

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 245**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2009 PCT/US2009/040969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2009 WO09129469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2009 E 09732449 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2268737**

54 Título: **Composiciones de poliéster y procedimiento para preparar artículos por moldeo por extrusión y soplado**

30 Prioridad:

18.04.2008 US 46389 P

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

28.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SEQUEIRA, CLARENCE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 718 245 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

Composiciones de poliéster y procedimiento para preparar artículos por moldeo por extrusión y soplado

5 ANTECEDENTES

Las resinas poliméricas, tales como el tereftalato de polietileno (PET), se usan ampliamente en la industria del embalaje. El PET es una resina de poliéster termoplástica lineal. Las innumerables ventajas del PET incluyen dureza, claridad, buenas propiedades de barrera, peso ligero, flexibilidad de diseño, resistencia química y buen rendimiento en almacenamiento. Además, el PET es respetuoso con el medio ambiente, ya que a menudo se puede reciclar. Estas características del PET lo convierten en un material popular en la fabricación de envases, por ejemplo, botellas de bebidas.

Hay una variedad de metodologías de producción para producir envases de PET. Por ejemplo, el moldeo por inyección y soplado de expansión (ISBM) se usa comúnmente para hacer botellas de PET. De las diversas metodologías, los envases de PET de una sola pieza que tienen un asidor integrado (mango) se forman comúnmente usando moldeo por extrusión y soplado (EBM). El procedimiento de EBM incluye la extrusión de una resina polimérica en un estado ablandado a través de un troquel anular para formar un tubo o parísón hueco fundido. El parísón fundido se coloca en un molde de soplado hueco que tiene una cavidad correspondiente a la forma deseada del envase que se está formando. Se inyecta aire para inflar el parísón contra las paredes interiores del molde de soplado. Al entrar en contacto con las paredes, el parísón se enfría rápidamente y asume la forma del molde.

Los poliésteres se clasifican típicamente por la viscosidad inherente (I.V.) como una medida del peso molecular. Para formar botellas de bebidas, se usa típicamente PET de "calidad de botella" que tiene un I.V. de aproximadamente 0,72-0,84 dl/g. El PET de calidad de botella tiene cadenas poliméricas lineales y, por su diseño, tiene una viscosidad en estado fundido que es lo suficientemente baja para permitir una etapa más rápida de moldeo por inyección y soplado de expansión con la mínima resistencia al flujo. Los PET de calidad de botella, en general, no se pueden usar en la producción de envases más grandes con mango que usan EBM debido a su baja resistencia en estado fundido. La resistencia en estado fundido se cuantifica midiendo la viscosidad en estado fundido a velocidades de corte muy bajas (aproximándose a una velocidad de corte cero). La baja resistencia al en estado fundido dificulta la capacidad de formar un parísón adecuado. Si un parísón en estado fundido tiene una resistencia en estado fundido insuficiente, durante el procedimiento de EBM, como el parísón desciende por su propio peso, el parísón adquiere una forma de reloj de arena o puede hundirse por completo, dando como resultado de este modo la incapacidad de producir un envase. A medida que aumenta la resistencia en estado fundido, la distribución del material en las paredes del envase resultante mejora, y el procedimiento se vuelve más controlable y repetible.

Para hacer que el PET sea adecuado para EBM, se podría usar un PET de alto peso molecular que tenga un I.V. de 1,0 dl/g o más, medido por viscosidad en solución. Para resinas de PET, se usa la I.V. como medida del peso molecular. El peso molecular promedio de una resina refleja la longitud promedio de las cadenas poliméricas presentes en la misma. En general, la resistencia en estado fundido aumenta con la longitud de la cadena y, de este modo, también aumenta con el peso molecular. Sin embargo, los polímeros con I.V. más altas, en general, requieren temperaturas de procesamiento más altas. Las temperaturas más altas pueden hacer que la resina se degrade térmicamente, dando como resultado una mayor amarillez en los envases producidos. Además, el margen de procesamiento para un PET de alta I.V. en un procedimiento de EBM se reduce, lo que dificulta la ejecución de una operación de moldeo por extrusión y soplado estable durante un periodo prolongado. Además, longitudes de cadena más largas son más susceptibles al corte y la degradación térmica. Las resinas de mayor I.V. también tienden a ser más caras que la resina de PET de calidad de botella que se usa comúnmente para producir envases, lo que aumenta el coste de fabricación.

Una solución alternativa para lograr una resistencia en estado fundido deseable es usar copolímeros de PET ramificados. Un ejemplo es el Eastar Copolyester EB062, fabricado y comercializado por Eastman Chemical Company. El EB062 es un copolímero de PET ligeramente ramificado que tiene una I.V. de 0,75 dl/g. La ramificación aumenta eficazmente la resistencia en estado fundido de la resina. El copolímero EB062 también suprime la cristalización, lo que permite que los envases se produzcan con alta claridad, al tiempo que permite que la resina se procese a temperaturas más bajas. Temperaturas de procesamiento más bajas dan como resultado una viscosidad en estado fundido más alta que, a su vez, sirve para mejorar la estabilidad del procedimiento en el moldeo por extrusión y soplado.

Aunque estas características sirven para producir un envase con una buena estética y atractivo para el consumidor, presentan dificultades en términos de capacidad de reciclado del PET. Niveles altos de dichos copolímeros suprimen la velocidad y el grado de cristalización a un nivel tal que da como resultado una resina de cristalización lenta. Las resinas amorfas o dichas resinas de cristalización lenta, cuando se añaden a la corriente de reciclaje de PET, tienden a causar problemas de adherencia, aglomeración y acoplamiento durante el procedimiento de secado. Esta característica es un impedimento importante para el reciclaje de PET y, como resultado, hace que dichas resinas de

- PET sean inadecuadas para su reutilización en el procedimiento de reciclaje de PET. Cuando se combinan PET de calidad de botella y PET amorfo y/o de cristalización lenta, el rendimiento de la combinación fundida de las resinas puede mostrar una velocidad y un grado de cristalización reducidos, una temperatura de fusión insuficiente y propiedades físicas insuficientes tales como dureza, propiedades de tracción y flexión. La gravedad de estos efectos indeseables típicamente guarda una relación directa con el porcentaje de contenido de PET amorfo o de cristalización lenta en dicho PET reciclado procesado en estado fundido. Como resultado, los copolímeros de PET, tales como EB062, en general, no son reciclables cuando la concentración en la corriente de reciclaje de PET supera el 5 % en peso combinada con escamas de envases de PET triturados.
- El documento EP 1 736 509 A1 se refiere a un modificador particularmente adecuado para modificar una resina de poliéster, mejorando de este modo la capacidad de moldeo en moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo de perfil, moldeo por extrusión de troquel en forma de T, moldeo por soplado directo y moldeo de procesamiento programado, y mejora la propiedad física mecánica, mientras se mantiene la transparencia. El documento EP 1 736 509 A1 divulga que el modificador inhibe la reducción de la propiedad física debido a la reducción del peso molecular de una resina de poliéster al reciclarla. El modificador de una resina de poliéster comprende una resina de poliéster amorfa y un compuesto reactivo que contiene dos o más grupos glicidilo y/o grupos isocianato por molécula, y que tiene un peso molecular promedio en peso de no menos de 200 y no más de 500 mil. El modificador se puede aplicar en una resina de poliéster amorfa o en una resina de poliéster cristalina.
- Sigue habiendo una necesidad de composiciones de poliéster que sean adecuadas para moldeo por extrusión y soplado y que sean reciclables en corrientes de reciclaje de PET.

SUMARIO

- Las composiciones de poliéster descritas en el presente documento tienen propiedades que son particularmente adecuadas para el moldeo por extrusión y soplado (EBM). Estas propiedades se refieren principalmente a la velocidad de cristalización y la resistencia en estado fundido o la viscosidad en estado fundido. Los artículos preparados a partir de las composiciones de poliéster muestran buena claridad, estética y otras propiedades físicas. Las composiciones de poliéster también muestran una amplia distribución de pesos moleculares (MWD), lo que da como resultado una mejor capacidad de procesamiento y resistencia en estado fundido. La velocidad de cristalización permite buenas características de secado, al tiempo que también permite el uso de granceado. Además, las composiciones muestran una capacidad de reciclado mejorada, de modo que los artículos preparados a partir de las composiciones pueden añadirse a las corrientes de reciclaje de PET existentes.
- En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de poliéster para moldeo por extrusión y soplado, que comprende un primer copolímero de poliéster que no muestra un tiempo máximo de cristalización de menos de aproximadamente 45 minutos, un segundo poliéster que tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos, y de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 5 % en peso de un prolongador de cadena seleccionado del grupo que consiste en anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, ácido trimelítico, derivados haloformílicos de los mismos y combinaciones de los mismos, en la que el primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster tienen una proporción ponderal de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, en la que el tiempo máximo de cristalización se define como los máximos correspondientes a la exoterma que acompaña a la cristalización, que se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) al trazar el flujo de calor normalizado (W/g) frente al tiempo (min) para un polímero amorfo inactivado, mantenido isotérmicamente a 170 °C en atmósfera de nitrógeno. El primer componente de copolímero de poliéster, el segundo componente de poliéster y el prolongador de cadena se combinan para formar un material de suministro adecuado para el moldeo por extrusión y soplado (EBM). Opcionalmente, se añade un agente de ramificación al material de suministro. El primer copolímero de poliéster, el segundo componente de poliéster, el prolongador de cadena y el agente de ramificación, si se usan, se pueden combinar simultánea o secuencialmente. Los componentes se combinan de manera que proporcionan suficiente resistencia en estado fundido, deseable para que el procesamiento por EBM forme un envase terminado que posea una claridad deseable y capacidad de reciclado de PET.
- En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de moldeo por extrusión y soplado de un artículo, que comprende combinar un primer componente de copolímero de poliéster seco, un segundo componente de poliéster seco y de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 5 % en peso de un prolongador de cadena seleccionado del grupo que consiste en anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, ácido trimelítico o derivados haloformílicos de los mismos, para formar un material de suministro adecuado para moldeo por extrusión y soplado; en el que el primer copolímero de poliéster no muestra un tiempo máximo de cristalización de menos de aproximadamente 45 minutos y el segundo poliéster tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos, en el que el primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster tienen una proporción ponderal de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10; en el que el tiempo máximo de cristalización se define como los máximos correspondientes a la exoterma que acompaña a la cristalización, que se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) al trazar el flujo de calor normalizado (W/g) frente al tiempo (min) para un polímero amorfo inactivo mantenido isotérmicamente a 170 °C en atmósfera de nitrógeno; y suministrar el material de suministro a una máquina de moldeo por extrusión y soplado para formar un artículo extruido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1A-B ilustran esquemáticamente estructuras de composiciones de poliéster;

5 La figura 2 muestra un ejemplo de un diagrama de flujo del procedimiento para el moldeo por extrusión y soplado;

La figura 3A muestra un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la recuperación y reintroducción del material de granceado; la figura 3B muestra un ejemplo de una operación de cristalización y secado;

10 La figura 4 muestra un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra el reciclaje de PET de artículos moldeados por extrusión y soplado;

15 La figura 5 muestra las exotermas de cristalización de muestras durante 120 minutos de exposición a 170 °C en una DSC, con el flujo de calor endotérmico normalizado (W/g) trazado en el eje de ordenadas y el tiempo (s) en el eje de abscisas;

20 La figura 6 muestra las transiciones térmicas para los materiales granulados cuando se recalientan a 10 °C por minuto en una DSC después de 120 minutos de exposición a 170 °C, con el flujo de calor endotérmico normalizado (W/g) trazado en el eje de ordenadas y la temperatura (°C) en el eje de abscisas;

La figura 7 muestra las transiciones térmicas registradas para el calentamiento inicial del granceado de botella calentado de 40 °C a 10 °C por minuto en una DSC, con el flujo de calor endotérmico normalizado (W/g) trazado en el eje de ordenadas el tiempo (s) en el eje de abscisas;

25 La figura 8 muestra las exotermas de cristalización de muestras de granceado granuladas durante 120 minutos de exposición a 170 °C en una DSC, con el flujo de calor endotérmico normalizado (W/g) trazado en el eje de ordenadas y la temperatura (°C) en el eje de abscisas;

30 La figura 9 muestra la viscosidad de una composición de poliéster en función de la velocidad de corte, con la viscosidad (Pa·s) trazada en el eje de ordenadas y la velocidad de corte (rad/s) en el eje de abscisas;

La figura 10 muestra la viscosidad de otra composición de poliéster en función de la velocidad de corte, con la viscosidad (Pa·s) trazada en el eje de ordenadas y la velocidad de corte (rad/s) en el eje de abscisas;

35 La figura 11 muestra la viscosidad de EB062 en función de la velocidad de corte, con la viscosidad (Pa·s) trazada en el eje de ordenadas y la velocidad de corte (rad/s) en el eje de abscisas;

40 La figura 12 muestra las transiciones térmicas para el primer recalentamiento de muestras granuladas tomadas de botellas, calentadas desde el estado amorfo a 10 °C por minuto en una DSC, con el flujo de calor endotérmico normalizado (W/g) trazado en el eje de ordenadas y la temperatura (°C) en el eje de abscisas; y

45 La figura 13 es un ejemplo de un diagrama de flujo del procedimiento de un procedimiento de moldeo por extrusión y soplado usando una materia básica de copoliéster de un solo componente que no está cubierta por la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

50 Las composiciones de poliéster se pueden formular para que tengan suficiente resistencia en estado fundido, para permitir su uso en un procedimiento de moldeo por extrusión y soplado (EBM). La composición de poliéster también debe poder desarrollar una cristalinidad suficiente después del secado para reducir la adherencia y la aglomeración, haciendo que la combinación de polímeros sea propicia para el reciclaje. Se pueden formar diversos tipos de envases usando el procedimiento de EBM, por ejemplo, envases para bebidas, alimentos o no alimentarios de diversos tamaños y formas, incluyendo envases de unas pocas onzas hasta o de más de 5 galones, así como envases del tipo de mango.

55 A menos que se indique de otro modo en el contexto, todos los porcentajes a los que se hace referencia en el presente documento son porcentajes en peso, basados en el peso seco total de la composición.

60 La expresión "tiempo máximo de cristalización", como se usa en el presente documento, se refiere a los máximos correspondientes a la exoterma que acompaña a la cristalización, que se determina usando una DSC, al trazar el flujo de calor normalizado (W/g) frente al tiempo (min), para un polímero amorfo inactivado mantenido isotérmicamente a 170 °C en atmósfera de nitrógeno.

65 El término "granceado", como se usa en el presente documento, se refiere al material polimérico en exceso o de desecho que se recupera del procedimiento de moldeo por extrusión y soplado y se reintroduce en el procedimiento de extrusión junto con materiales vírgenes. En un procedimiento de EBM, por ejemplo, la fuente de granceado

5 incluye típicamente colas y restos (material retirado de debajo y por encima del artículo, respectivamente, a medida que se forma), artículos de desecho y/u otro material polimérico no usado o de desecho. El granceado se puede secar y luego combinar con materiales vírgenes, normalmente en una cantidad que varía de un 0 a aproximadamente un 90 % en peso, a menudo de un 0 a aproximadamente un 50 % en peso, basado en el peso total de la composición de poliéster.

10 Los artículos preparados a partir de la composición de poliéster deben poder desarrollar una cristalinidad suficiente para evitar la adherencia durante los procedimientos de secado usados en el reciclaje de PET. Por ejemplo, el nivel de cristalinidad que se puede desarrollar debe ser suficiente para reducir los problemas de adherencia, aglomeración y/o acoplamiento que se pueden producir durante el procedimiento de secado en la corriente de reciclaje. Típicamente, el nivel de cristalinidad que se puede desarrollar debe variar de aproximadamente un 8 % a aproximadamente un 40 % y, normalmente, es mayor de aproximadamente un 10 % o un 12 %, y con frecuencia varía de aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 30 %. La cristalinidad se puede determinar a partir de la densidad eficaz usando una columna de gradiente de densidad como se describe en la norma ASTM 1505.

15 El primer componente de copolímero de poliéster es un copolímero de poliéster que no muestra un tiempo máximo de cristalización de menos de aproximadamente 45 minutos. Normalmente, el copolímero de poliéster no muestra un tiempo máximo de cristalización inferior a aproximadamente 60 minutos. Por ejemplo, el primer componente de copolímero de poliéster puede ser un ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico ligeramente ramificado o no ramificado o un copoliéster de PET modificado con 1,4-ciclohexanodimetanol, o un copolímero de tereftalato de polietileno ramificado o no ramificado de ácido isoftálico. Dichos monómeros se pueden usar individualmente o en combinación para preparar dichos copolímeros. Un ejemplo de una versión ramificada de dicho copoliéster es Eastar Copolyester EB062, disponible en Eastman Chemical Company. El EB062 es un copoliéster de PET modificado con ciclohexanodimetanol (CHDM) que tiene una I.V. de aproximadamente 0,75 dl/g y es un material de copoliéster de cristalización lenta, con una cristalinidad inferior a un 15 %, incluso después de calentar durante periodos prolongados. El EB062 tiene un tiempo máximo de cristalización superior a 60 minutos. Otros ejemplos de copoliésteres de PET que no muestran un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos incluyen Eastar GN046 y Eastar 6763 (basado en CHDM) e Invista 8001 (basado en IPA). También se pueden usar combinaciones de copolímeros como el primer copolímero de poliéster, y se pueden suministrar a la extrusora de composición por separado o en forma combinada.

20 El segundo componente de poliéster tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos, normalmente de menos de 15 minutos. El segundo componente de poliéster puede ser, por ejemplo, un PET de calidad de botella. En general, el PET de calidad de botella se refiere al PET con una modificación baja o nula del copolímero. Dichos PET en general poseen una velocidad de cristalización más rápida. El PET de calidad de botella a menudo tiene un I.V. de aproximadamente 0,72-0,86 dl/g y se usa comúnmente para formar botellas de bebidas de tamaño pequeño o regular mediante moldeo por inyección y soplado de expansión (ISBM). Hay varios tipos de PET de calidad de botella disponibles comercialmente, cuyos ejemplos no limitantes incluyen CB12 y WA314 de Eastman Chemical Company, Laser+ de DAK, Invista 1101 y M&G 8006. Cada uno de estos materiales tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 15 minutos. Alternativamente, el segundo poliéster podría estar compuesto completamente de PET reciclado después del consumo (PCR).

25 El segundo componente de poliéster puede comprender combinaciones de materiales de poliéster. Cuando se usa una combinación de materiales de poliéster, los materiales se pueden añadir por separado o en forma combinada junto con el primer componente de copolímero de poliéster. Por ejemplo, varios segundos componentes de poliéster se pueden premezclar antes de combinarlos con el primer componente de copolímero de poliéster. Por ejemplo, el segundo componente de poliéster puede comprender PET de calidad de botella combinado con hasta un 100 % en peso de tereftalato de polietileno reciclado. Ejemplos de otros materiales de poliéster incluyen PET lineal o ramificado de alto peso molecular. El alto peso molecular, en general, se refiere a poliésteres que tienen una I.V. mayor de 1, normalmente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,25 dl/g. Ejemplos de resinas de PET de alto peso molecular incluyen DB1 y DB2, disponibles en M&G (Italia), que tienen una I.V. de aproximadamente 1,25 dl/g.

30 Las cantidades relativas del primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster se pueden seleccionar para lograr la resistencia en estado fundido deseada, y una velocidad deseada para lograr un nivel adecuado de cristalinidad en el material de suministro para el procedimiento de moldeo por extrusión y soplado. La proporción ponderal del primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster de acuerdo con la presente invención varía de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, a menudo de 25:75 a aproximadamente 65:35 o de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40.

35 Aunque los copolímeros de poliéster adecuados para su uso como el primer componente de poliéster en el modo de realización del procedimiento de la presente invención normalmente no se consideran adecuados para el reciclaje, debido a las dificultades que presentan para el reciclaje de PET, por ejemplo, la adherencia y la aglutinación, se ha descubierto que al mezclar adecuadamente dicho(s) copolímero(s) de poliéster con el segundo componente de poliéster como se describe a continuación, dichas dificultades se pueden superar. Como resultado, el material de

poliéster recuperado de los artículos producidos de acuerdo con la presente invención se puede introducir en corrientes de reciclaje de PET a niveles de un 10 % y superiores.

5 Un aspecto importante de la presente invención implica mejorar la resistencia en estado fundido de la composición de poliéster para permitir que la composición se use en procedimientos de EBM. Un prolongador de cadena permite que se produzca una composición de poliéster que tiene una resistencia en estado fundido suficiente para formar una variedad de artículos mediante moldeo por extrusión y soplado (EBM). Los prolongadores de cadena típicamente son compuestos que son al menos difuncionales con respecto a los grupos reactivos que pueden reaccionar con grupos finales o grupos funcionales en el poliéster para prolongar la longitud de las cadenas poliméricas. Esto aumenta ventajosamente el peso molecular promedio del poliéster para mejorar su resistencia en estado fundido. El grado de prolongación de la cadena alcanzado depende de la estructura y las funcionalidades de los compuestos usados. Diversos compuestos son útiles como prolongadores de cadena. Se describen ejemplos de prolongadores de cadena en la patente de EE. UU. 4 219 527. El prolongador de cadena de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo que consiste en anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico (PMDA), ácido trimelítico, derivados haloformílicos de los mismos y combinaciones de los mismos. La cantidad de prolongador de cadena puede variar dependiendo del tipo y el peso molecular de los componentes de poliéster. La cantidad de prolongador de cadena de acuerdo con la presente invención varía de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 5 % en peso, a menudo de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 0,5 % en peso.

20 La composición de poliéster también se puede modificar con agentes de ramificación. Los agentes de ramificación son compuestos que tienen tres o más grupos funcionales y pueden tener un bajo peso molecular. Ejemplos no limitantes de agentes de ramificación incluyen pentaeritritol y trimetilolpropano, u otros polioles adecuados. Al igual que con los prolongadores de cadena, estos grupos funcionales pueden reaccionar con los grupos hidroxilo o carboxilo en PET para prolongar la longitud de la cadena y/o crear una ramificación o reticulación. La cantidad de agente de ramificación puede variar dependiendo del tipo y el peso molecular de los componentes de poliéster. La cantidad de agente de ramificación normalmente varía de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1 % en peso, a menudo de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 0,1 % en peso.

30 Como se explica más detalladamente a continuación, también se pueden añadir agentes iniciadores que forman radicales activos tras la exposición a la irradiación a la mezcla del primer componente de copolímero de poliéster y el segundo componente de poliéster. Los radicales activos interactúan con los grupos funcionales en el polímero, lo que da lugar a la prolongación y la ramificación de la cadena.

35 Las figuras 1A y 1B ilustran secciones transversales de artículos fabricados mediante moldeo por extrusión y soplado a partir de las composiciones de poliéster de la presente invención. La figura 1A ilustra una estructura de polímero de monocapa 100 hecha por moldeo por extrusión y soplado de una composición que tiene una resistencia en estado fundido suficiente para el procedimiento de EBM. La resistencia en estado fundido normalmente es de al menos aproximadamente 1500 Pa·s, a menudo es de al menos aproximadamente 2000 Pa·s, y puede variar de aproximadamente 10 000 Pa·s a 20 000 Pa·s, a una temperatura de al menos 390 a 490 °F (199 a 254 °C), cuyos ejemplos se ilustran en las figuras 9 y 10. El espesor de la estructura polimérica puede ser de, por ejemplo, 0,25 a 1,27 mm (10 - 50 mils). También pueden ser útiles otros espesores, por ejemplo, dependiendo del tamaño del envase formado.

45 La figura 1B ilustra una estructura de polímero de múltiples capas 102. La estructura polimérica de múltiples capas tiene una primera capa 120, una segunda capa 140 y una capa intermedia 160 intercalada entre la primera y la segunda capa. La primera y la segunda capa se pueden formar a partir del mismo materiales o materiales diferentes. Los materiales adecuados para la primera y/o la segunda capa pueden incluir, por ejemplo, polímeros o copolímeros basados en poliéster, tales como PET de calidad de botella, de alta I.V. PET, PETG, copolímero de PET ramificado o una combinación de los mismos. También se pueden usar otros materiales que tengan suficiente resistencia en estado fundido para el moldeo por extrusión y soplado. Por ejemplo, se pueden usar los grados DB1 o DB2 de M&G (Gruppo Mossi & Ghisolfi, Italia) u otros tipos de copoliésteres ramificados. Cualquiera de las capas también puede incluir material de granceado. Una de la primera o segunda capa sirve como pared interna del envase, mientras que la otra sirve como pared externa del envase. La capa intermedia 160 comprende un polímero hecho mediante moldeo por extrusión y soplado de una combinación que contiene un primer copolímero de poliéster, un segundo poliéster y un prolongador de cadena como se describe anteriormente con respecto a la figura 1A.

50 La composición de poliéster, en general, tiene un contenido de copolímero más bajo y una mayor cristalinidad que el primer copolímero de poliéster en solitario. Al combinar el primer copolímero de poliéster y los segundos componentes de poliéster con el prolongador de cadena, la composición de poliéster resultante se puede moldear por extrusión y dichos artículos moldeados por soplado se pueden reciclar. Las corrientes de reciclaje de PET pueden contener hasta aproximadamente un 10 % en peso o más del material de dichos artículos moldeados por soplado.

65 El primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster se pueden combinar mediante cualquier técnica adecuada de mezcla en estado fundido, tal como con una mezcladora estática o una extrusora de composición. El primer

copolímero de poliéster, el segundo componente de poliéster, el prolongador de cadena y el agente de ramificación, si se usan, se pueden combinar simultánea o secuencialmente. Los componentes se combinan de manera que proporcionan suficiente resistencia en estado fundido, deseable para que el procesamiento por EBM forme un envase terminado que posea una claridad deseable y capacidad de reciclado de PET.

5 La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento 200 para el moldeo por extrusión y soplado de un envase. En la etapa 210, el primer copolímero de poliéster y el segundo componente de poliéster se secan. Cada uno de los componentes de poliéster se puede proporcionar en forma de escamas o gránulos. En la etapa 214, los componentes de poliéster se combinan en una extrusora de composición. La composición se puede lograr con una
10 extrusora de doble husillo de corrotación con una proporción L/D de al menos 20:1, a menudo al menos 30:1, con elementos de husillo dispuestos con tres secciones de bloque de amasado. Ejemplos de dichos dispositivos incluyen las extrusoras de la serie ZSK de Werner & Pfleider hechas por Coperion Corporation. La disposición de los husillo se puede diseñar para mezcla dispersiva de baja a moderada. El husillo puede tener hasta 10 secciones de cilindro. Por ejemplo, los componentes de poliéster se pueden introducir en el cilindro 1 y descargar del cilindro 9. En dicha
15 disposición, los bloques de amasado desde el suministro hasta la descarga están ubicados en los cilindros 3, 5 y 7. Se pueden usar dosificadores gravimétricos o volumétricos para controlar las cantidades respectivas de gránulos del primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster suministrados a la extrusora de composición.

20 Los componentes de poliéster secos se pueden añadir a la boquilla de la extrusora, con la temperatura de la zona de suministro establecida a 560 °F (293,33 °C) para ablandar los componentes de poliéster que se están introduciendo. Después de la zona de suministro, el ajuste de temperatura se reduce en fases, con la zona de descarga final establecida en 500 °F (260 °C). En la etapa 212 ilustrada, se puede introducir un prolongador de cadena y un agente de ramificación opcional durante la etapa de composición. Por ejemplo, un agente de ramificación de cadena de pentaeritritol se puede añadir antes del primer conjunto de bloques de amasado. Se puede añadir un prolongador de
25 cadena de PMDA después del primer conjunto de bloques de amasado y antes del segundo conjunto de bloques de amasado. La segunda sección de amasado proporciona una acción amasadora suave a medida que el polímero está haciendo la transición a una combinación fundida homogénea. Un conjunto final de bloques de amasado antes de la salida completa la mezcla dispersiva. Se puede usar una bomba de fusión para complementar la mezcla y asegurar una descarga positiva desde el cilindro de la extrusora a la cara del troquel. Una cara del troquel es una
30 placa con orificios que forman el extrudido en hebras fundidas para que se inactiven en un baño de agua. La combinación de alta viscosidad muestra un alto engrosamiento del troquel, que es una medida del diámetro de la hebra extruida frente al orificio del que salió la hebra. La placa de troquel puede tener una velocidad de descarga de <150 lb (68 kg)/orificio. Las hebras inactivadas se pueden granular cortándolas en secciones cilíndricas cortas.

35 Cuando la composición y la extrusión se realizan como etapas separadas, la granulación de hebras es ventajosa porque no requiere que se aumente la temperatura de fusión en comparación con la temperatura de fusión necesaria para hacer funcionar con éxito los sistemas de granulación bajo el agua. Como entenderán los expertos en la técnica, el requisito de temperatura reducida y las diferencias de diseño entre la granulación de hebras y un sistema de granulación bajo el agua también minimizan el tiempo de residencia de la composición de poliéster en el
40 procedimiento de extrusión. El tiempo de residencia no suele superar 90 segundos. Minimizar el tiempo de residencia en la extrusora de composición también permite que la composición de poliéster enfriada mantenga la capacidad (desarrollada durante la extrusión) de cristalizar rápidamente en el recalentamiento, lo que a su vez permite que la composición de poliéster se seque con un equipo de secado convencional antes de la posterior extrusión de moldeo por soplado. Por ejemplo, la composición de poliéster combinada, inactivada, tiene típicamente
45 un tiempo máximo de cristalización de menos de 60 minutos, a menudo menos de 30 minutos. Esto permite que la composición de poliéster inactivada se pueda secar en una secadora desecante de PET convencional, como se describe más detalladamente a continuación en relación con las figuras 3A y 3B. La composición de polímero de poliéster seca se puede descargar de la secadora sin acoplamiento (taponamiento del acceso de descarga). El contenido de humedad en la composición de poliéster seca normalmente es inferior a aproximadamente 100 ppm, a menudo inferior a 50 ppm, según lo medido por un analizador de humedad TA Instruments. La composición de poliéster combinada se puede cargar luego en la extrusora principal para mezclarla en estado fundido y producir un
50 parísón como se muestra en la etapa 220 para la extrusión de moldeo por soplado.

55 Los gránulos formados a partir de la composición de poliéster inactivada se secan típicamente hasta el contenido de humedad bajo deseado antes de suministrarlos a la extrusora de EBM. La humedad, si está presente en los gránulos, promueve la degradación hidrolítica de las cadenas de PET cristalizables lineales durante la extrusión o el moldeo por soplado, lo que puede dar como resultado la escisión de la cadena y un descenso no deseado en la I.V. El secado se puede lograr con una secadora desecante convencional. También se demostró que el secado al vacío es eficaz para reducir la humedad en combinaciones de gránulos de resina. Además, también se podría instalar una
60 tolva de secado en la boquilla de entrada de la extrusora para pasar el aire desecante caliente a través de los gránulos antes de que entren en la extrusora para garantizar la máxima sequedad. Los niveles de humedad normalmente son inferiores a aproximadamente 100 ppm y, a menudo, inferiores a aproximadamente 50 ppm.

65 La extrusora de EBM que se usará es típicamente una con una baja proporción de compresión con una sección de barrera para la mezcla. Para una producción de menor velocidad (menor rendimiento) con tiempos de residencia más largos en la masa fundida, puede ser suficiente un husillo más corto, tal como una L/D de 24:1. Para una

producción de mayor velocidad con tiempos de residencia más cortos, se prefiere un husillo más largo, tal como una L/D de 30:1. Para una calidad en estado fundido potenciada en producción a alta velocidad, las extrusoras se pueden equipar con bombas de masa fundida para complementar la homogeneidad de la masa fundida. Al entrar en la extrusora, los gránulos de la composición de poliéster se calientan por encima del punto de fusión para ablandar el polímero, normalmente por encima de aproximadamente 220 °C. El polímero ablandado se extruye a través de un cabezal de troquel para formar un tubo hueco. En el caso de coextrusión, se extruyen múltiples capas simultáneamente a través de un cabezal de troquel que comprende una pluralidad de troqueles anulares concéntricos para formar un tubo de múltiples capas. Típicamente, el tubo se extruye entre dos mitades de un molde abierto. Cuando el tubo alcanza la longitud adecuada, el molde se cierra, atrapando y manteniendo el extremo del cuello del tubo abierto y apretando el extremo inferior cerrado. Por tanto, se forma el parisón.

La composición de poliéster se modifica opcionalmente en la etapa 222 irradiando el parisón a medida que surge el cabezal de troquel de la extrusora. La ramificación de las cadenas de PET se puede realizar *in situ* usando agentes iniciadores de haz de electrones (haz-e) compuestos en las masas fundidas y activando los iniciadores según surge el parisón fundido del cabezal de troquel de la extrusora. Esto se puede lograr, por ejemplo, exponiendo el parisón fundido con radiación de haz-e tan pronto como la masa fundida sale del cabezal de troquel. La irradiación da como resultado la formación de radicales activos, que pueden reaccionar con grupos funcionales en la combinación de polímeros, dando como resultado ramificación y, en consecuencia, mayor resistencia en estado fundido.

En la etapa 230, el parisón se moldea por soplado para formar el envase. En esta ocasión, el parisón, en un estado ablandado, se coloca en un molde de soplado hueco que tiene una cavidad correspondiente a la forma deseada de la botella. Se inyecta aire u otro gas comprimido para inflar el parisón contra las paredes interiores del molde de soplado. Al entrar en contacto con las paredes, el parisón se enfría rápidamente y asume la forma de una botella. A modo de ejemplo, la composición de poliéster puede tener una temperatura de fusión en el intervalo de 230 a 260 °C y se puede soplar en un parisón usando menos de 90 psi (620,52 kPa) de aire de soplado.

La figura 3A muestra un ejemplo del procedimiento 300 para formar un artículo extruido en el que se recupera y reintroduce el granceado. En las etapas 310, 312 y 314, el primer copolímero de poliéster y los segundos materiales de poliéster se secan y se combinan junto con un prolongador de cadena y un agente de ramificación opcional como se explica anteriormente con respecto a la figura 2. En la etapa 316, la composición de poliéster así preparada se cristaliza y luego se seca en una secadora desecante junto con el material de granceado en 332. Como se muestra en la figura 3B, el cristalizador/la secadora 316 puede incluir las unidades de cristalización de la primera fase 316a y la segunda fase 316b y una secadora desecante 316c. A modo de ejemplo, el cristalizador de la primera fase 316a puede tener un tiempo de residencia promedio de menos de 20 minutos, y el cristalizador de la segunda fase 316b puede tener un tiempo de residencia promedio de menos de 4 horas. La composición de poliéster producida de acuerdo con la presente invención puede desarrollar una cristalinidad suficiente para evitar el acoplamiento en la secadora. El nivel de cristalinidad desarrollado durante la etapa de cristalización/secado debe ser de al menos aproximadamente un 8 % y, a menudo, es de al menos aproximadamente un 15 %. En la etapa 330, el parisón hecho de la mezcla extruida de la composición de poliéster y el material de granceado se moldea por soplado para formar el envase que se muestra como la etapa 350. El material de granceado luego se recupera en la corriente 332 y se reintroduce en el cristalizador/la secadora en la etapa 316.

La figura 4 ilustra un procedimiento típico 400 para el reciclaje de los artículos moldeados por extrusión y soplado. Los artículos 350 se recogen y se suministran a un granulador 410, luego a una máquina de lavado 420 y luego a una secadora desecante 430. El material se puede combinar con otros materiales poliméricos, tales como PET virgen y/o PET de botellas de refrescos carbonatados. El material entonces se puede filtrar en estado fundido y procesar en estado fundido en la etapa 440 en artículos acabados 450. Por ejemplo, el material se puede procesar por moldeo por inyección y soplado de expansión (ISBM), flejado de fibras y otras aplicaciones industriales.

El primer componente de copolímero de poliéster y el segundo componente de poliéster pueden experimentar la transesterificación durante el procesamiento de extrusión. El primer y segundo componente de poliéster se combinan con un prolongador de cadena y, opcionalmente, un agente de ramificación, de modo que la composición de poliéster resultante tiene una resistencia adecuada en estado fundido para el moldeo por extrusión y soplado. La composición de poliéster inactivada también puede desarrollar una cristalinidad suficiente durante el procesamiento posterior (por ejemplo, recalentamiento) para hacer que la composición sea adecuada para el reciclaje de PET.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que un copolímero de bloques se forma con una longitud de unidades de bloques cristalinos y unidades de bloques amorfs. El tiempo de residencia durante la segunda etapa del procesamiento en estado fundido (como parte del moldeo por extrusión y soplado) permite que progrese la transesterificación. La transesterificación da como resultado la aleatorización de los dominios cristalinos y de cristalización más lenta. Las propiedades de resistencia en estado fundido y de velocidad de cristalización de la composición de poliéster se pueden optimizar para cumplir los requisitos de procesabilidad, teniendo en cuenta la suma del tiempo empleado por la resina en la masa fundida. Por ejemplo, la proporción de componentes cristalinos y amorfs en la composición de poliéster, así como el tiempo total y la temperatura del procedimiento en estado fundido se pueden seleccionar para dar como resultado un gránulo o viruta que tiene una velocidad y un grado de cristalización adecuados para permitir que el gránulo extruido experimente suficiente cristalización para permitir el

secado posterior en una secadora desecante convencional. Las propiedades de cristalización permiten que la composición de poliéster se seque hasta niveles de humedad muchas veces más bajos que los posibles para composiciones de PET extruibles amorfas que están disponibles comercialmente. La composición de poliéster tiene típicamente un tiempo máximo de cristalización de menos de 60 minutos.

Una ventaja adicional para la composición de poliéster cristizable de la presente invención es evidente durante la siguiente fase del procesamiento en estado fundido necesaria para moldear por extrusión y soplado un envase. Es en este punto en el que los gránulos se calientan en una extrusora antes de formar el artículo pretendido a partir del parísón fundido. Esto se logra estableciendo zonas de temperatura a lo largo del cilindro de la extrusora para fundir el poliéster. Los polímeros amorfos son propensos a acoplarse en la boquilla de la extrusora de EBM, como resultado, los ajustes de zona se deben establecer cuidadosamente para que la resina no se caliente en la boquilla de la extrusora y cause acoplamiento. Una formulación mezclada parcialmente cristalina ofrece la ventaja única de permitir temperaturas más altas en la zona de entrada, al tiempo que se reduce en gran medida la posibilidad de acoplamiento o taponamiento de la boquilla de la extrusora, facilitando un procedimiento más estable y fiable.

Otra ventaja es que la composición de poliéster se puede secar a temperaturas más altas, lo que permite tiempos de residencia más cortos para lograr los niveles de humedad deseados. Por ejemplo, la composición de poliéster se puede secar durante 6 horas a temperaturas superiores a 200 °F (93,33 °C) hasta un contenido de humedad inferior a 50 ppm.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el grado de transesterificación durante el segundo evento de fusión, que es una función del tiempo y la temperatura de fusión, permite una aleatorización adicional de los bloques cristalinos, lo que da como resultado una velocidad de cristalización más suprimida. No obstante, la longitud de los bloques cristalinos puede ser lo suficientemente larga como para que la velocidad de cristalización suprimida no permita que la cristalinidad adecuada de como resultado turbidez en la pared del envase o en las secciones de compresión engrosadas. Durante el procedimiento, la masa fundida extruida viaja a través del cabezal de troquel, se forma el parísón y se inactiva formando el envase soplado, en general en un tiempo total de menos de un minuto.

Por otro lado, las unidades de repetición de bloques cristalinos son lo suficientemente largas para facilitar la formación de cristalinidad suficiente en la etapa de secado de los procedimientos de reciclaje de PET posteriores. El procedimiento de secado, que típicamente se realiza a 160 °C durante cuatro horas, permitiría que se desarrollara una cristalinidad adecuada en las escamas molidas para evitar que se adhieran o se aglutinen a niveles en los artículos moldeados por extrusión y soplado reciclados de al menos un 10 % en peso, a menudo de al menos un 20 % en peso en una corriente de PET reciclado.

La composición de poliéster como se describe en el presente documento es particularmente útil en máquinas de moldeo por extrusión y soplado de alto rendimiento, tales como sistemas de moldeo por soplado de ruedas giratorias ("sistemas de extrusión de ruedas"). Los sistemas de ruedas se usan típicamente con resinas de HDPE y PP de índice de fusión fraccionado a bajo. Estas composiciones de poliéster tienen una viscosidad en estado fundido más alta que copolímeros tales como EB062. El moldeo por extrusión y soplado continuo de mayor velocidad posible con máquinas de ruedas favorece viscosidades en estado fundido más altas porque el parísón formado a partir de polímeros de mayor resistencia en estado fundido permite mayores tasas de expansión de lo que es posible con las máquinas de lanzadera de EBM. La menor resistencia en estado fundido del copolímero comercial, tal como EB062, obliga a la rueda a funcionar a velocidades (rpm de la rueda) significativamente más bajas que las de HDPE.

La composición de poliéster puede contener opcionalmente otros diversos aditivos. Los aditivos no deben interferir con las propiedades previstas de la composición y/o artículos preparados a partir de la misma. La cantidad de aditivo(s) puede variar dependiendo de las propiedades del aditivo y los componentes presentes en la composición. Por ejemplo, la cantidad de aditivo puede variar de un 0 a aproximadamente un 1 % en peso. Ejemplos no limitantes de aditivos incluyen absorbentes de UV, agentes de deslizamiento, plastificantes, material nanocompuesto, tal como nanoarcilla finamente dispersada para controlar la viscosidad, y pigmentos, que se pueden usar para hacer que un artículo sea opaco y/o crear textura u otros efectos visuales en un artículo.

La distribución de peso molecular (MWD) es una técnica de medición bien conocida en la industria de los polímeros. La cromatografía de filtración en gel se usa ampliamente en la caracterización de polímeros para estudiar la MWD. Es un procedimiento por el que un polímero se disuelve en un disolvente con buena afinidad por el polímero seleccionado y se pasa a través de un lecho diseñado específicamente que puede separar las especies de peso molecular más bajo de los análogos de peso molecular más alto. El peso molecular promedio, típicamente denominado M_n (subíndice n para el peso molecular promedio en número), se calcula como $(\text{suma de } n_i \cdot M_i) / (\text{suma de } n_i)$. De forma similar, M_w (peso molecular promedio en peso) se calcula como $(\text{suma de } n_i \cdot M_i^2) / (\text{suma de } n_i \cdot M_i)$. Para polímeros ramificados, M_z (peso molecular promedio z) se calcula como $(\text{suma de } n_i \cdot M_i^3) / (\text{suma de } n_i \cdot M_i^2)$.

La amplitud de MWD es una consideración importante para el procesamiento estable en el moldeo por extrusión y soplado. En general, los materiales con una MWD más amplia permiten un margen de procesamiento más amplio, proporcionan una mejor capacidad de programación de parísones y proporcionan una distribución de paredes de los artículos más uniforme y repetible. Además, los materiales que tienen una amplia MWD también pueden mostrar

propiedades físicas mejoradas, tales como facilidad de desbastado (recorte). La proporción de M_z/M_n es indicativa de la amplitud de MWD. En algunas composiciones descritas en el presente documento, la proporción de M_z/M_n es >3.

5 La composición de poliéster podría contener anhídrido sin reaccionar del prolongador de cadena. Tras el procedimiento de extrusión en estado fundido, estas especies que no han reaccionado podrían reaccionar, dando como resultado ramificación adicional y pesos moleculares más altos. Este aumento se puede medir como un aumento en I.V. (medida de MW), una mayor MWD y, posteriormente, una mayor proporción de M_z/M_n . Además, el moldeo por extrusión y soplado típicamente usa granceado para fabricar envases posteriores. En dichas aplicaciones, el material experimenta 2 o más eventos de fusión. Los múltiples eventos de fusión, en general, darían como resultado una pérdida de propiedades en los sistemas poliméricos. Por el contrario, estos grupos de prolongador de cadena sin reaccionar pueden reaccionar adicionalmente para formar ramificación adicional para reparar o deshacer el daño causado por el procesamiento en estado fundido. Este comportamiento se ilustra mediante un aumento adicional de M_z/M_n , por ejemplo, hasta >8 del material de suministro con múltiples eventos de fusión. Como resultado, la capacidad de procesamiento se puede retener incluso cuando los materiales vírgenes se combinan con hasta un 50 % de granceado. Además, el rendimiento de los artículos extruidos no se ve comprometido en términos de propiedades físicas o impacto por caída. La I.V. en solución y la I.V. en estado fundido aumentan desde los 0,70 iniciales y pueden acercarse a 1,0 después del procesamiento en estado fundido, incluso con el uso de un nivel de uso de granceado de un 50 %. La tabla A a continuación muestra I.V. en solución, I.V. en estado fundido, M_n , M_w , M_z , M_z/M_n , M_z/M_w y viscosidad de deslizamiento aparente para una composición de poliéster de dos componentes según se suministra y según se extruye. La última fila muestra I.V. en solución, I.V. en estado fundido y viscosidad de deslizamiento aparente tras la adición de granceado a un 50 %.

Tabla A

Propiedades del material - Rueda de EBM								
Materiales	I.V. en solución (ASTM 4603)	I.V. (estado fundido) Rheometrics RDA III	M_n	M_w	M_z	M_z/M_n	M_z/M_w	Viscosidad a 0,1 rad/s y 260C (Pa·s)
Resina según se suministra	0,85	0,98	27 099	79 008	148 577	5,48	1,88	48 879
EBM con rueda	0,91	1,01	17 457	83 034	305 420	17,50	3,68	51 100
EBM con rueda con granceado a un 50 %	0,99	0,93						20 485

25 Se encontró que las composiciones de poliéster funcionan excepcionalmente bien cuando el material que compone el artículo formado tiene una I.V. en solución de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,3. La I.V. en estado fundido se puede determinar usando un reómetro de placas paralelas tal como el Rheometrics RDA III. La I.V. en estado fundido de dichas composiciones de poliéster también puede variar de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,3.

30 La composición, como se describe en el presente documento, en general da como resultado una red ramificada con puntos de unión de ramificación más cercanos en comparación con las formulaciones de PET producidas en las técnicas comerciales actuales de polimerización en estado fundido o sólido. Se cree que esto se debe a la adición retardada del prolongador de cadena y/o los agentes de ramificación con composición, seguido de una rápida extrusión y granulación de hebras después de la operación de composición. por el contrario, las formulaciones producidas en el reactor se basan en la adición de agentes de ramificación durante las primeras fases de la polimerización, o cuando la viscosidad en estado fundido es baja en comparación con la viscosidad según sale del reactor de polimerización, para asegurar una distribución uniforme de las funcionalidades de ramificación.

40 Las composiciones de polímeros ramificados, como se describe en el presente documento, proporcionan facilidad de procesamiento, engrosamiento del troquel adecuado, facilidad de penetración en los pernos de soplado del parísón para permitir el soplado del envase y facilidad del recorte o desbastado posterior. Además, el MW más corto entre los puntos de ramificación produce un material de PET extruible que es inherentemente más resistente al impacto. La razón es que un sistema con puntos de ramificación más frecuentes puede retener el "volumen libre" mejor con el envejecimiento en comparación con uno con menos puntos de ramificación o con un mayor peso molecular entre los puntos de ramificación. El volumen libre en los sistemas poliméricos es un estado de desorden que se presenta al inactivar rápidamente un artículo de una masa fundida. Se ha demostrado que el desorden de las cadenas poliméricas en el polímero que dar como resultado un "volumen libre" impide la fractura en los polímeros. En los sistemas poliméricos amorfos, el volumen libre disminuye gradualmente a medida que las cadenas de polímeros se reorganizan en periodos prolongados de algunos meses o con la exposición a temperaturas más altas para reducir la entropía de un sistema. Un sistema más frecuentemente ramificado que evite la gelificación detendría la reducción del volumen libre y, por tanto, mejoraría la resistencia al impacto por caída. Esto se puede demostrar, por ejemplo, usando análisis de volumen libre en estudios de envejecimiento.

Un sistema hiperramificado con menor MW entre los puntos de ramificación también tiene viscosidades de deslizamiento aparentes deseables, por ejemplo, la viscosidad aparente a 260 °C a 0,1 radianes/s puede ser mayor de aproximadamente 10 000 Pa·s. El sistema también puede mostrar una considerable fluidificación por corte a velocidades de corte más altas con viscosidades de deslizamiento aparentes de menos de aproximadamente 1000 Pa·s, a menudo de menos de aproximadamente 700 Pa·s. Esto da como resultado un material con una viscosidad de deslizamiento cero más alta para una mejor resistencia en estado fundido según sale del cabezal de extrusión, acoplada con una viscosidad más baja a velocidades de corte más altas, permitiendo de este modo que la resina avance (se bombee) a través de una extrusora con menos energía y menor generación de calor. El menor calor generado en una extrusora da como resultado un polímero con menos degradación térmica. Las dos características mostradas tanto en el extremo alto como en el bajo del espectro de velocidad de corte son altamente deseables y ventajosas.

La composición en estado fundido de composiciones de poliéster de múltiples componentes con características de cristalización adecuadas usando un prolongador de cadena, tal como dianhídrido piromelítico (PMDA) y, opcionalmente, un agente de ramificación, tal como pentaeritritol, puede producir formulaciones con una amplia distribución de peso molecular (MWD). Las formulaciones compuestas pueden tener, por ejemplo, una viscosidad en estado fundido mayor de aproximadamente 15 000 Pa·s medida a 490 °F (254,44 °C) y 0,1 rad/s en un Rheometrics RDA III.

El tipo de distribución es único para la composición en estado fundido y, más específicamente, con una extrusora de doble husillo de corrotación con elementos de amasado adecuados, y es particularmente adecuado para el procesamiento de EBM. Además, la calidad de la formulación compuesta en estado fundido se puede mejorar en gran medida mediante el uso de una mezcladora estática o una mezcla de flujo expansivo. Dichas técnicas se pueden usar para incorporar ingredientes de ramificación y prolongación de cadena, mediante un procedimiento de expansión y contracción repetidas de la combinación de polímeros con características adecuadas. Este tipo de mezcla se puede lograr, por ejemplo, usando la tecnología Tek-Mix™ desarrollada por Stratek Plastic LTD y suministrada por Xaloy como nXmix™. De forma alternativa, la mezcla de flujo expansivo se puede usar para aumentar la ramificación y la prolongación de cadena de las composiciones de poliéster con características de cristalización adecuadas que contienen un nivel más bajo de ramificación para un sistema más hiperramificado por una segunda adición de componentes de ramificación y prolongación de cadena. Este enfoque puede reducir la posibilidad de gelificación de la dispersión no uniforme de componentes reactivos, y puede aumentar más la ramificación entre los puntos de ramificación de un sistema polimérico ramificado. El tiempo de residencia para toda la operación de mezcla típicamente es inferior a 2 minutos.

El enfoque de composición en estado fundido para producir una formulación de PET extruible (EPET) reactiva tiene ventajas especialmente adecuadas para el moldeo por extrusión y soplado (EBM). Las formulaciones de PET extruibles producidas en el reactor requieren altas viscosidades según se suministran. Esto se debe a que el procedimiento de fusión y extrusión de la resina fundida provoca una pérdida significativa de viscosidad. Además, el uso de granceado introduce material con dos o más eventos de fusión, que disminuyen adicionalmente la viscosidad en estado fundido. Esto requiere que el material de suministro para el procedimiento de EBM se suministre con una viscosidad inicial más alta para dar como resultado una viscosidad de deslizamiento cero del extruido. Esta viscosidad adicional también requeriría un par de torsión o caballaje más alto. Adicionalmente, en el caso de formulaciones de EPET altamente cristalinas, la energía necesaria para fundir la resina también se suministra por la extrusora. El resultado final es que con formulaciones polimerizadas en estado fundido o sólido, la salida de la extrusora puede ser menor para una configuración dada en comparación con el enfoque de formulación compuesta debido a las demandas adicionales de energía de los sistemas respectivos. Adicionalmente, la mayor energía necesaria puede tener el efecto indeseable de elevar la temperatura de fusión, reduciendo de este modo el margen de procesamiento. La razón subyacente es que la viscosidad de la masa fundida es menor a temperaturas más altas. La adición de granceado, por ejemplo (por ejemplo, de la tabla A), puede reducir la viscosidad en estado fundido en como mucho un 60 % en comparación con la resina según se suministra. El resultado neto es que las formulaciones de PET extruibles que han reaccionado completamente necesitan más energía para el procesamiento y, al mismo tiempo, tienen viscosidades más bajas, lo que da como resultado un margen de procesamiento más estrecho. Por otro lado, un sistema parcialmente reactivo como se describe en el presente documento tiene una cristalinidad de <25 % y una viscosidad inicial más baja según se suministra. La formulación utiliza el tiempo de fusión en la extrusora de EBM para aumentar la viscosidad, deshacer parcialmente las pérdidas de viscosidad derivadas de la degradación por corte y el uso de granceado, lo que da como resultado un sistema que es más fácil de procesar con una resistencia en estado fundido adecuada. Estas características proporcionan un conjunto único de ventajas para abordar los diversos obstáculos de una plataforma de EBM.

60 EJEMPLOS 1-2

Se prepararon composiciones de poliéster usando Eastman EB062 y Eastman WA314 a proporciones ponderales de 50:50 y 65:35. Los componentes de poliéster se secaron previamente y luego se combinaron con dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol (Penta) usando un husillo doble de corrotación L/D 40:1 de la manera descrita anteriormente. Las cantidades de cada componente se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	Suministro total (libra/h)	WA314 (libra/h)	EB062 (libra/h)	PMDA (% en peso)	Penta (% en peso)
1	1200	600	600	0,254	0,036
2	1200	420	780	0,254	0,036

Se usó un Perkin-Elmer DSC-7 para controlar las propiedades térmicas de muestras granuladas a velocidades de calentamiento de 10 °C por minuto. Después de calentarlos hasta 270 °C y mantenerlos a esta temperatura durante 0,5 minutos, los materiales se enfriaron rápidamente hasta una temperatura de 170 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 2 horas. Las muestras cristalizadas se enfriaron luego hasta 40 °C y se recalentaron a 10 °C por minuto después de sus ciclos de cristalización isotérmica. Se utilizó purga de nitrógeno para evitar la degradación oxidativa. Las propiedades térmicas se resumen en la tabla 2 a continuación. La figura 5 muestra las exotermas de cristalización durante 120 minutos de exposición a 170 °C en una DSC.

Tabla 2

Ejemplo	Tratamiento de DSC	Tiempo máximo de cristalización, min	*T _g , °C	Exoterma de cristalización		Endoterma de fusión	
				T máxima (°C)	ΔH, J/g	T máxima (°C)	ΔH, J/g
1	Calentamiento inicial	--	83	147	(-18)	245, 251	(18)
	Mantenido a 170 °C durante 2 horas **	5,3	--	--	--	--	--
	Recalentamiento después de la cristalización	--	83	--	--	185, 225, 239	(18)
2	Calentamiento inicial	--	82	160	(-12)	247, 261	(12)
	Mantenido a 170 °C durante 2 horas **	8,0	--	--	--	--	--
	Recalentamiento después de la cristalización	--	84	--	--	185, 226, 238	(12)

* Temperatura de transición vítrea
 ** Isotérmica en atmósfera de nitrógeno

La figura 6 muestra las transiciones térmicas de los materiales granulados cuando se calientan a 10 °C por minuto en una DSC después de 120 minutos de exposición a 170 °C. La cristalinidad aproximada calculada para el material del ejemplo 1 fue de un 13 % (18/140 * 100). Esto se determina dividiendo la entalpía por 140, que corresponde a la entalpía teórica para el PET completamente cristalizado. Este ejemplo demuestra que los materiales deben desarrollar una cristalinidad suficiente al recalentarse para procesarlos en corrientes de reciclaje de PET.

Las figuras 9-11 ilustran la viscosidad como función de la velocidad de corte para las composiciones de los ejemplos 1 y 2 y EB062, respectivamente. Como se puede observar en las figuras 9 y 10, las viscosidades de las composiciones de poliéster de los ejemplos 1 y 2 son relativamente independientes de la temperatura en el intervalo de 254 a 280 °C. Por el contrario, la viscosidad de EB062 (figura 11) es más baja y mucho más dependiente de la temperatura. Las características de viscosidad de las composiciones de los ejemplos 1 y 2 son favorables para facilitar altas velocidades de producción.

EJEMPLO 3

Se llevaron a cabo estudios de cristalización adicionales sobre la composición de poliéster del ejemplo 1 usando cristalizadores de primera y segunda fase, Solidaire (SA) y Continuator, respectivamente, en una unidad de cristalización Bepex. Los mejores resultados se observaron usando una velocidad del rotor de SA de 400 rpm con una temperatura de camisa exterior de 360 °F (182,22 °C), temperatura del producto de 250 °F (121,11 °C) y una tasa de rendimiento de 250 libras (113,39 g)/h. Las muestras cristalizadas tenían una densidad promedio de 1,31 g/ml con una cristalinidad promedio de un 18 % en aproximadamente 2 horas de tiempo de procesamiento.

EJEMPLO 4

También se llevaron a cabo estudios de secado sobre el material cristalizado del ejemplo 3. La muestra se colocó en una secadora desecante Conair. Este estudio muestra que el material se puede secar a 8 ppm de humedad en 6 horas a 300 °F (148,88 °C). Los resultados se resumen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Serie	Punto de ajuste (°F)	H ₂ O inicial (ppm)	H ₂ O a 4 h (ppm)	H ₂ O a 6 h (ppm)	H ₂ O a 8 h (ppm)
1	300	43	56	8	13
2	287	54	12	10	21
3	277	241	13	12	24
4	250	368	13	16	--
5	230	354	18	28	--
6	200	246	21	23	--

EJEMPLO 5

5 Se llevaron a cabo estudios de cristalización para ilustrar que el granceado de envases preparados a partir de composiciones de poliéster se podía volver a introducir en el procedimiento de extrusión con material de partida después del secado. En este caso, se combinó una combinación 50:50 de escamas de granceado con material de partida que contenía una combinación 50:50 de EB062 y WA314. Las escamas de granceado se produjeron a partir de envases que contenían una combinación 50:50 de EB062 y WA314. El secado se logró utilizando unidades Solidaire (SA) y Continuator de Bepex. Este estudio demostró que las escamas de botella molida (granceado) y el material de partida se podían cristalizar en aproximadamente 2 horas después del procesamiento sin problemas de adherencia o aglomeración. La mezcla de escamas y gránulos se separó para su análisis. La tabla 4 resume los resultados para la parte de escamas y la tabla 5 resume los resultados para la parte de gránulos. Las mediciones de densidad se realizaron por columna de gradiente de densidad. La figura 7 muestra las transiciones térmicas registradas para el calentamiento inicial de los materiales de pared de botella cristalizados, calentados de 40 °C a 10 °C por minuto en una DSC. Los resultados muestran que el material desarrolló una cristalinidad suficiente para permitir el secado en una secadora desecante convencional.

Tabla 4 (50:50 de EB062:WA314, granceado)

Tiempo de procesamiento en SA (min)	Tiempo de procesamiento en Continuator (min)	% de material con color blanco	Densidad* (g/ml)	% de cristalinidad
Suministro	N/A	N/A	≤ 1,30	
20	N/A	0	≤ 1,30	
40	N/A	0	≤ 1,30	
60	N/A	0	≤ 1,30	
70	N/A	0	1,3011	10,5
N/A	0	20	1,3052	12,9
N/A	25	100	1,3098	15,5
N/A	40	100	1,3079	14,4
N/A	60	100	1,3094	15,3
N/A	80	100	1,3107	16,1
N/A	100	100	1,3098	15,5
N/A	120	100	1,3094	15,3

* En esta prueba, la columna por grado de densidad no se configuró para medir densidades por debajo de 1,3 g/ml. Se sabe de trabajos anteriores que las densidades estaban en el intervalo de aproximadamente 1,28.

Tabla 5 (50:50 de EB062:WA314, gránulos de material de partida)

Tiempo de procesamiento en SA (min)	Tiempo de procesamiento en Continuator (min)	% de material con color blanco	Densidad (g/ml)	% de cristalinidad
20	N/A	100	1,311	16,2
40	N/A	100	1,3136	17,7
60	N/A	100	1,3136	17,7

20

ES 2 718 245 T3

Tiempo de procesamiento en SA (min)	Tiempo de procesamiento en Continuador (min)	% de material con color blanco	Densidad (g/ml)	% de cristalinidad
70	N/A	100	1,3117	16,6
N/A	0	100	1,3136	17,7
N/A	25	100	1,3116	16,6
N/A	40	100	1,3156	18,9
N/A	60	100	1,3142	18,1
N/A	80	100	1,3143	18,2
N/A	100	100	1,3109	16,2
N/A	120	100	1,3131	17,5

La tabla 6 muestra que el porcentaje de cristalinidad de la composición de granceado 50:50 fue de 27/140 = 19 %, mientras que la composición de granceado 75:25 desarrolló una cristalinidad de 12/140 = 9 %.

5

Tabla 6

Granceado* de EB062:WA314	Tratamiento de DSC	Tg, °C	Exoterma de cristalización		Endoterma de fusión	
			T máxima (°C)	ΔH, J/g	T máxima (°C)	ΔH, J/g
50:50	Calentamiento inicial**	87	--	--	174, 241	(27)
	Recalentamiento 1	81	177	(-16)	239	(16)
75:25	Calentamiento inicial**	86	--	--	154, 236	(12)
	Recalentamiento 1	81	201	(-1)	236	(1)

* del estudio con Bepex como se describe en el ejemplo 5
 ** calentamiento inicial de muestras cristalizadas del procedimiento con Bepex

La tabla 6 muestra el porcentaje de cristalinidad aproximado calculado del granceado del ejemplo 5. Además, también se procesó una segunda muestra de granceado (75:25 de EB062:WA314) en las mismas condiciones que en el ejemplo 5, y desarrolló una cristalinidad aproximada de aproximadamente un 9 %.

10

La tabla 7 muestra los resultados de los estudios isotérmicos, realizados sobre el material de partida usado para fabricar los envases como se describe en la tabla 6. La cristalinidad aproximada calculada máxima de la entalpía de fusión con 2 horas a 170 °C fue 19/140 = 13,6 % para la composición de granceado 50:50, y 10/140 = 7 % para la composición de granceado 75:25. La figura 8 muestra las exotermas de cristalización de muestras de granceado granuladas durante 120 minutos de exposición a 170 °C en una DSC.

15

Tabla 7

EB062:WA314	Tratamiento de DSC	Tiempo máximo de cristalización, min	Tg, °C	Exoterma de cristalización		Endoterma de fusión	
				T máxima (°C)	ΔH, J/g	T máxima (°C)	ΔH, J/g
50:50	Calentamiento inicial	--	81	170	(-17)	244	(17)
	Cristalización a 170 °C	9	--	--	--	--	--
	Recalentamiento después de la cristalización	--	84	--	--	185, 225, 237	(19)
75:25	Calentamiento inicial	--	82	195	(-5)	242	(7)
	Cristalización a 170 °C	22	--	--	--	--	--
	Recalentamiento	--	83	--	--	185, 224,	(10)

EB062:WA314	Tratamiento de DSC	Tiempo máximo de cristalización, min	Tg, °C	Exoterma de cristalización		Endoterma de fusión	
				T máxima (°C)	ΔH, J/g	T máxima (°C)	ΔH, J/g
	después de la cristalización					236	

EJEMPLO 6

5 Este ejemplo ilustra la capacidad de reciclado de los artículos hechos a partir de la composición del ejemplo 1. Se proporcionaron escamas de envases hechos a partir de la composición del ejemplo 1, así como PET reciclado después del consumo (RPET). Los materiales se lavaron, se secaron y se granularon.

10 Para simular un lavado de reciclaje, las escamas de los envases molidos del ejemplo 1 y RPET se lavaron por separado en un lavado cáustico de NaOH al 1 % y Triton X-100 al 0,3 % (tensioactivo) a 85 °C durante 15 minutos. La proporción de líquido a sólidos fue de 4:1 en peso y se usó un agitador a 880 rpm. Estas condiciones representan un procedimiento de lavado estándar usado para eliminar la suciedad y el adhesivo de la etiqueta durante el procedimiento de recuperación típico. Las escamas lavadas de los dos lotes se enjuagaron, se procesaron en un tanque de inmersión-flotación para eliminar contaminantes de baja densidad y luego se secaron (por separado) a 15 65 °C. Se prepararon combinaciones de un 5, 10, 15 y 25 % de escamas de envases molidos y lavados del ejemplo 1 con RPET.

20 Las combinaciones de escamas que pesaban 20 libras (9,07 kg) se mezclaron completamente y se colocaron en un horno desecante y se secaron a 160 °C/320 °F durante cuatro (4) horas con una carga superior de compresión de 175 libras (79,37 kg)/1,215 libras/pulgada² (8,37 kPa) para simular un sistema comercial con una secadora completa. Las muestras secas se seleccionaron cuidadosamente para detectar aglomerados de más de 3/4 pulgadas (19,05 mm) de diámetro. Los resultados mostraron que las combinaciones de escamas de hasta un 50 % no tenían aglomeración importante. Esta simulación se diseñó para demostrar que estos materiales podían descargarse fácilmente desde una secadora a través de una línea de descarga de 2 pulgadas (50,8 mm). En comparación, 25 combinaciones similares hechas con hasta un 10 % de EB062 produjeron aglomeraciones importantes (más de 3/4 pulgadas (19,05 mm)). Además, las aglomeraciones de estos materiales no se podían aplastar fácilmente.

30 Se realizó una prueba para examinar el efecto de las escamas del envase lavadas del ejemplo 1 tras la extrusión con resina de botella para examinar la supresión del punto de fusión de la combinación compuesta. Las muestras se produjeron como se muestra a continuación

- PFE 001: 100 % de gránulo de control (Invista 1101)
- PFE 002: 75 % de gránulo de control y 25 % de escamas de envases lavados
- PFE 003: 50% de gránulo de control y 50% de escamas de envases lavados

La I.V. en solución se muestra a continuación en la tabla 8.

Tabla 8

Gránulo amorfo (1 ^{er} evento de calentamiento)		
PFE 001	PFE 002	PFE 003
0 %	25 %	50 %
0,745	0,757	0,751

35 El análisis de DSC en las muestras mostró las características enumeradas en la tabla 9 a continuación.

Tabla 9

Muestra	Tratamiento de DSC	Tg, °C	Exoterma de cristalización		Endoterma de fusión	
			Temp. máxima, °C	ΔH, J/g	Temp. máxima, °C	ΔH, J/g
PFE001 100 % de RPET	Calentamiento inicial	82	138	(-28)	249	(31)
	Recalentamiento 1	78	135	(-24)	246	(35)

Muestra	Tratamiento de DSC	Exoterma de cristalización			Endoterma de fusión	
		Tg, °C	Temp. máxima, °C	ΔH, J/g	Temp. máxima, °C	ΔH, J/g
PFE 002 75 % de RPET	Calentamiento inicial	82	147	(-29)	250	(31)
	Recalentamiento 1	79	146	(-30)	245	(30)
PFE 003 50% de RPET	Calentamiento inicial	82	150	(-27)	246	(27)
	Recalentamiento 1	79	153	(-26)	244	(26)

Cada una de las combinaciones tenía un punto de fusión abrupto en el primer recalentamiento a 246, 245 y 244. Los datos también muestran que cada una de las combinaciones tiene una exoterma de cristalización pronunciada a 135, 146 y 153 °C, respectivamente, con exotermas de cristalización >20 J/g. La figura 12 muestra las transiciones térmicas registradas para el primer recalentamiento de las muestras granuladas calentadas desde el estado amorfo a 10 °C por minuto en una DSC. Este ejercicio muestra que las escamas lavadas hecha del material del ejemplo 1, extruidas en estado fundido con hasta un 50 % del material de control, no tuvieron una supresión importante de la temperatura de fusión o de las características de cristalización.

5

10 **EJEMPLO 7**

Este ejemplo ilustra que las botellas moldeadas por extrusión y soplado a partir de composiciones de poliéster que contienen combinaciones 50:50 y 75:25 de EB062:WA314 pueden mostrar buena claridad. Es deseable lograr valores de turbidez de un 12 % o menos, especialmente de un 10 % o menos, medidos a un espesor de pared de 30 mils (0,76 mm) usando un Hunter Color Quest XE según la norma ASTM D 1003-7, D65/10. La tabla 10 a continuación muestra los valores de turbidez para las secciones de pared del envase.

15

Tabla 10

Composición	Pared promedio	Turbidez (%)
EB062:WA314	Espesor (mils)	D65/10
100:0 (control)	31,2	2,9
50:50	30,5	4,6
50:50	28,2	8,3
75:25	21,5	7,3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de poliéster para moldeo por extrusión y soplado, que comprende un primer copolímero de poliéster que no muestra un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos, un segundo poliéster que tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos, y de un 0,1 a un 5 % en peso de un prolongador de cadena seleccionado del grupo que consiste en anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, ácido trimelítico, derivados haloformílicos de los mismos y combinaciones de los mismos, en la que el primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster tienen una proporción ponderal de 10:90 a 90:10, en la que el tiempo máximo de cristalización se define como los máximos correspondientes a la exoterma que acompaña a la cristalización, que se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) al trazar el flujo de calor normalizado (W/g) frente al tiempo (min) para un polímero amorfo inactivado, mantenido isotérmicamente a 170 °C en atmósfera de nitrógeno.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de poliéster no muestra un tiempo máximo de cristalización de menos de 60 minutos.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el segundo poliéster tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 15 minutos.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de poliéster comprende un copolímero de tereftalato de poli etileno ligeramente ramificado y/o no ramificado de ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico y/o 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de poliéster comprende un copolímero de tereftalato de polietileno ligeramente ramificado y/o no ramificado de ácido isoftálico.
- 30 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el segundo poliéster comprende hasta un 100 % en peso de tereftalato de polietileno reciclado.
- 35 7. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de prolongador de cadena varía de un 0,1 a un 0,5 % en peso.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un agente de ramificación seleccionado del grupo que consiste en pentaeritritol, trimetilolpropano y combinaciones de los mismos, y en la que la cantidad de agente de ramificación varía de un 0,01 a un 1 % en peso.
- 40 9. Un procedimiento de moldeo por extrusión y soplado de un artículo, que comprende:
 combinar un primer componente de copolímero de poliéster seco, un segundo componente de poliéster seco y de un 0,1 a un 5 % en peso de un prolongador de cadena seleccionado del grupo que consiste en anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, ácido trimelítico o derivados haloformílicos de los mismos, para formar un material de suministro adecuado para moldeo por extrusión y soplado; en el que el primer copolímero de poliéster no muestra un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos y el segundo poliéster tiene un tiempo máximo de cristalización de menos de 45 minutos, en el que el primer copolímero de poliéster y el segundo poliéster tienen una proporción ponderal de 10:90 a 90:10; en el que el tiempo máximo de cristalización se define como los máximos correspondientes a la exoterma que acompaña a la cristalización, que se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) al trazar el flujo de calor normalizado (W/g) frente al tiempo (min) para un polímero amorfo inactivo mantenido isotérmicamente a 170 °C en atmósfera de nitrógeno; y
 50 suministrar el material de suministro a una máquina de moldeo por extrusión y soplado para formar un artículo extruido.
- 55 10. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende además combinar material de granceado con el material de suministro en una cantidad de hasta un 90 % en peso basado en el peso total del material de suministro.
- 60 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el material de granceado se combina en una cantidad de hasta un 50 % en peso basado en el peso total del material de suministro.
- 65 12. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el primer copolímero de poliéster comprende un copolímero de tereftalato de polietileno no ramificado o ligeramente ramificado de ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol, ácido isoftálico o combinaciones de los mismos.
13. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el segundo poliéster comprende hasta un 100 % en peso de tereftalato de polietileno reciclado.
14. Un artículo obtenible de acuerdo con la reivindicación 9.

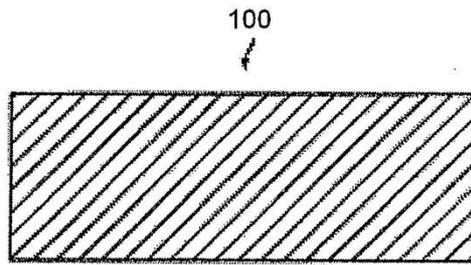


FIG. 1A

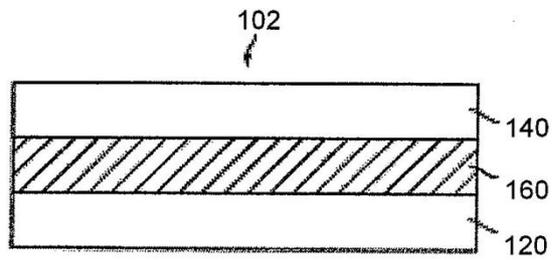


FIG. 1B

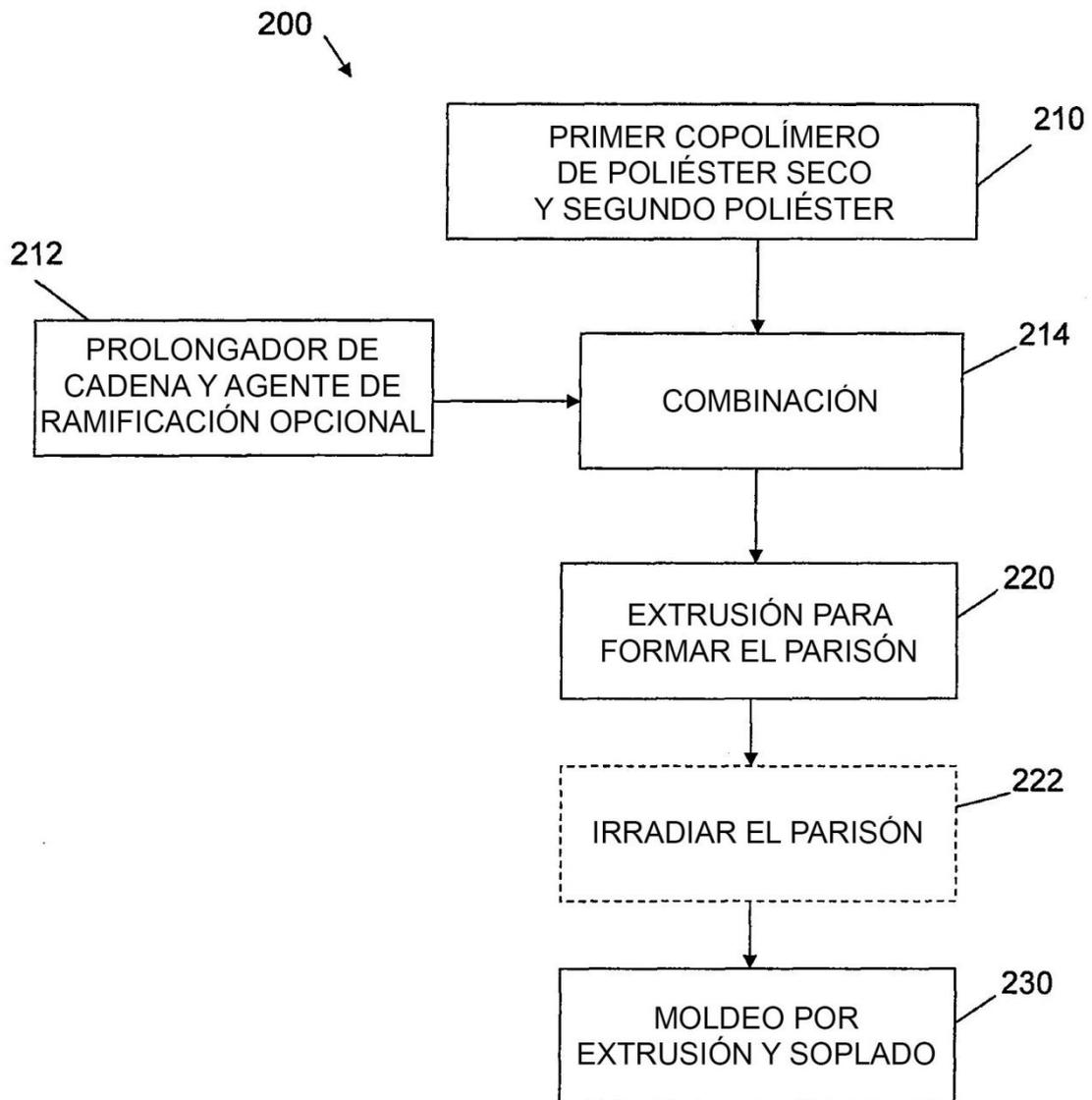


FIG. 2

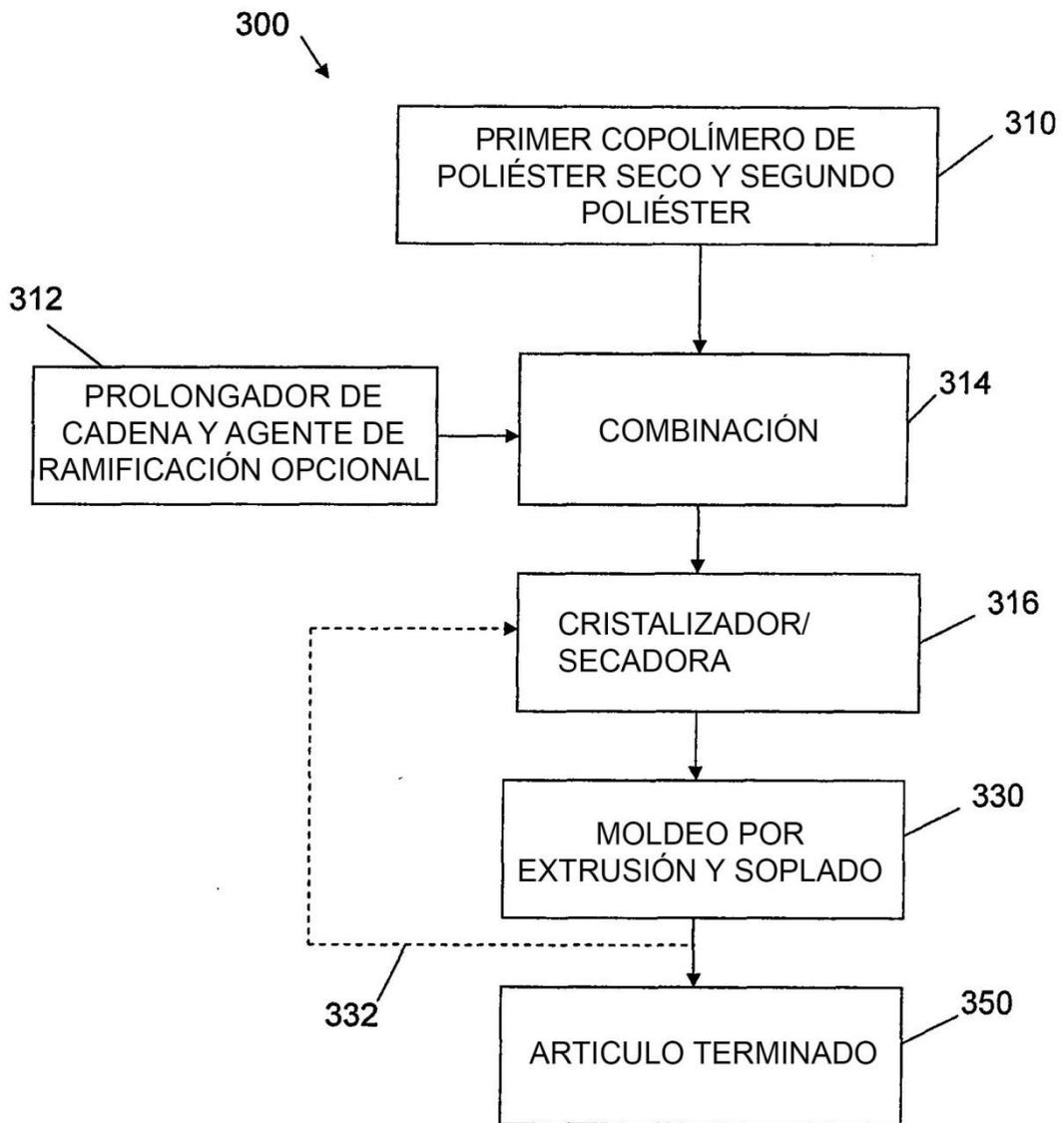


FIG. 3A

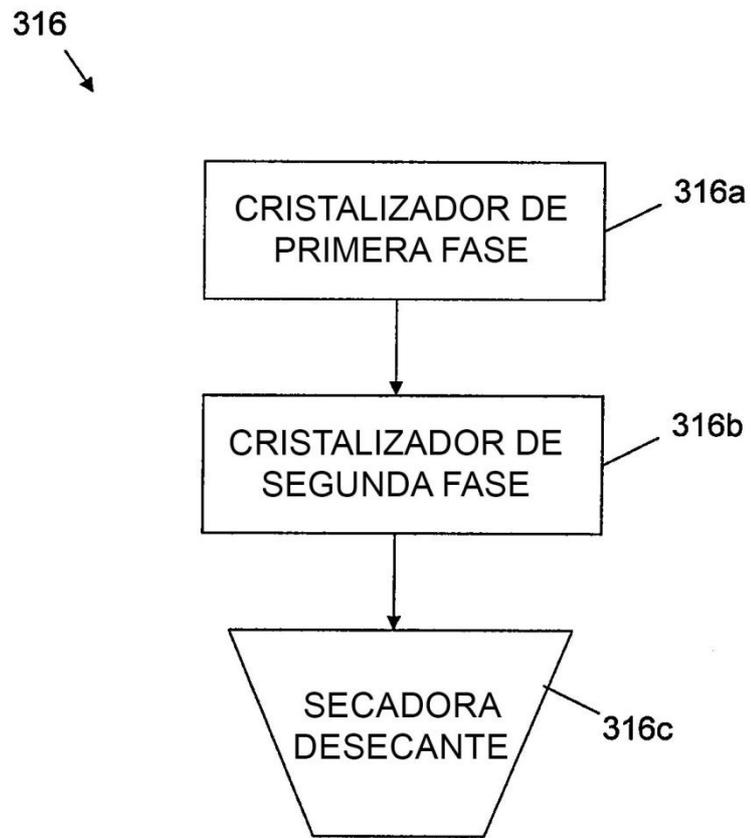


FIG. 3B

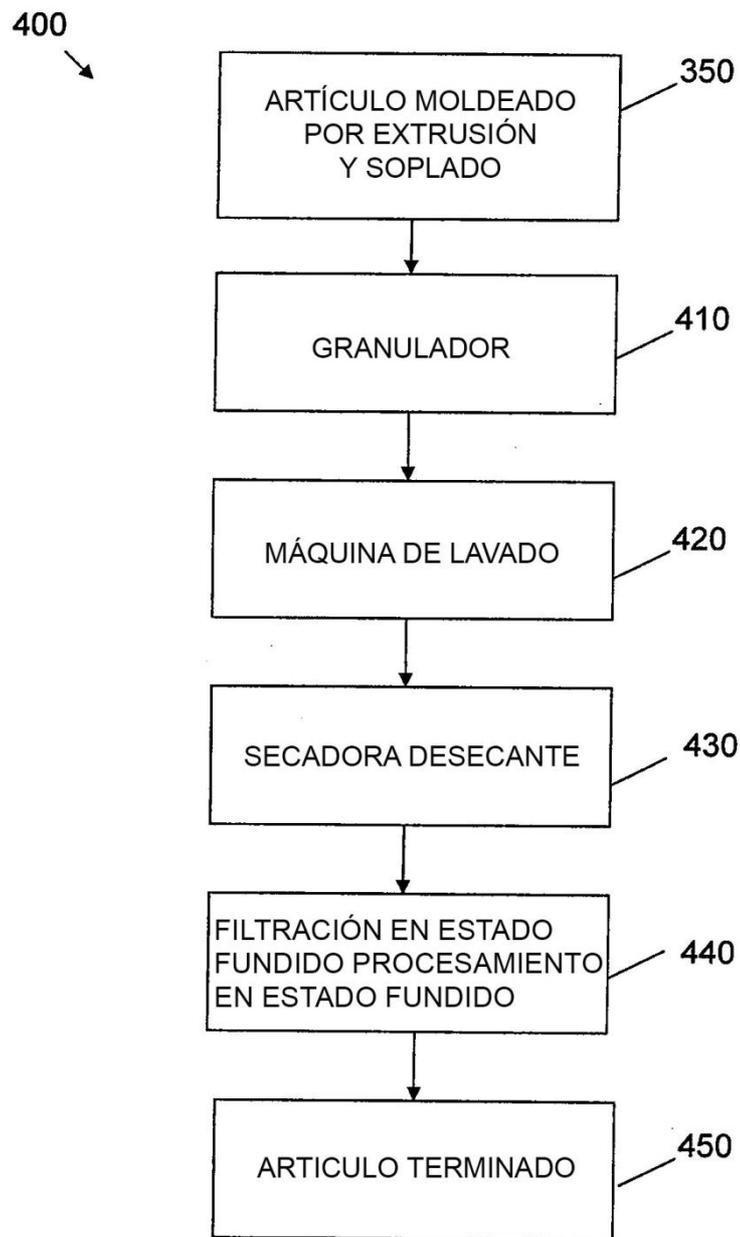


FIG. 4

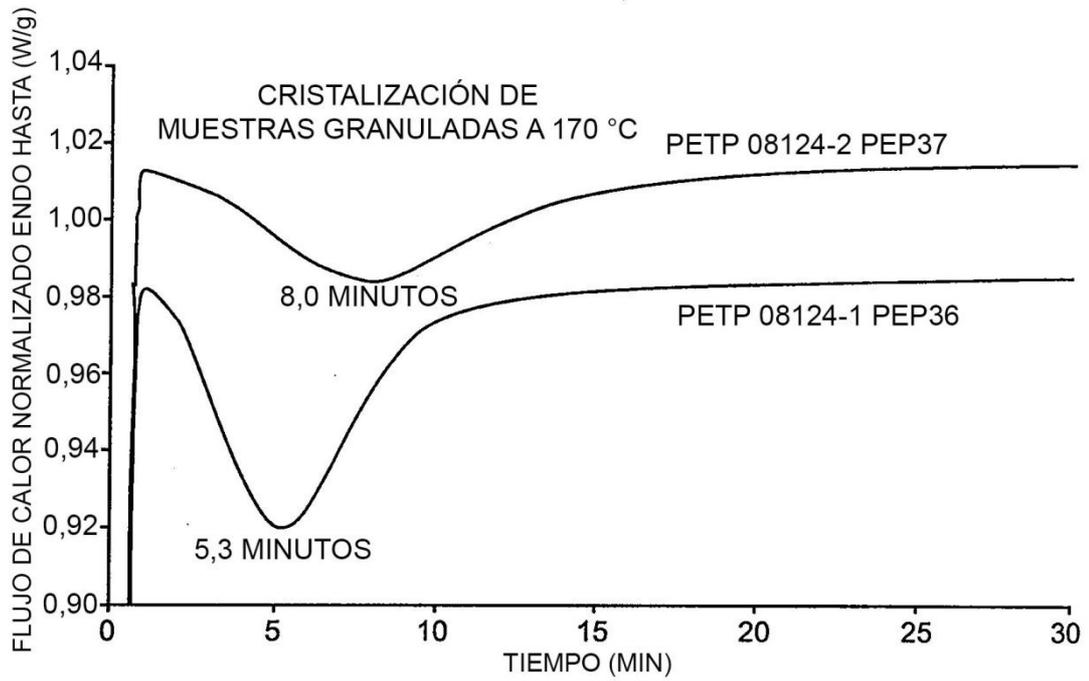


FIG. 5

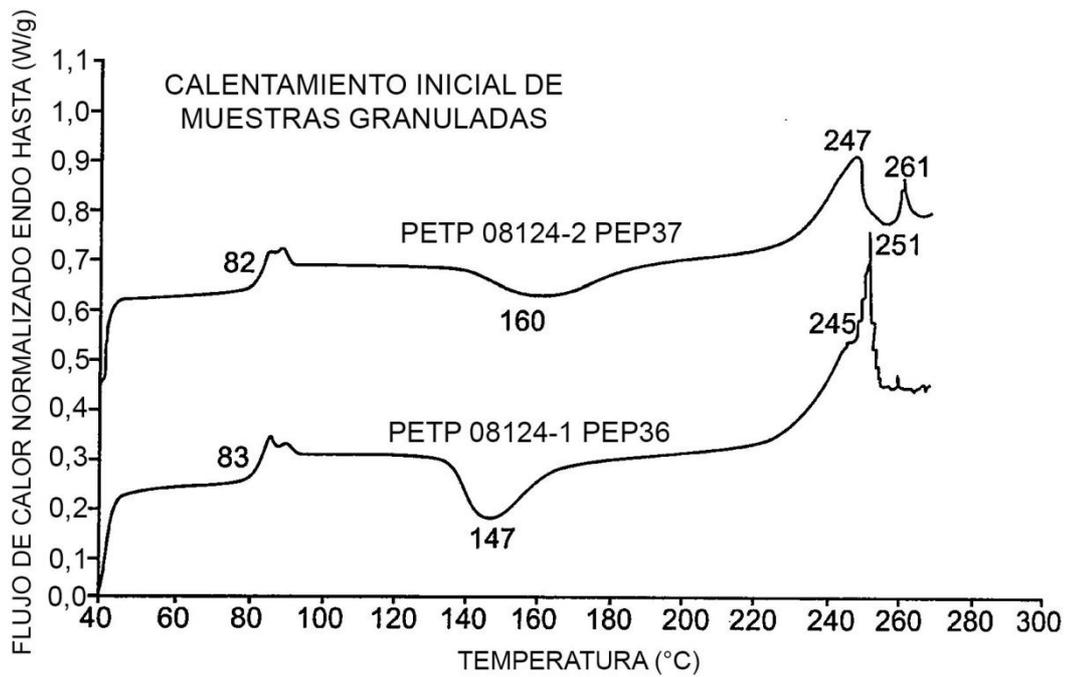


FIG. 6

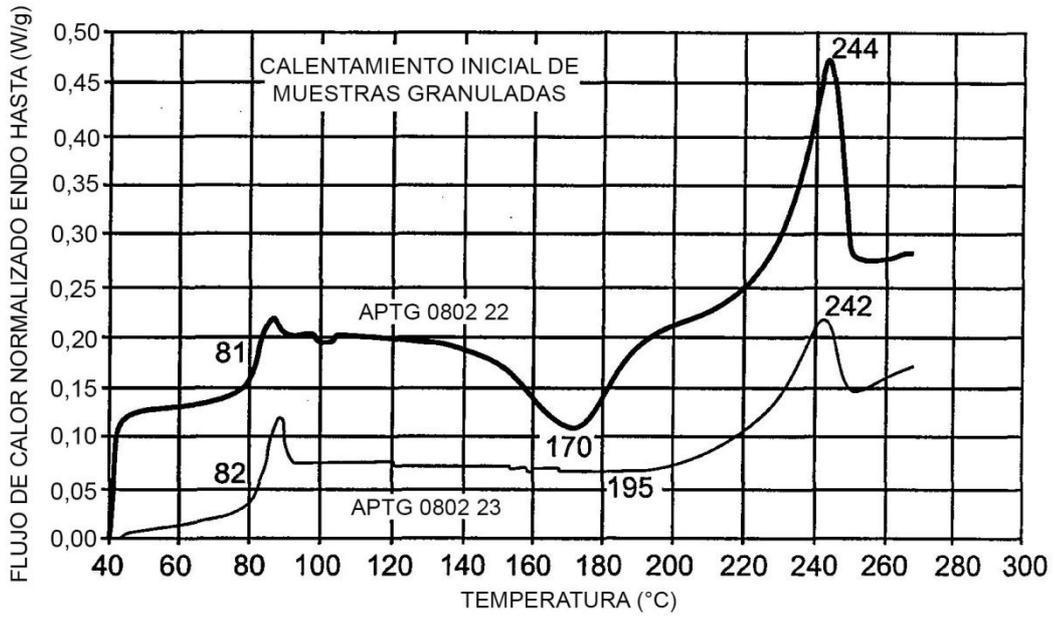


FIG. 7

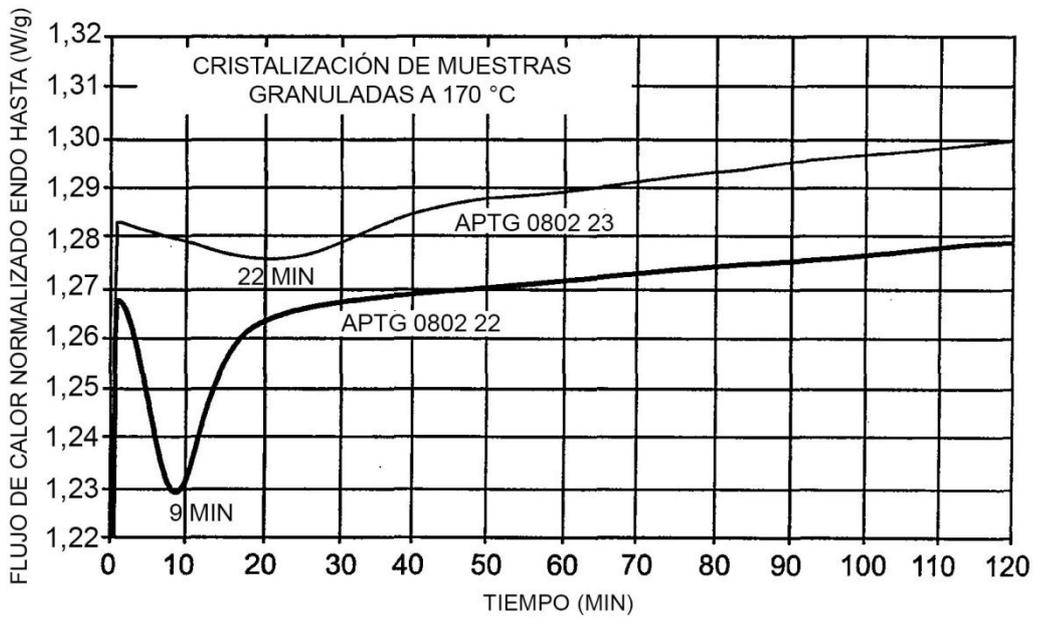


FIG. 8

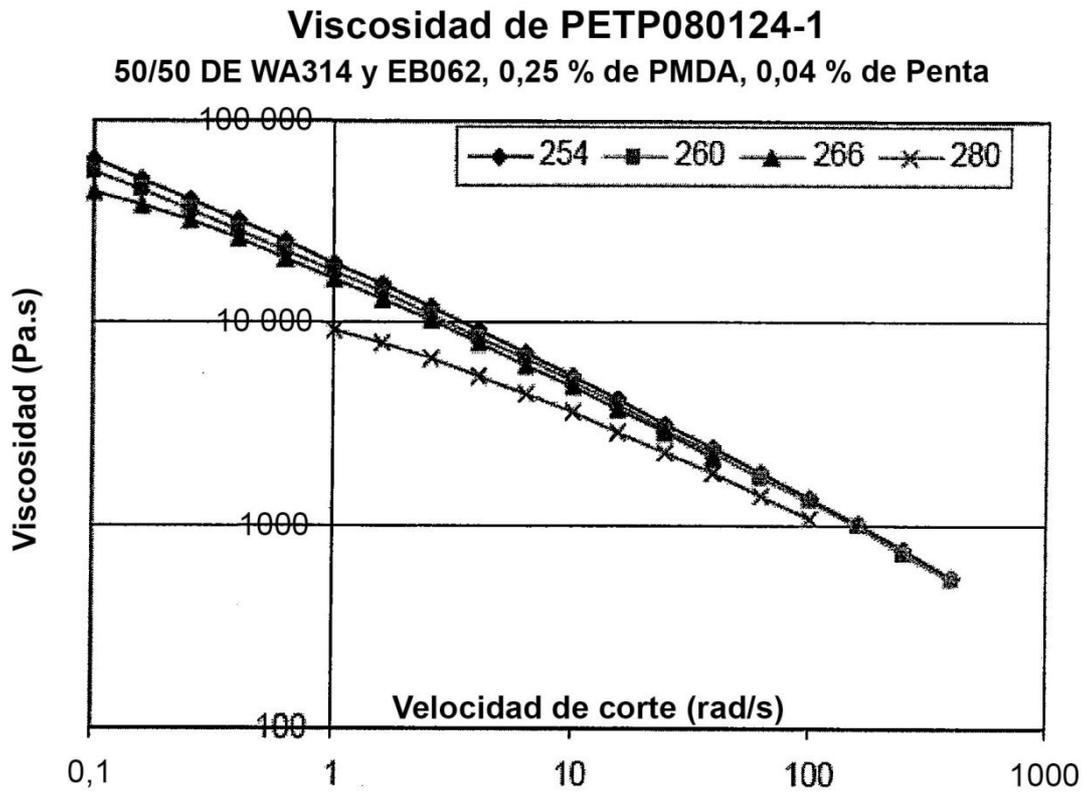


FIG. 9

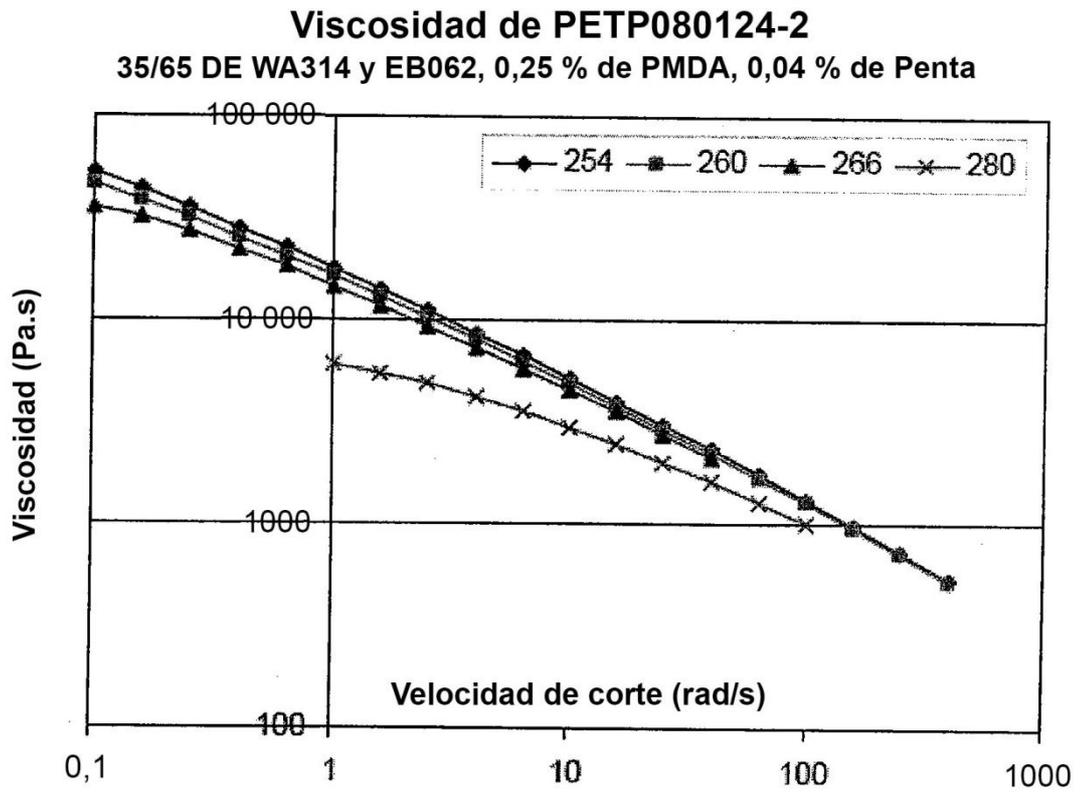


FIG. 10

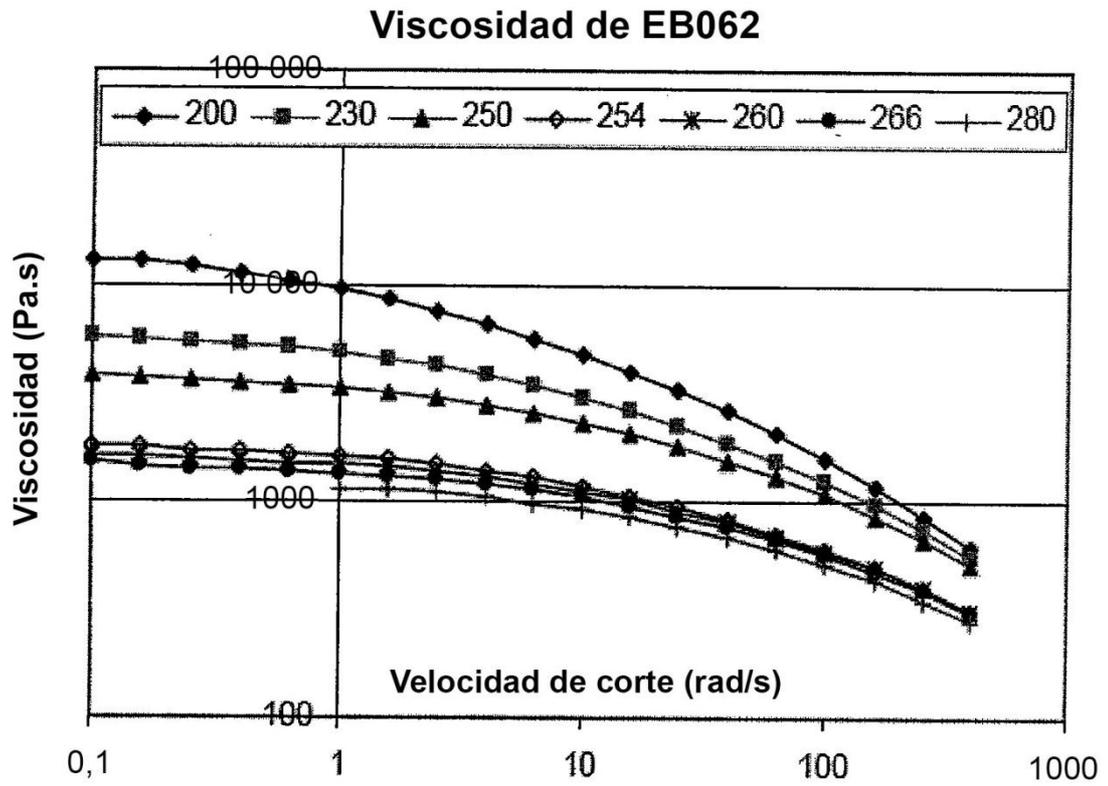


FIG. 11

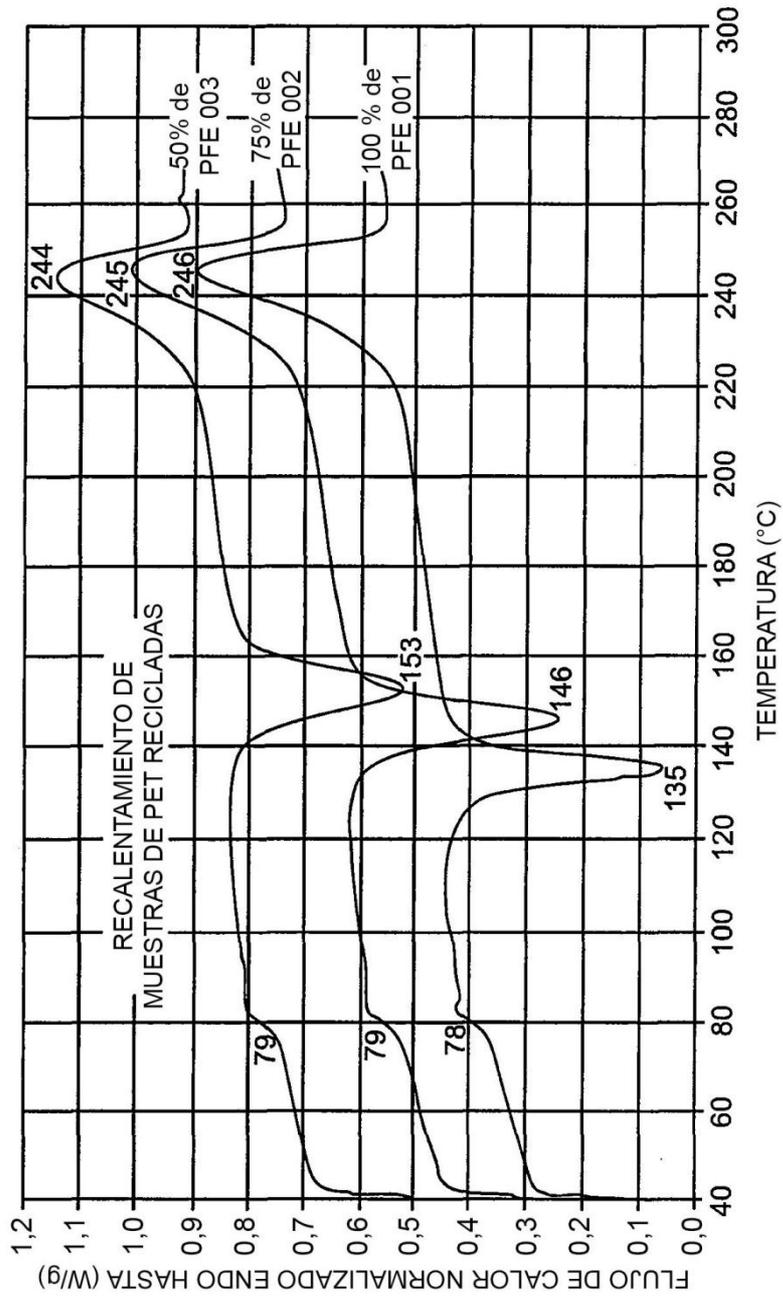


FIG. 12

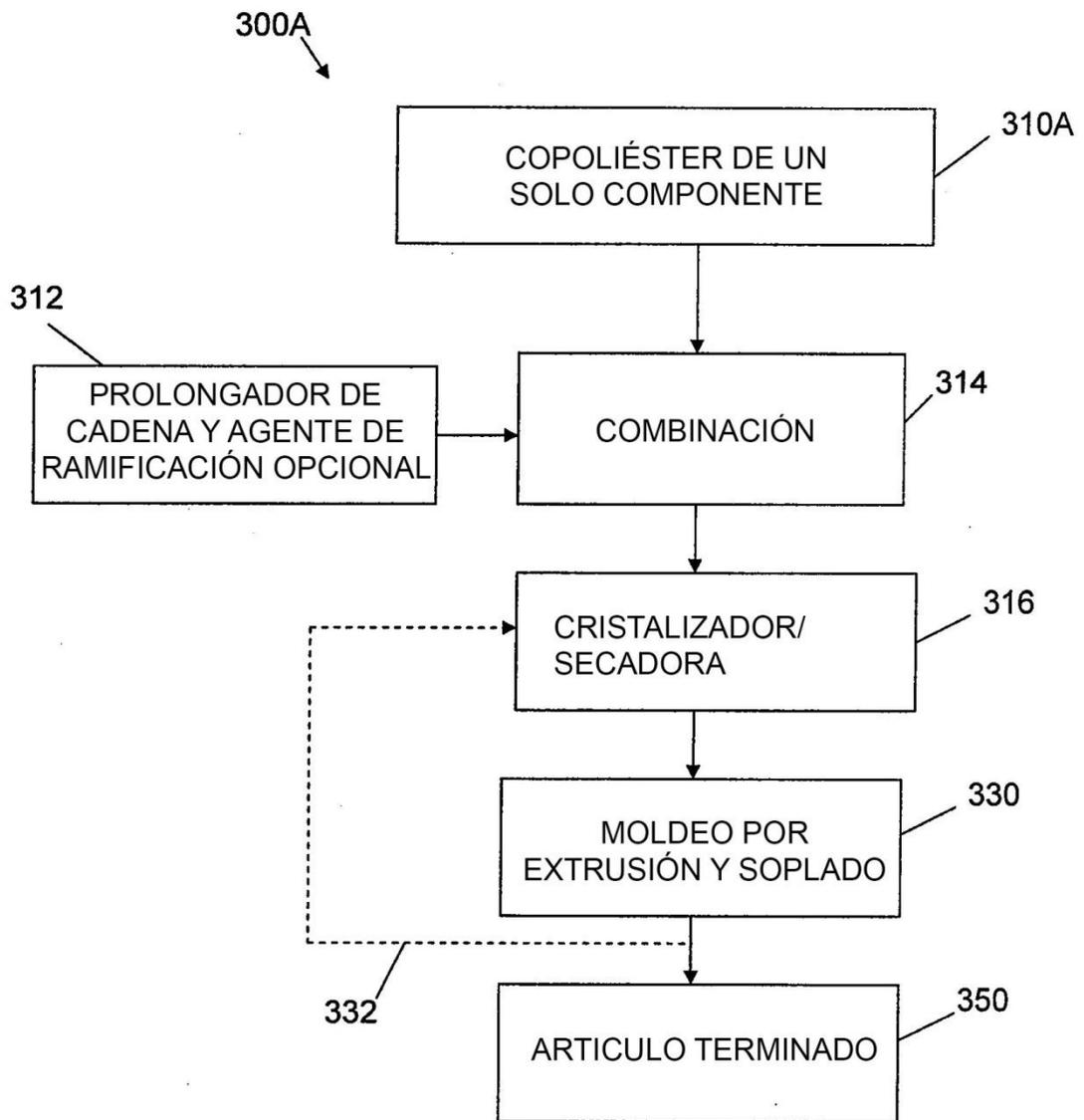


FIG. 13