todo el procesamiento del SSP de la resina, hasta una IV de parada de 1,2 a 1,3. Esto dio un tiempo de SSP que fue significativamente más corto que el requerido para alcanzar un nivel de IV de este tipo utilizando resinas convencionales. Suponemos que la tasa de elevación de SSP mejorada se debe a una combinación de factores que incluyen (i) un grado de cristalización más bajo y más uniforme del material de partida, (ii) una distribución de peso molecular más uniforme y, por lo tanto, una distribución más uniforme de los grupos finales reactivos material, y/o (iii) mayor difusividad de los subproductos de la reacción de condensación como resultado de una estructura cristalina más abierta producida por cristalización de calor latente a un nivel bajo de cristalinidad.

En una realización preferida de la invención, el procesamiento de la invención incluye calentar la resina de poliéster de IV ultraalta por encima de su temperatura de fusión. Más preferiblemente, la resina de poliéster se calienta hasta el punto en que es un líquido que fluye libremente. En una realización preferible adicional de la invención, la resina de poliéster se somete a un alto esfuerzo de cizallamiento mientras se calienta. Las condiciones de alta tensión de corte son aquellas condiciones que pueden observarse o crearse en procesos tales como el moldeo por inyección convencional y/o la extrusión que dan como resultado la fusión y mezcla de la resina de poliéster durante el procesamiento.

Convencionalmente, una preforma de resina se transforma en una botella o un recipiente mediante moldeo por soplado. El moldeo por soplado, también conocido como conformación por soplado, es un proceso de fabricación mediante el cual se forman piezas de plástico huecas. Es un proceso utilizado para producir objetos huecos a partir de termoplásticos. En general, existen tres tipos principales de moldeo por soplado: moldeo por extrusión, moldeo por inyección y moldeo por soplado. El proceso de moldeo por soplado comienza con derretir el plástico y convertirlo en un parísón o preforma. El parísón es una pieza de plástico con forma de tubo con un orificio en un extremo por el que puede pasar el aire comprimido.

El proceso básico tiene dos fases fundamentales. Primero, se crea una preforma (o parísón) de resina plástica caliente, a menudo en una forma algo tubular. En segundo lugar, se usa un gas a presión, generalmente aire, para expandir la preforma caliente y presionarla contra la cavidad del molde. La presión se mantiene hasta que el plástico se enfríe. Esta acción identifica otra característica común de los artículos moldeados por soplado. El detalle de la parte dimensional se controla mejor en el exterior que en el interior, donde el espesor de la pared del material puede alterar la forma interna. Una vez que el plástico se ha enfriado y endurecido, el molde se abre y la pieza se expulsa.

En el moldeo por extrusión y soplado (EBM), el plástico se funde y se extruye en un tubo hueco (un parísón). Existen dos categorías principales de procesos de moldeo por extrusión por soplado: continuo e intermitente.

En EBM continuo, el parísón se extruye continuamente y las partes individuales se cortan con un cuchillo adecuado. Los tipos de equipos para EBM continuo se pueden clasificar de la siguiente manera: sistemas de moldeo por soplado de ruedas rotativas y maquinaria de lanzadera. Los ejemplos de piezas hechas por el proceso de EBM incluyen recipientes de productos lácteos, botellas de champú, mangueras/tuberías y piezas industriales huecas, como tambores.

El moldeo por soplado por extrusión intermitente también se puede llamar extrusión por inyección. La extrusión de inyección de parísón se realiza mediante un tornillo alternativo casi idéntico a los utilizados en las máquinas de moldeo por inyección. En el moldeo por soplado intermitente hay dos tipos principales de procesos: el proceso de intermitencia directa es similar al moldeo por inyección, por lo que el tornillo gira, luego se detiene y expulsa el material fundido. Con el procedimiento del acumulador, un acumulador recoge el plástico derretido y cuando el molde anterior se ha enfriado y se ha acumulado suficiente plástico, una varilla empuja el plástico derretido y forma el parísón. En este

caso, el tornillo puede girar de forma continua o intermitente.

El procesamiento puede llevarse a cabo sobre una resina de poliéster que se seca o no se seca. Una resina de poliéster seca es una resina cristalizada que se ha calentado en su estado sólido a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea en un ambiente de deshumidificación. Una resina de poliéster seca contiene menos de 1.000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, en especial preferiblemente menos de 25 ppm de agua en base al peso del agua con respecto al peso total de la resina. El secado también se puede lograr exponiendo la resina de poliéster a una atmósfera deshumidificada para eliminar así el agua adsorbida o absorbida por la resina de poliéster.

10

La resina de poliéster no secada puede ser una resina de poliéster que contiene agua o una resina que está libre de agua. Una resina que está libre de agua puede ser una que se obtiene al solidificar un líquido de resina de poliéster obtenido directamente de un proceso de polimerización de poliéster en una atmósfera que está sustancialmente libre de agua (por ejemplo, sustancialmente libre de agua incluye atmósferas que tienen un 99 %, preferiblemente un 99,5 %, más preferiblemente un 99,9 % en volumen sin vapor de agua). Por lo tanto, una resina de poliéster no secada puede ser una que no se haya sometido a calentamiento en estado sólido.

15

Una resina de poliéster no secada puede ser una que se obtenga en forma sólida a partir de un proceso de polimerización de poliéster que luego se almacena en una atmósfera que no es inerte y/o no está seca (por ejemplo, deshumidificada). El vapor de agua presente en la atmósfera puede absorber sobre la superficie de la resina de poliéster y/o puede absorber en la matriz de la resina de poliéster. Puede estar presente una cantidad de agua de hasta el 5 % en peso basada en el peso del agua con respecto al peso total de la resina. Preferiblemente, la resina de poliéster usada en el procedimiento de la invención es una resina sin agua sin secar o una resina seca.

20

En una realización preferida, la resina de poliéster de IV ultraalta en forma sólida se seca antes del procesamiento mediante el proceso de EBM de la presente invención. El secado se puede llevar a cabo en un secador convencional pasando aire deshumidificado sobre virutas y/o pellets de la resina de poliéster en forma sólida. Preferiblemente, la resina de poliéster se seca en un ambiente deshumidificado durante 2 a 10 horas, más preferiblemente 4 a 8 horas y lo más preferiblemente aproximadamente 6 horas. El gas deshumidificado que pasa sobre los pellets y/o las virutas de poliéster tiene un punto de rocío menor que  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente menor que  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente menor que  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aún más preferiblemente menor que  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo más preferiblemente menos de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El gas deshumidificado que pasa sobre los granulos de poliéster tiene una temperatura en el rango de 220 a 400  $^{\circ}\text{F}$ , preferiblemente de 260 a 360  $^{\circ}\text{F}$ , más preferiblemente de 300 a 320  $^{\circ}\text{F}$ .

30

Los ejemplos de materiales de partida de resina de poliéster preferidos fabricados sin polimerización en estado sólido (menos de 0,03 dl/g de elevación de SSP) incluyen las resinas descritas en la patente U.S.2007/0128389 y la solicitud publicada U.S.2007/0248778, cada una de las cuales ha sido incorporada por referencia en su totalidad arriba.

35

En una realización, la resina de material de partida utilizada en el procedimiento de la invención es una resina que se prepara sin polimerización en estado sólido. Una resina preparada sin polimerización en estado sólido puede incluir una resina que se elabora hasta su viscosidad intrínseca final (por ejemplo, la viscosidad que se mide en los pellets o la forma comercialmente transportada) con menos de 0,03 dl/g de polimerización en estado sólido (por ejemplo, calentamiento de la resina en estado sólido a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para aumentar la IV en 0,03 dl/g o más). Por ejemplo, la resina de la invención se fabrica sin polimerización en estado sólido y tiene una IV conseguida sustancialmente polimerizando las unidades de monómero en la fase de fusión. Opcionalmente, la resina en forma sólida obtenida de este modo no se calienta posteriormente a una temperatura a la que se puede lograr una polimerización adicional o final.

40

45

En realizaciones preferidas, la resina de material de partida utilizada en el procedimiento de la invención puede tener un grado menor de polimerización que se logra al menos parcialmente calentando la resina en forma sólida después de que se haga por polimerización en fusión y se aisle en la fase sólida. Por ejemplo, en una realización, una resina utilizada en el procedimiento de la invención puede tener una IV de 0,70 y puede derivarse de una resina que tiene una IV de 0,65 lograda mediante la polimerización sin polimerización en estado sólido convencional. Sin embargo, el manejo o calentamiento posterior de la resina en forma sólida, ya sea a través de un calentamiento en estado sólido o por otros medios, como el secado a temperatura elevada, puede aumentar la viscosidad intrínseca en una cantidad de, por ejemplo, 0,03 dl/g. Por lo tanto, la resina, que tiene una IV final de 0,70, se produce formando primero una resina que tiene una IV de 0,67 sin polimerización en estado sólido convencional y luego aumenta la IV de la resina en una cantidad menor (por ejemplo, 0,03 dl/g) para preparar así una resina que tiene una IV final de 0,70. Preferiblemente, la IV de la resina usada en el proceso de la invención se incrementa en no más de 0,05, preferiblemente 0,04, más preferiblemente, 0,03 después de que la resina se aísla inicialmente de la polimerización en fusión.

50

55

60

El término sin polimerización en estado sólido, como se usa en este documento, incluye resinas que se fabrican mediante polimerización en estado fundido a una primera IV y luego se polimerizan más en estado sólido a una segunda IV que es menor que 0,03 dl/g más alta que la primera IV.

- 5 La IV de la resina de poliéster que se puede usar en el procedimiento de la invención puede estar dentro de un amplio rango. Por ejemplo, la IV de la resina de poliéster de partida puede ser de 0,6 a 1,0 dl/g, preferiblemente de 0,65 a 0,9, más preferiblemente de 0,7 a 0,85, aún más preferiblemente de 0,72 a 0,80, especialmente preferiblemente de aproximadamente 0,76.
- 10 El proceso de polimerización en estado sólido al que se somete posteriormente la resina del material de partida para lograr el producto final de la invención puede incluir múltiples pasos, como precalentamiento, polimerización en estado sólido y enfriamiento, y puede usar múltiples tipos de reactores de SSP por lotes, semicontinuos o continuos utilizados comercialmente. Dichos reactores SSP pueden ser agitados o no agitados, entre los que se incluyen un horno de vacío, un secador rotatorio al vacío, un reactor rotativo horizontal purgado con gas de co- o contraflujo, y un reactor
- 15 vertical de flujo descendente purgado con gas de co- o contraflujo. En cualquiera de estas otras realizaciones, los pasos convencionales de precristalización y cristalización no son necesarios, ya que la resina del material de partida ya se ha cristalizado poco después de la pelletización mediante un procedimiento de cristalización por calor latente directo. Por lo tanto, el perfil de temperatura del proceso SSP puede alcanzar más rápidamente la temperatura de reacción deseada en comparación con un proceso SSP convencional. Para lograr la IV ultraalta requerida para el
- 20 producto final, la temperatura de estado estable del proceso SSP debe estar en el rango de 190 a 230 °C, preferiblemente de 200 a 225 °C, más preferiblemente de 210 a 220 °C y lo más preferiblemente aproximadamente 215 °C dependiendo del nivel de comonomero en la resina del material de partida.

En una realización de la invención, el material de partida de resina de poliéster está en forma de un sólido (por ejemplo, una resina de poliéster en forma sólida). La resina de poliéster de forma sólida inicial puede estar en forma de virutas o pellets. La resina de poliéster en forma sólida puede contener una cantidad de poliéster molido o reciclado del 0 al 50 % en peso, basado en el peso total de la resina de poliéster, preferiblemente el material reciclado o molido está presente en una cantidad de no más del 25 % en peso, más preferiblemente no más del 10 % en peso, incluso más preferiblemente no más del 5 % en peso, en una realización más preferida, la resina de poliéster en forma sólida es

30 una resina virgen que no contiene material de poliéster reciclado o reciclado y se encuentra en el forma de partículas sólidas distintas (p. ej., pellets y/o virutas). Durante la fabricación con EBM de artículos tales como botellas, recipientes y similares, se fabrican muchos artículos y piezas individuales que no son de primera calidad o que de otro modo no son comercializables. Es deseable (si no se requiere) reutilizar (por ejemplo, reciclar) la resina en dichos artículos "fuera de grado". La resina a partir de la cual

35 se fabrican materiales fuera de grado se puede mezclar con resina de PET virgen para recuperar otros artículos.

En una realización, estos artículos se muelen, astillan o se reducen de otro modo en partes más pequeñas (por ejemplo, partículas) con el fin de preparar la resina para su reutilización. El material en forma de partículas obtenido de este modo se conoce comúnmente como "molido" o "reciclaje posindustrial" (PIR). El molido puede introducirse en

40 la corriente de resina virgen. La cantidad de molienda que puede estar presente en la resina utilizada para fabricar artículos tales como preformas para botellas y/o recipientes de moldeo por soplado puede variar en un amplio rango dependiendo de la disponibilidad de la resina, el propósito final del artículo formado y otros diversos factores. La molienda puede constituir del 0 al 100 % de la resina utilizada para formar un artículo procesado (por ejemplo, moldeado por inyección) tal como una preforma que se puede usar para moldear por soplado un recipiente. Por

45 ejemplo, el termoformado puede incluir moler en una cantidad de aproximadamente 40 al 100 %, EBM puede incluir aproximadamente 20 al 60 %, los contenedores personalizados pueden incluir moler de aproximadamente 0 al 20 %, y los contenedores de CSD/cerveza incluyen moler de aproximadamente 0 al 30 %, donde % es % en peso en base a la cantidad de molienda y el peso total de la resina. Pueden estar presentes cantidades de rectificado que varían de las cantidades anteriores, incluyendo cualquier rango o subrango de los rangos anteriores, incluyendo cualquier

50 incremento del 1, 2, 3, 5 y 10 %.

En una realización preferida de la invención, el artículo conformado extruido formado a partir de la resina de poliéster IV ultraalta es un parison fundido usado para fabricar un accesorio de mano. Típicamente, el parison contiene la resina de poliéster, pero en otras realizaciones, el parison puede incluir aditivos o puede ser una mezcla del poliéster con

55 una o más resinas. Preferiblemente, el parison se fabrica a partir de la resina de poliéster mediante extrusión por fusión. El parison puede ser de cualquier tamaño, incluido el rango de 50 o menos gramos a 200 o más gramos para cada parison.

La extrusión de la resina de poliéster para formar el parison EBM se puede llevar a cabo en diferentes condiciones. Preferiblemente, la extrusión se lleva a cabo con un aparato de EBM que es capaz de fundir completamente la resina

60 de poliéster y que tiene suficiente presión de inyección para extruir rápidamente la resina fundida a través de una matriz conformada en la forma de parison deseada. La porción extrusora de dicho aparato de moldeo puede contener una pluralidad de zonas de calentamiento. La temperatura de cada zona de calentamiento se controla en forma

- independiente. El número de zonas de calentamiento no está limitado, preferiblemente, el número de zonas de calentamiento es 4 o más, más preferiblemente 5 o más, más preferiblemente 6 o más, más preferiblemente 7 o más, más preferiblemente 8 o más, incluso más preferiblemente 9 o más, más preferiblemente 10 o más. Cada zona de calentamiento es capaz de calentar la resina de poliéster a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la resina de poliéster. La temperatura de cualquier zona puede variar, por ejemplo, de 400 a 600 °F, preferiblemente de 450 a 550 °F, más preferiblemente de 475 a 525 °F, lo más preferiblemente de aproximadamente 500 °F. Cualquiera de las temperaturas mencionadas anteriormente puede variar por cualquier incremento de, por ejemplo, 2, 4, 6, 8 o 10 °F, o cualquier múltiplo de los mismos.
- 5
- 10 La velocidad del tornillo de un aparato de EBM utilizado para llevar a cabo el moldeo puede variar según sea necesario para ajustar el tiempo de ciclo y otros factores del proceso de extrusión. Por ejemplo, la velocidad del tornillo puede ser de 5 a 100 rpm, preferiblemente de 10 a 80 rpm, más preferiblemente de 20 a 60 rpm, más preferiblemente de 30 a 50 rpm, más preferiblemente de aproximadamente 40 rpm. La velocidad del tornillo puede variar en cualquier incremento de 1, 2, 4, 6, 8 y 10 rpm dentro de cualquiera de los rangos mencionados anteriormente, o cualquier
- 15 múltiplo de los mismos.
- La presión de la cabeza del proceso de extrusión puede variar y oscilar entre 0 y 1800 psig, preferiblemente entre 300 y 1500 psi, más preferiblemente entre 800 y 1200 psi. El tiempo del ciclo es preferiblemente menos de 30 segundos, más preferiblemente menos de 20 segundos, y lo más preferiblemente menos de 10 segundos. El tiempo de ciclo es
- 20 el tiempo total desde la pinza abierta hasta la pinza abierta. El tiempo de ciclo se define generalmente por las siguientes funciones; molde cerrado, inyección de aire soplado, corte con cuchilla caliente, lanzadera de molde, enfriamiento de la pieza, molde abierto, expulsión de la pieza, retorno del molde, cierre del molde. Simultáneamente y dentro de la misma cantidad de tiempo, la resina se funde en un estado licuado, la resina se somete a un acondicionamiento (por ejemplo, extrusión), y la resina fundida (por ejemplo, polímero fundido) forma continuamente otro parison en
- 25 preparación para la transferencia al molde espacio. Un procedimiento incluye la alimentación de la resina en una extrusora para fundir y mezclar dentro de una extrusora calentada con un tornillo giratorio que comprime y acondiciona el polímero a medida que cambia de fase de sólido a líquido, la resina licuada se extruye continuamente en un parison hueco que posteriormente es capturado en un molde. Dado que estas acciones pueden coincidir de manera dependiente, se puede establecer una correlación entre el tiempo del ciclo y el tiempo que el polímero está en la fase
- 30 líquida. Esta correlación puede diferir de parison de botella a parison de botella y de molde a molde y de máquina a máquina.
- Durante el moldeo de la botella del parison fundido y caliente después de la captura en el molde, el parison se expande bajo presión mediante un gas para llenar las dimensiones externas del molde. Durante este proceso de soplado, la
- 35 resina de poliéster puede sufrir un estiramiento significativo. Típicamente, en EBM hay poco o ningún estiramiento axial ya que el parison extruido es más largo que la longitud del molde para asegurar la captura superior e inferior en el molde. La relación de estiramiento del aro del contenedor de EBM puede ser, por ejemplo, de 3 a 7 veces, preferiblemente de 3,5 a 6,5 veces, más preferiblemente de 4 a 6 veces, lo más preferiblemente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5,5 veces, incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 veces.
- 40
- La botella de parison puede soplarse en un molde de pared recta o en moldes con forma y/o texturados y de todos los tamaños puede usarse sin restricción. La forma de una botella de manillar es una botella de detergente de lavandería de dos litros o más. Otra forma es una botella de jugo de un galón.
- 45 El recipiente formado a partir del parison de poliéster está preferiblemente libre de turbidez. La temperatura del parison extruido se puede ajustar para que no se observe turbidez en el artículo de EBM. Una temperatura de parison que es demasiado baja durante la EBM puede dar como resultado una distribución de material inaceptable, mientras que una temperatura de parison demasiado alta puede generar una turbidez o una distribución de material inaceptable.
- 50 En otro aspecto de la invención, el material de partida de resina de poliéster obtenido sin polimerización en estado sólido se fabrica procesando directamente desde un dispositivo de acabado (por ejemplo, un evaporador de película fina o limpia), a través de un troquel y posteriormente se pelletiza con enfriamiento con agua y cristalización de calor latente.
- 55 En una realización, la resina de material de partida se extruye en forma de hebras que pueden cortarse a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea de la resina. Preferiblemente, las hebras se cortan a temperaturas de 50, 100, 150 o 200 °C o más por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina simultáneamente o después de que las hebras hayan pasado por un baño de agua. Las virutas se separan preferiblemente del agua lo más rápido posible. La temperatura en el exterior de los pellets puede ser más baja que la temperatura dentro de los pellets. Las
- 60 astillas y/o pellets pueden continuar cristalizando a través de su calor residual interno (por ejemplo, cristalización de calor latente). El polímero (por ejemplo, la resina) utilizado en la invención puede ser cristalizado por calor latente o alternativamente puede cristalizarse de modo convencional. Opcionalmente, se puede usar un vibrador de viruta o un

lecho fluidizado para evitar que las virutas se peguen entre sí durante el calentamiento y/o la cristalización.

Una forma de reducir la tendencia de las virutas a pegarse es impartir una cristalinidad más rápida o más robusta a las virutas y/o pellets formados durante el enfriamiento y/o corte. Este puede ser especialmente el caso si la resina  
5 contiene más de un tipo de polímero. Sin embargo, para la producción de recipientes preferidos que son transparentes, es importante minimizar la cristalinidad de la resina del material de partida de poliéster y durante el procesamiento de SSP para obtener el producto de IV ultraalta de la presente invención. Esto se hace preferiblemente incluyendo un comonomero en la resina del material de partida de poliéster que ayuda a retardar o reducir la velocidad y el grado de cristalización. Los comonomeros adecuados para este propósito incluyen, pero sin limitación, ácido isoftálico (IPA, o  
10 ésteres del mismo), dietilenglicol (DEG), ciclohexan di-metanol (CHDM). Estos comonomeros se usan individualmente en cantidades del 1 % o más, preferiblemente del 2 % o más, más preferiblemente del 3 % o más, lo más preferiblemente del 4 % o más o colectivamente en cantidades del 4 % o más, preferiblemente del 5 % o más, y más preferiblemente 6 % o más alto.

15 En una realización preferida de la invención, la composición de poliéster fundido se enfría parcialmente para solidificar la composición. La temperatura a la que se enfrían parcialmente las composiciones de poliéster se encuentra entre la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y el punto de fusión de las resinas de poliéster. La composición polimérica se mantiene luego a una temperatura de 170 ± 50 °C, preferiblemente ± 40 °C, y más preferiblemente ± 30 °C, especialmente preferiblemente ± 20 °C, para la cristalización de PET al separar las virutas calientes del agua tan  
20 rápidamente como sea posible. La separación de la composición de poliéster solidificado de, por ejemplo, un baño de agua, puede facilitarse con un secador centrífugo, una placa vibratoria y/o un cribador vibratorio, como los disponibles en Rieter, BKG and Gala Industries. El calor residual de las virutas se puede usar para la cristalización in situ (calor latente) sin un cristizador convencional. Preferiblemente, este aspecto de la invención se lleva a cabo sobre una resina de poliéster.

25 La resina del material de partida de poliéster puede fabricarse mediante una reacción en fase fundida llevada a cabo en una pluralidad de reactores conectados en serie, en paralelo o tanto en serie como en paralelo. La reacción del ácido dicarboxílico y los monómeros de diol se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier disolvente (por ejemplo, un componente diluyente que no forme una parte sustancial de las unidades de polímero reaccionadas en la  
30 composición de resina). Las unidades monoméricas se hacen reaccionar para formar un material que tiene una viscosidad intrínseca que puede variar preferiblemente en una realización de la invención de 0,2 a 0,5 IV antes del finalizador final. El material fundido así formado en el reactor de fase fundida se bombea o transfiere a un reactor de acabado. El reactor de acabado puede ser un reactor tal como un reactor de película fina o limpia que proporciona un contacto sustancial entre las áreas superficiales del reactor y da como resultado una alta mezcla del producto fundido  
35 reaccionado fundido. El proceso de acabado se puede llevar a cabo en uno o más reactores conectados en serie, en paralelo o tanto en serie como en paralelo. Además del reactor de película limpia, se pueden incluir uno o más reactores de película descendente o de tubería. El producto de resina obtenido del último reactor de acabado puede tener una viscosidad intrínseca de 0,65 a 0,9, preferiblemente de 0,7 a 0,85, más preferiblemente de 0,72 a 0,80, y de manera especialmente preferible de aproximadamente 0,76.

40 El producto de resina fundida obtenido del reactor de acabado se somete luego preferiblemente a una filtración de polímero en la forma fundida. La filtración de polímeros se puede llevar a cabo en uno o más pasos.

Para la resina de material de partida de poliéster, la polimerización de las unidades de monómero se lleva a cabo  
45 preferiblemente para proporcionar una viscosidad intrínseca objetivo de 0,65 a 0,9, más preferiblemente de 0,7 a 0,85, incluso más preferiblemente de 0,72 a 0,80, especialmente de preferencia aproximadamente 0,76.

En una realización adicional de la invención, las composiciones poliméricas de la invención contienen uno o más aditivos tales como cargas. Las cargas pueden incluir materiales tales como arcillas, nanomateriales y/u otros  
50 materiales poliméricos, por ejemplo, nylon.

Las composiciones de poliéster de la invención contienen preferiblemente una resina de PET que contiene unidades monoméricas de IPA copolimerizadas. La invención abarca al menos una resina de PET de bajo IPA y alto IPA. Por ejemplo, una composición de bajo IPA (i) que contiene una resina PET que tiene una cantidad de unidades  
55 monoméricas de IPA de hasta el 6 % en moles. En una realización preferida, la resina de PET de bajo IPA contiene 4-5 % en moles de unidades monoméricas de IPA. La resina de PET de bajo IPA contiene del 2 al 4 % en moles de unidades de monómero de IPA polimerizadas en base al número total de moles de unidades de monómero de ácido dicarboxílico. En lo sucesivo, la resina PET que contiene una cantidad baja de unidades monoméricas de IPA se denomina resina PET de bajo IPA.

60 Otra resina de PET es una resina de PET de alto IPA, por ejemplo (ii) resina de PET de alto IPA donde las unidades monoméricas de IPA están presentes en una cantidad del 6-30 % en moles, preferiblemente del 8-25 %, y más

preferiblemente del 10 -20 % en moles basado en el número total de moles de ácidos dicarboxílicos en el polímero de PET. Otros rangos incluyen 10-28 %, 12-30 %, y todos los rangos y subrangos aparecen entre y 14 %, 16 %, 18 %, 20 %, 22 %, 24 % y 26 % y/o el por encima de los rangos indicados.

- 5 Por lo tanto, en realizaciones preferidas, las composiciones de poliéster de la invención pueden incluir una resina de matriz de PET tal como la resina de bajo IPA o la resina de alto IPA descrita anteriormente junto con uno o más aditivos tales como una carga inorgánica o una resina de barrera conjunta. Preferiblemente, una composición que comprende la resina de bajo IPA contiene del 2 al 8 % en peso de una resina de barrera conjunta, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición. Más preferiblemente, la resina de barrera conjunta está presente en la resina de
- 10 matriz de PET de bajo IPA en una cantidad del 2 al 6 % en peso, e incluso más preferiblemente la resina de barrera conjunta está presente en una cantidad del 4 al 5 % por peso.

- En otra realización preferida, la resina de material de partida de la invención contiene la resina de alto IPA como una matriz y una resina de barrera conjunta. La resina de barrera conjunta está presente preferiblemente en la matriz de
- 15 la resina PET con alto IPA en una cantidad de hasta el 5 % en peso, preferiblemente menos del 3 % en peso, más preferiblemente hasta el 1 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición.

### EJEMPLOS

- 20 En una comparación del comportamiento SSP de las resinas de PET convencionales y las resinas de PET de IV ultraalta de la presente invención, se realizaron los siguientes experimentos con los datos experimentales registrados en la TABLA 1.

#### Experimento 1

- 25 Cuatro lotes (números de lote 1, 2, 3 y 6) de 300 lb cada uno fue sólido a una IV de 1,0 en un secador rotativo de vacío que giraba a 2,5 rpm y bajo vacío de 110 Torr. El tiempo del lote comenzó cuando la temperatura del pellet había alcanzado 210 °C para los lotes 2 y 3 y 217 °C para los lotes 1 y 6. Se tomaron muestras al inicio del lote y periódicamente a través del lote para determinar la tasa de elevación del SSP y el momento en que el lote alcanzaría
- 30 la IV final de 1,0. Estas muestras se midieron para determinar la viscosidad intrínseca utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4603-03. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 4. El lote 1 es MT 3 % de IPA, el lote 2 es MT 6 % de IPA, el lote 3 es WMT 6 % de IPA y el lote 6 es 3001.

#### Experimento 2

- 35 Tres lotes de MT 6 % de IPA (lotes n.º 2, 4 y 5) se declararon sólidos en un secador rotativo al vacío que giraba a 2,5 rpm y bajo un vacío de 110 Torr. El tiempo del lote comenzó cuando la temperatura del sedimento había alcanzado el punto de ajuste de 210 °C. El lote 2 era de 300 libras y fue elevado a 1,0 IV. El lote 4 era de 500 libras y fue elevado a 1,0 IV. El lote 5 era de 500 libras y fue elevado a 1,3 IV. Se tomaron muestras al inicio del lote y periódicamente a
- 40 través del lote para determinar la tasa de elevación del SSP y el momento en que el lote alcanzaría la IV final de estas muestras se midieron para determinar la viscosidad intrínseca utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4603-03. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 5.

#### Experimento 3

- 45 Cuatro lotes (números de lote 10, 11, 12 y 13) de 500 libras cada uno de los sólidos se indicó en un secador rotatorio al vacío que giraba a 2,5 rpm y bajo vacío de 100 Torr durante 48 horas. El tiempo del lote comenzó cuando la temperatura del pellet alcanzó el punto de ajuste de 210 °C. Se tomaron muestras al inicio del lote y cada ocho horas hasta que se completó el lote a las 48 horas. Estas muestras se midieron para determinar la viscosidad intrínseca
- 50 utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4603-03. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 6.

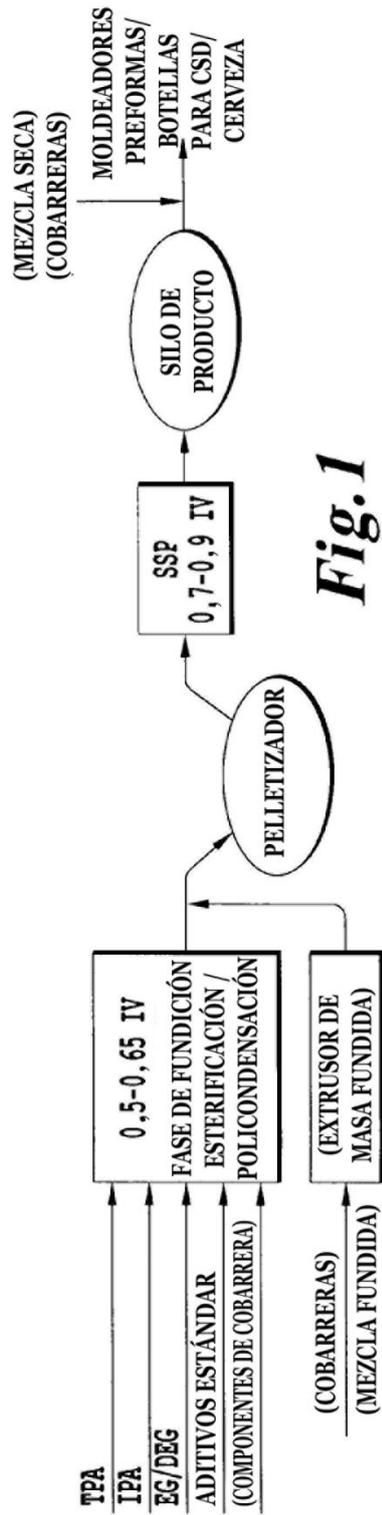
TABLA 1

N.º de lote	Resina	Tamaño de lote (lbs)	IV inicial	IV final	Temperatura del reactor (°C)	Tiempo de lote (hrs)	Tasa de elevación promedio (dl/hr)	Resultados finales de lote					COOH	IPA	DEG	L*	a*	b*
								DSC			% crys							
								Tm 1	Tm 2	Tg								
1	MT 3 % de IPA	300	0,80	1,04	217	8,5	0,028	236,2	234,7	81,2	49,1	20	2,8	1,5	80,5	-2,1	-0,9	
2	MT 6 % de IPA	300	0,85	1,02	210	8	0,022	229,9	228,3	80,0	44,9	14	5,6	1,6	80,1	-2,4	-1,1	
3	WMT 6 % de IPA	300	0,76	0,99	210	11	0,021	230,3	227,3	79,8	47,6	10	6,3	1,5	81,3	-2,1	-1,7	
4	MT 6 % de IPA	500	0,85	1,28	210	24	0,018	234,7	225,1	79,6	47,6	6	5,6	1,6	81,1	-2,7	0,4	
5	MT 6 % de IPA	500	0,85	1,00	210	7,5	0,020	229,0	228,5	79,9	46,0	7	5,6	1,6	80,1	-2,6	-1,0	
6	3001	300	0,56	1,02	217	24	0,019	241,1	237,4	81,3	54,9	15	2,8	1,5	79,2	-2,8	-2,2	
7	3001	300	0,56	0,85	217	12	0,025	236,9	240,6	81,1	24	18	2,7	1,5	78,5	-2,4	-3,6	
8	P45A	500	0,72	1,30	210	40	0,014	238,7	228,0	79,8	54,1	8	4,6	1,5	82,5	-2,4	1,6	
9	MT 3 % de IPA	500	0,80	1,31	210	35	0,014	238,2	234,0	80,7	53,6	15	2,7	1,5	81,8	-2,5	1,3	
10	3001 48hrs	500	0,56	1,10	210	48	0,011	242,7	235,2	81,8	59,4	10	2,7	1,5	79,0	-3,2	-1,2	
11	P45A 48hrs	500	0,73	1,36	210	48	0,013	241,4	227,6	81,1	55,5	7	4,8	1,6	83,3	-2,6	2,7	
12	SSP 3 % (B95A) 48hrs	500	0,85	1,17	210	48	0,007	247,6	234,5	81,5	62,0	4	2,7	1,6	82,2	-3,5	1,4	
13	MT 3 % de IPA 48hrs	500	0,79	1,39	210	48	0,012	240,9	231,0	82,4	55,7	12	2,8	1,5	81,6	-3,2	3,4	

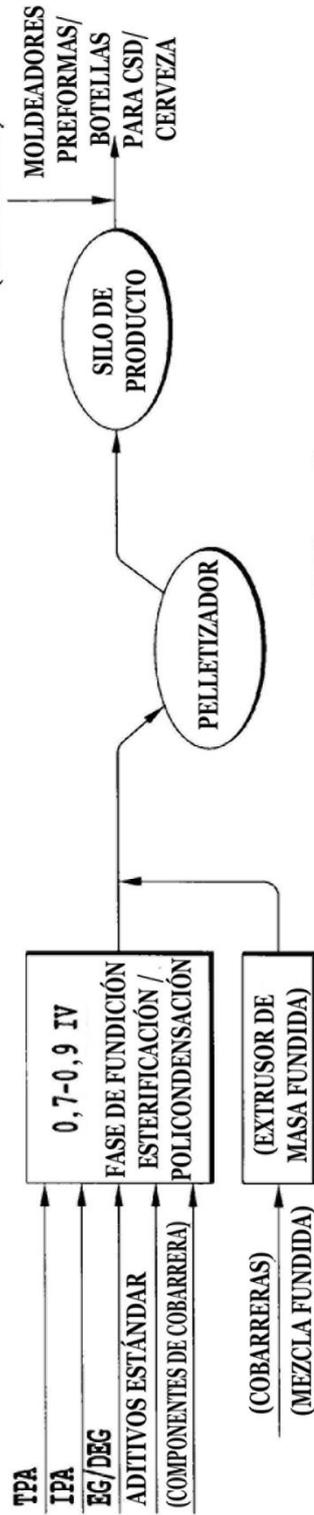
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una resina de poliéster de viscosidad intrínseca (IV) ultraalta que tiene una IV final (IV<sub>f</sub>) de al menos 0,9 dl/g, que comprende:
- 5 la polimerización en estado sólido de un material de partida de poliéster que tiene una IV inicial (IV<sub>st</sub>) que cumple la siguiente relación:
- 0,65 dl/g < IV<sub>st</sub> < 0,9 dl/g;**
- 10 donde el material de partida de poliéster es un polímero de poli(tereftalato de etileno), que opcionalmente contiene uno o más comonómeros en cantidades de hasta el 30 % en moles, donde el material de partida de poliéster se ha preparado mediante polimerización por fusión hasta la IV<sub>st</sub> con no más de 0,05 dl/g de elevación de IV debido a la polimerización en estado sólido, y donde el material de partida de poliéster está en forma sólida como una partícula de resina que ha sido sometida a cristalización de calor latente tras la formación de la partícula de resina, y que tiene una variación de IV de no más de 0,05 dl/g en cualquier dimensión de la partícula de resina;
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la IV<sub>f</sub> del poliéster de IV ultraalta es mayor que 1,0 dl/g, o:  
donde la IV<sub>f</sub> del poliéster de IV ultraalta es mayor que 1,1 dl/g; o:  
donde la IV<sub>f</sub> del poliéster de IV ultraalta es mayor que 1,2 dl/g, o:  
donde la IV<sub>f</sub> del poliéster de IV ultraalta es mayor que 1,3 dl/g; o:
- 20 donde la IV<sub>st</sub> del material de partida de poliéster es de 0,70 a 0,85 dl/g, preferiblemente donde la IV<sub>st</sub> del material de partida de poliéster es de 0,72 a 0,82 dl/g.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la partícula de resina del material de partida de poliéster tiene una variación de IV de no más de 0,03 dl/g en cualquier dimensión de la partícula de resina.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la polimerización en estado sólido se lleva a cabo a una temperatura de 190-230 °C; o:  
donde la polimerización en estado sólido se lleva a cabo a una temperatura de 200-225 °C, o:  
donde la polimerización en estado sólido se lleva a cabo a una temperatura de 210-220 °C, preferiblemente donde la polimerización en estado sólido se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 215 °C.
- 30 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el uno o más comonómeros se seleccionan de entre el grupo que consiste en dietilenglicol (DEG), ciclohexan dimetanol (CHDM), 1,3-propanodiol, ácido isoftálico (IPA).
- 35 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, donde el uno o más comonómeros son DEG e IPA.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde el IPA está presente en una cantidad del 2-6 % en moles, o: donde el IPA está presente en una cantidad del 8-25 % en moles.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde el DEG está presente en una cantidad del 2 % en moles o menos.
9. Una resina de poliéster de IV ultraalta preparada según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.
- 45 10. Un artículo moldeado preparado a partir de la resina de poliéster de IV ultraalta de acuerdo con la reivindicación 9.
- 50 11. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, donde el artículo moldeado se prepara por moldeo por extrusión y soplado.
12. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, donde el artículo moldeado se prepara por termomoldeo.
- 55 13. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, donde el artículo moldeado no contiene bisfenol A.
14. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, donde el artículo moldeado se selecciona de entre el grupo que consiste en botellas, bandejas, copas, vasos, otros recipientes y artículos huecos extruidos.
- 60

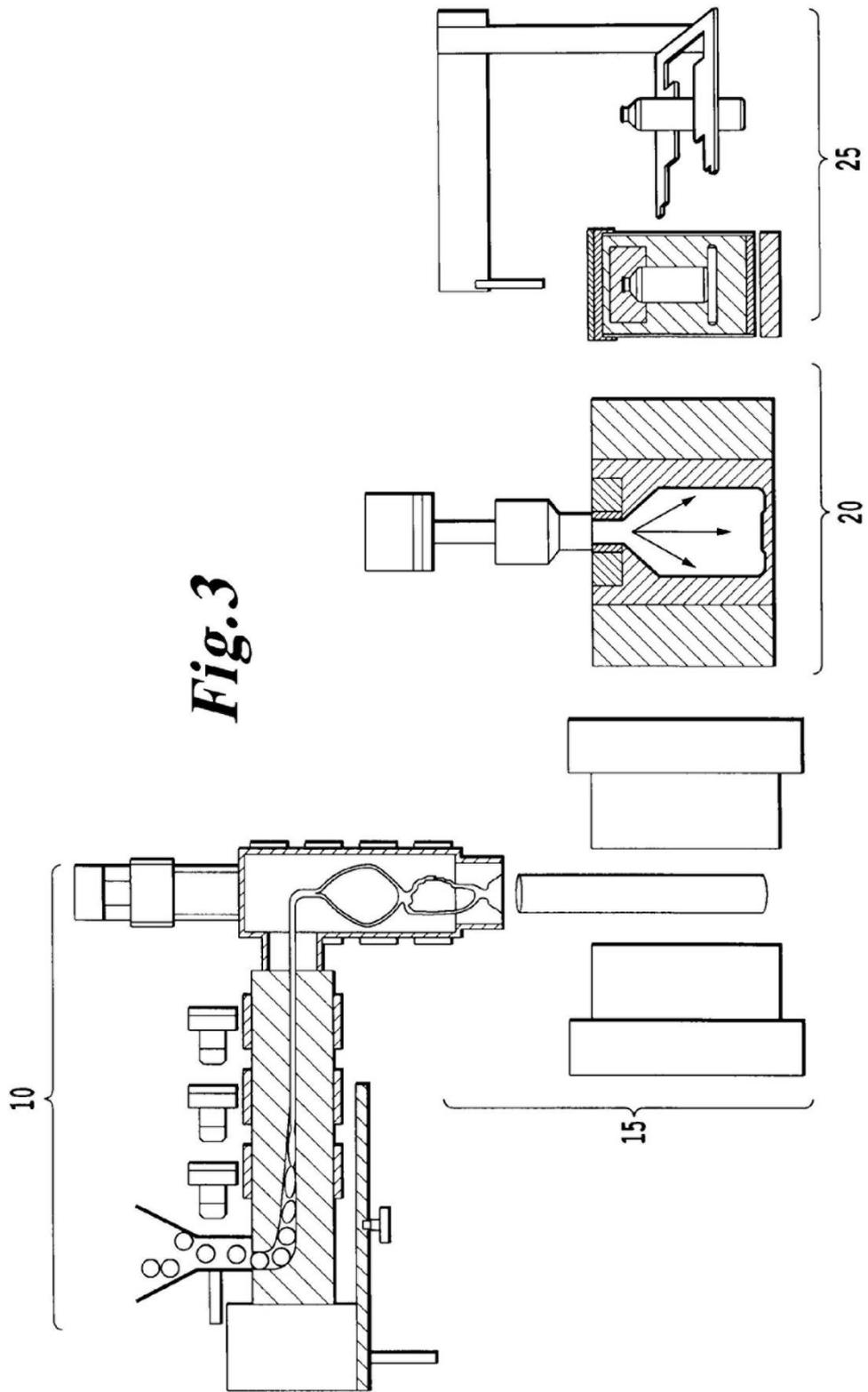
15. Un parísón preparado a partir de la resina de poliéster de IV ultraalta de acuerdo con la reivindicación 9, donde el parísón es adecuado para su uso en un proceso de moldeo seleccionado de entre el grupo que consiste en moldeo por soplado, extrusión de tubos, extrusión de perfiles y moldeo por soplado por extrusión.



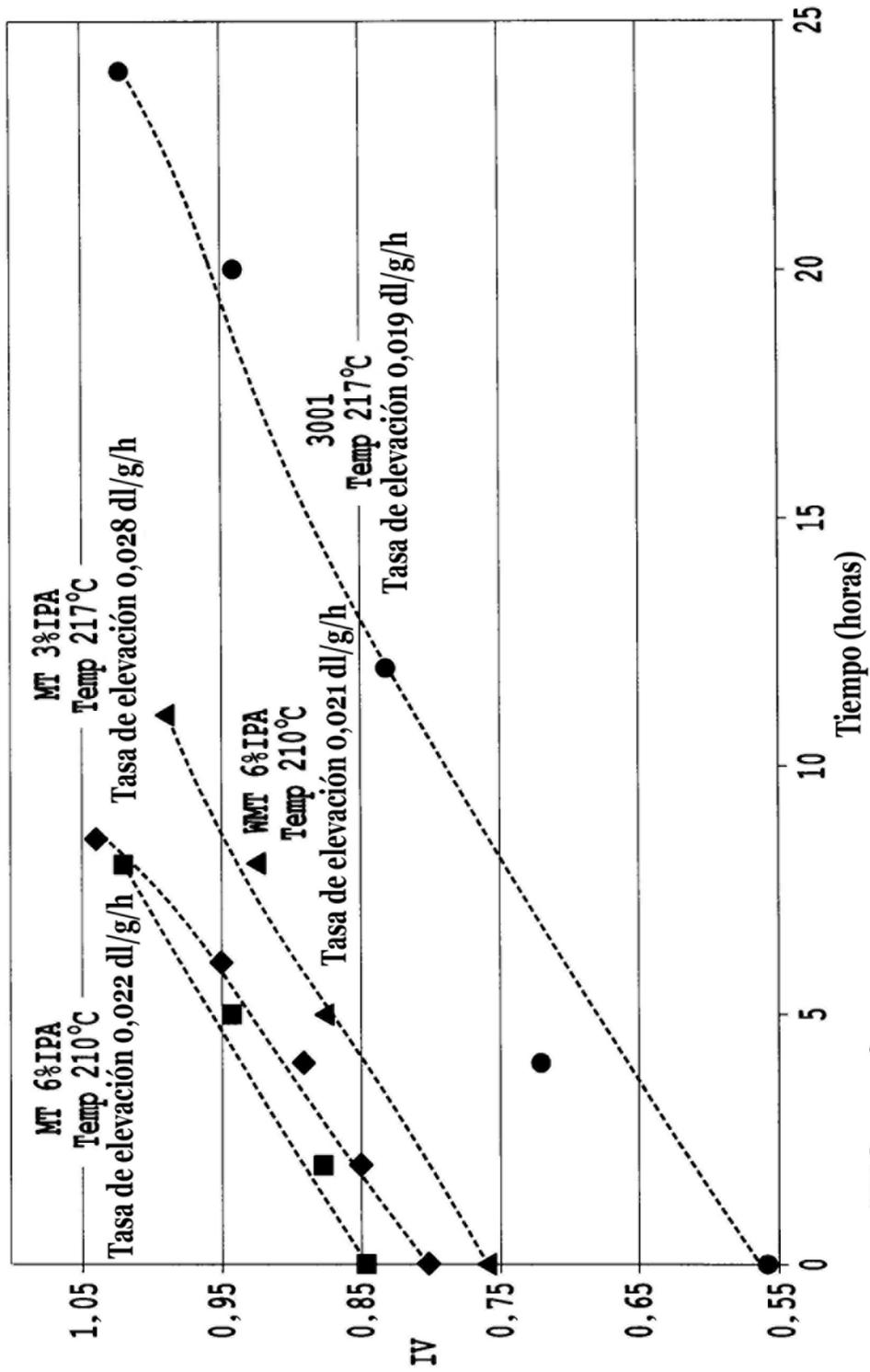
**Fig. 1**



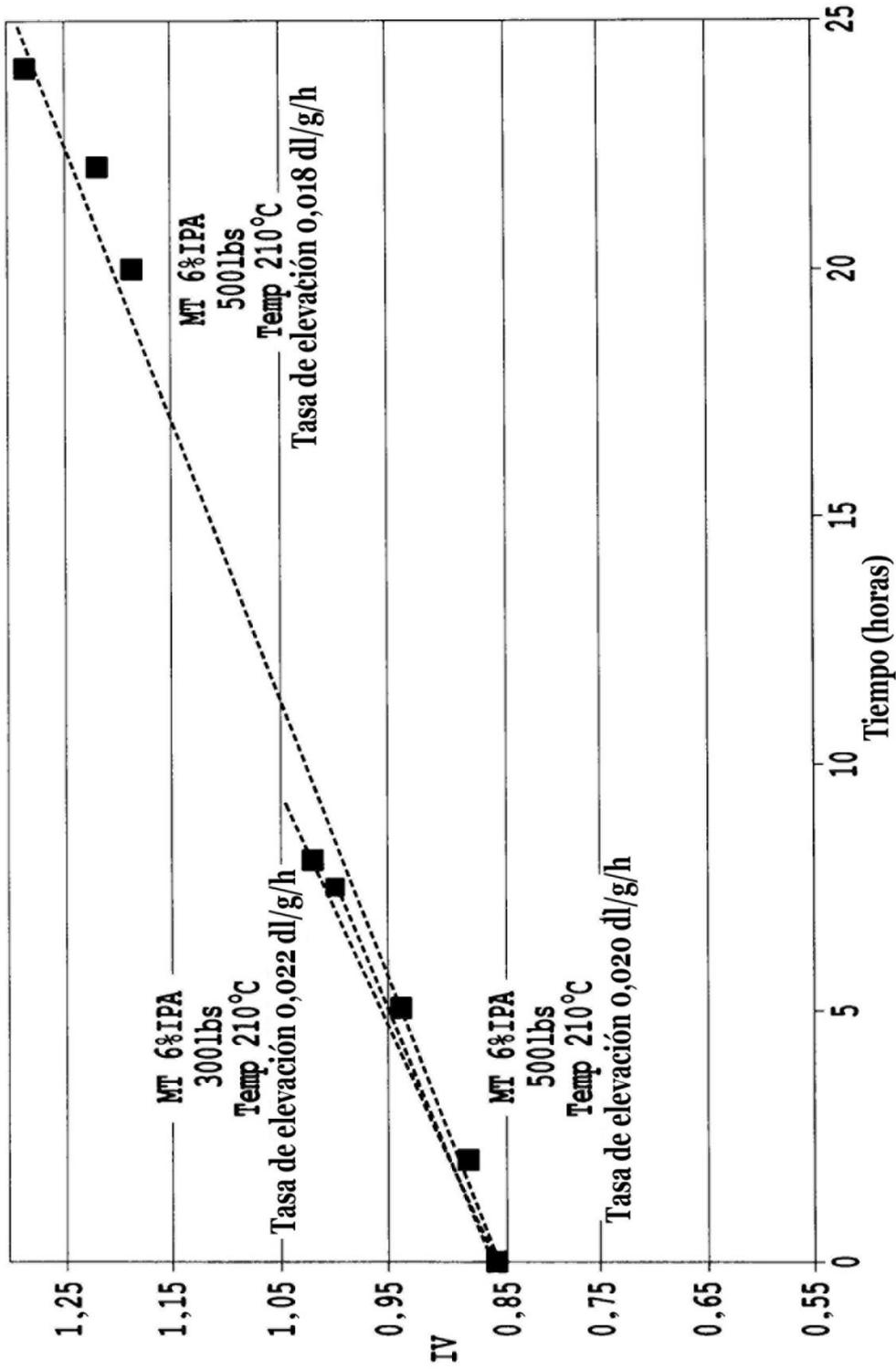
**Fig. 2**



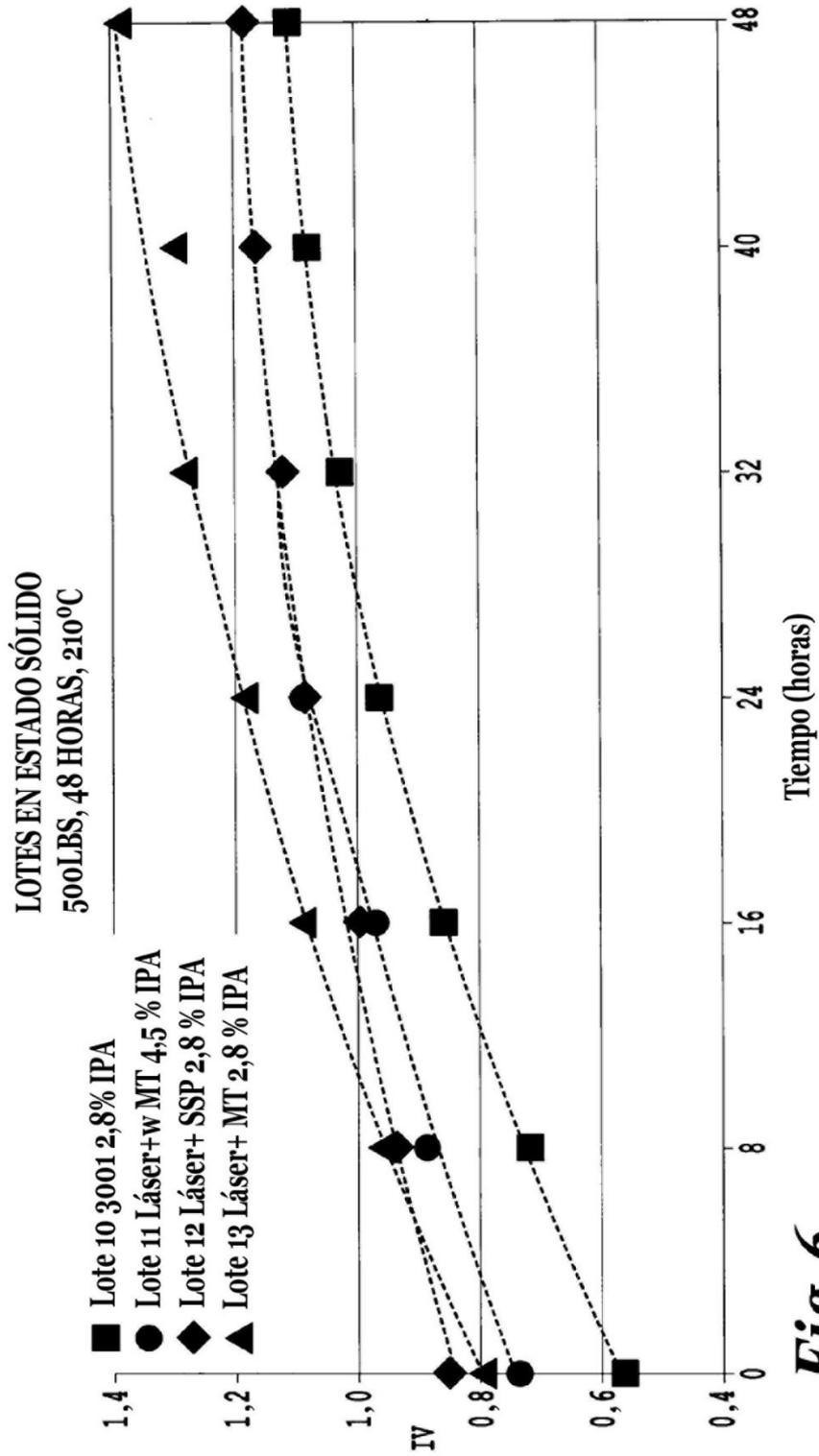
**Fig. 3**



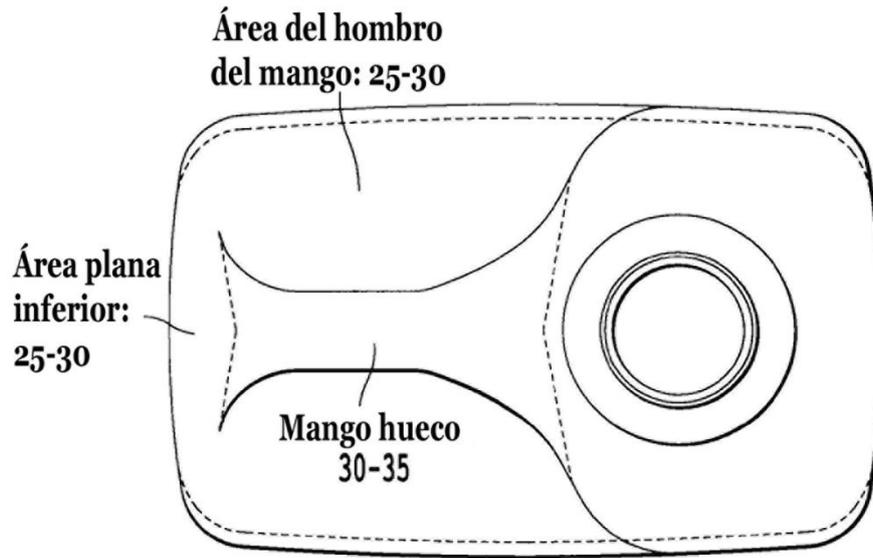
**Fig.4**



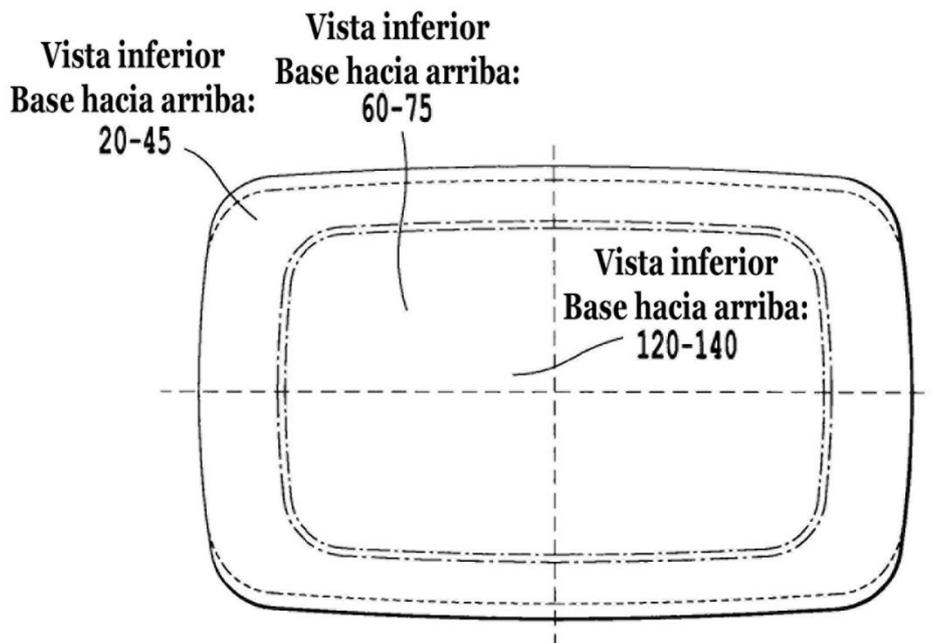
**Fig.5**



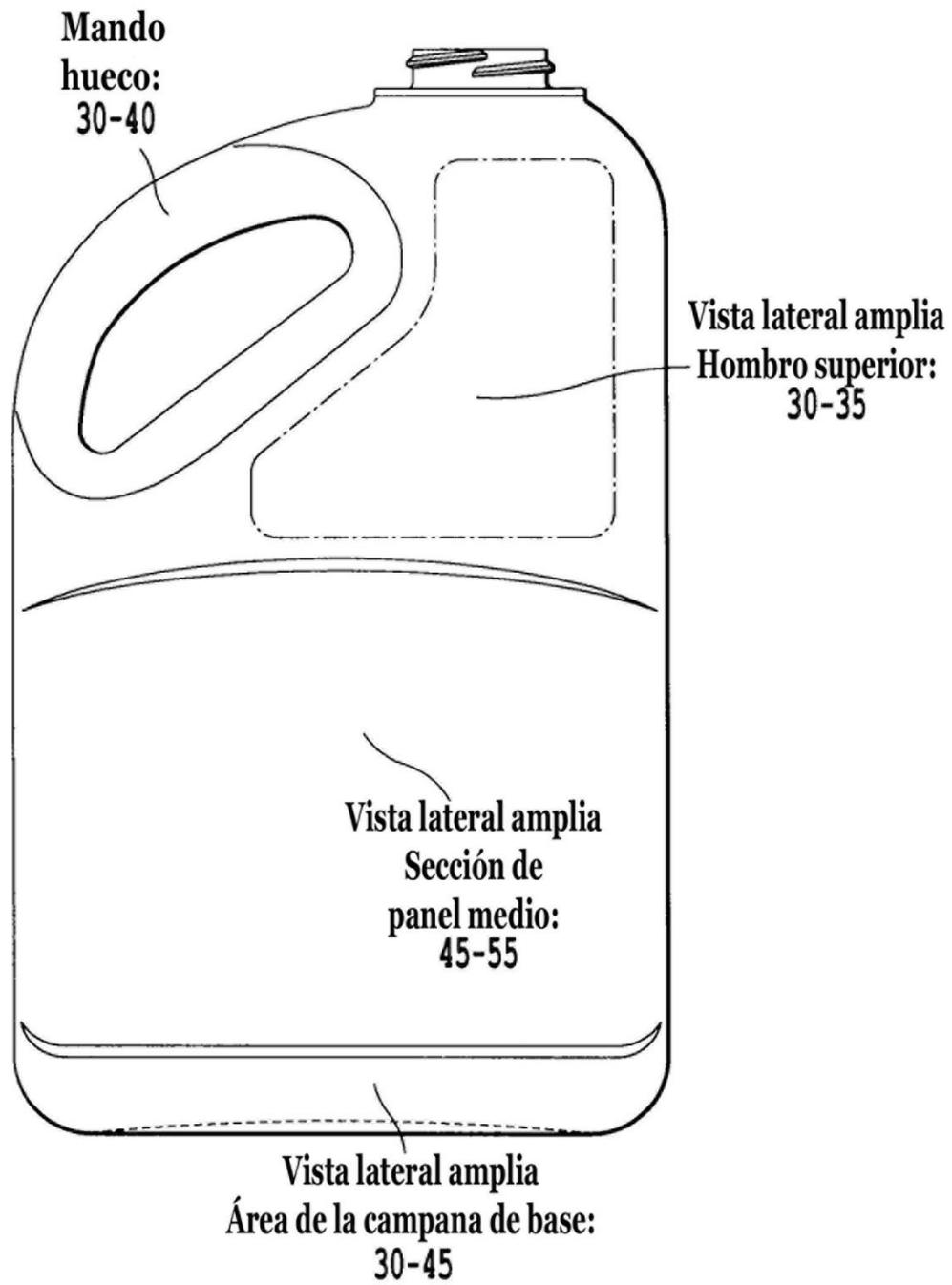
**Fig.6**



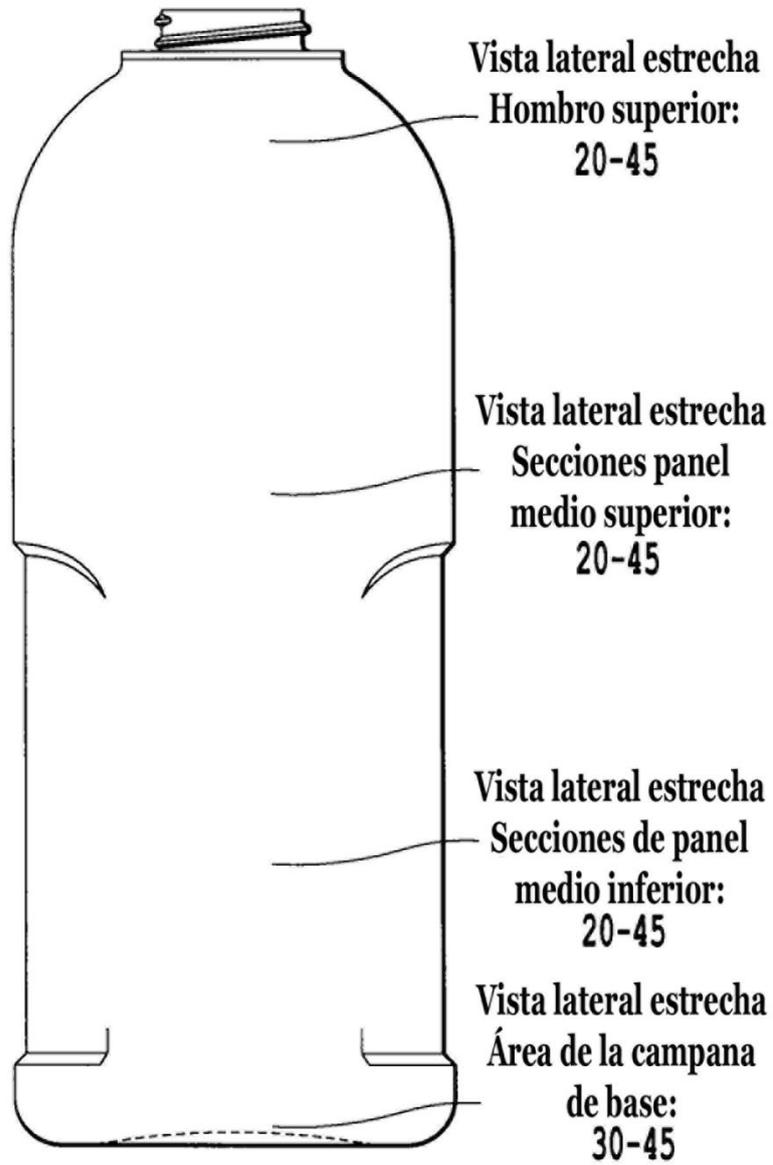
**Fig. 7**



**Fig. 10**



***Fig. 8***



***Fig. 9***