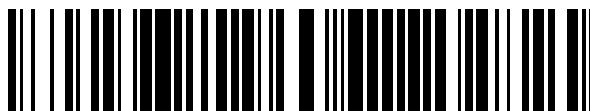


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 365 627**

51 Int. Cl.:

B29B 9/12 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)

B29B 17/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2006 PCT/EP2006/050256**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2006 WO06077213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2006 E 06707735 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **02.11.2016 EP 1841575**

54 Título: **Pastillas compartimentadas con polímeros similares de diferentes viscosidades para una procesabilidad mejorada**

30 Prioridad:

18.01.2005 US 644613 P

18.01.2005 US 644622 P

24.01.2005 US 646329 P

05.05.2005 US 677829 P

31.10.2005 US 731789 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
17.02.2017

73 Titular/es:

M&G USA CORPORATION (100.0%)

State Route 2

Apple Grove, West Virginia 25502, US

72 Inventor/es:

RICHARDSON, DELANE N.;

SISSON, EDWIN A.;

FERRARI, GIANLUCA;

GASTALDO, DAN y

MASSEY, FREDDIE L.

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

DESCRIPCIÓN

Pastillas compartimentadas con polímeros similares de diferentes viscosidades para una procesabilidad mejorada

5 Prioridad y referencias cruzadas

Esta solicitud de patente reivindica el beneficio de la prioridad de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos nº de serie 60/644.613 presentada el 18 de enero de 2005, la solicitud de patente provisional de Estados Unidos nº de serie 60/646.329 presentada el 24 de enero de 2005, la solicitud de patente provisional de Estados Unidos nº de serie 60/677.829 presentada el 5 de mayo de 2005, la solicitud de patente provisional de Estados Unidos nº de serie 60/731.789 presentada el 31 de octubre de 2005 y la solicitud de patente provisional de Estados Unidos nº de serie 60/644.622 presentada el 18 de enero de 2005.

15 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La invención se refiere en general a una pastilla o aglomerado termoplástico multicomponente compartimentado o zonificado según las reivindicaciones 1 a 6, que proporciona una composición con un tiempo medio de cristalización más lento que una pastilla dispersada homogéneamente de la misma viscosidad intrínseca. Dicha pastilla es útil en procesos de moldeo por inyección.

La invención se refiere también a un proceso para la fabricación de dicha pastilla o aglomerado según la reivindicación 16.

25 Técnica relacionada

En el proceso de moldeo por inyección, se inyecta polímero en el molde estando habitualmente la parte más densa donde el material se inyecta en el molde, llamada la punta. Debido que esta punta cristalizará primero, la pieza debe mantenerse en el molde suficiente tiempo para enfriar para evitar la cristalización en la punta. Si el polímero cristaliza más lentamente, la pieza puede retirarse del molde antes, reduciendo por tanto el tiempo de ciclo y mejorando la economía de la operación de moldeo.

Es también ventajoso combinar materiales, tales como poliéster reciclado postconsumo y poliéster virgen, en una pastilla. Sin embargo, cuando se hace esto en forma de una combinación homogénea, el polímero resultante tiene una velocidad de cristalización mucho más rápida (o menor tiempo medio de cristalización). Esta velocidad aumentada de cristalización alarga el tiempo del ciclo del moldeo por inyección.

Existe también la necesidad de un modo para combinar dos materiales y conseguir una distribución de viscosidad intrínseca (V.I.) más uniforme o un gradiente de V.I. reducido desde la superficie del aglomerado al núcleo. Las ventajas de una distribución de V.I. más uniforme se describen en la solicitud de patente de Estados Unidos 2005/0196566. Las ventajas clave de tener una distribución de V.I. más uniforme por la pastilla son una menor caída de peso molecular durante la extrusión y un consumo reducido de energía.

Sin embargo, la solicitud de patente de Estados Unidos 2005/0196566 consigue esto extruyendo un producto fundido que tiene una viscosidad intrínseca de 0,70 (dl/g) y aumentando ligeramente entonces la V.I. mediante polimerización en fase sólida. Aunque la solicitud de patente de Estados Unidos 2005/0196566 contempla el uso de poliéster reciclado, no menciona nada sobre combinarlo en una estructura de aglomerado zonificado o compartimentado.

Existe por lo tanto la necesidad de combinar dos polímeros similares de manera que pueda conseguirse una velocidad de cristalización más lenta y que proporcione los beneficios de tener un gradiente de V.I. reducida del núcleo a la superficie.

55 Sumario de la invención

Esta invención da a conocer una pastilla compartimentada que comprende un primer compartimento que comprende un primer polímero termoplástico cristizable y un segundo compartimento que comprende un segundo polímero termoplástico cristizable, en la que el segundo compartimento está localizado de modo que al menos una porción del segundo compartimento se encuentre entre el centroide de la pastilla y el primer compartimento, y en la que la viscosidad en estado fundido del primero polímero termoplástico cristizable no es la misma que la viscosidad en estado fundido del segundo polímero termoplástico cristizable.

Se da a conocer adicionalmente que la primera y segunda resinas termoplásticas cristalizables son de poliéster, y que las resinas pueden ser también similares en que al menos un 85% en moles de las unidades repetidas poliméricas de la segunda resina termoplástica cristizable son las mismas que la mayoría de las unidades

repetidas de la primera resina termoplástica cristalizable. Las realizaciones preferidas se seleccionan del grupo constituido por polímeros de poli(tereftalato de etileno) cristalizables.

5 Se da a conocer también que el segundo polímero termoplástico cristalizable se selecciona del grupo constituido por desechos industriales o desechos postconsumo o es un poliéster reciclado postconsumo regulado por la FDA.

También se a da conocer que la segunda resina termoplástica tiene una viscosidad en estado fundido mayor que la viscosidad en estado fundido de la primera resina termoplástica.

10 También se a da conocer un proceso para fabricar un aglomerado con un gradiente de V.I. reducido, que comprende las etapas de: 1) fabricar un pastilla compartimentada que comprende un primer compartimento que comprende un primer polímero termoplástico cristalizable y un segundo compartimento que comprende un segundo polímero termoplástico cristalizable, en el que el segundo compartimento está localizado de modo que al menos una porción
15 del segundo compartimento se encuentra entre el centroide de la pastilla y el primer compartimento, en el que la viscosidad intrínseca del segundo polímero termoplástico cristalizable es mayor que la viscosidad intrínseca del primer polímero termoplástico cristalizable, 2) cristalizar el primer polímero termoplástico cristalizable, 3) calentar la pastilla compartimentada en presencia de una fuerza impulsora a una temperatura en el intervalo de 140°C a 1°C por debajo de la temperatura a la que se vuelve líquido el primer polímero cristalizable y 4) mantener la pastilla en el intervalo de temperaturas en presencia de una fuerza impulsora durante un tiempo suficiente para aumentar la
20 viscosidad intrínseca de la pastilla al menos 0,05 dl/g.

Se da a conocer adicionalmente que el proceso usa una pastilla en la que al menos un 85% de las unidades repetidas poliméricas del segundo polímero termoplástico cristalizable tienen la misma estructura química que al menos un 85% de las unidades repetidas del primer polímero termoplástico cristalizable, y/o en la que un 85% de las
25 unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.

Se da a conocer adicionalmente también que el segundo polímero termoplástico cristalizable usado en el proceso se selecciona del grupo de polímeros termoplásticos que han sido sólidos y se han refundido al menos una vez desde su fabricación original, desechos industriales y desechos postconsumo, poliéster postconsumo y poliéster reciclado postconsumo regulado por la FDA. Se da a conocer adicionalmente que al menos un 85% de las unidades repetidas poliméricas del segundo polímero termoplástico cristalizable tienen la misma estructura química que al menos un 85% de las unidades repetidas del primer polímero termoplástico cristalizable. Se da a conocer también que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable usado en el proceso son de tereftalato de etileno.

35 Es también preferible seleccionar el segundo polímero termoplástico cristalizable del grupo constituido por un segundo polímero termoplástico cristalizable con al menos un 85% de las unidades poliméricas repetidas que tienen la misma estructura química que al menos un 85% de las unidades repetidas del primer polímero termoplástico cristalizable, o en que incluso más de un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.
40

Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 exhibe un aglomerado de resina con dos compartimentos o zona en la configuración de núcleo-vaina.

La figura 2 exhibe un aglomerado de resina con dos compartimentos o zonas en la configuración de núcleo-vaina en que el núcleo se encapsula, rodea o encierra por una capa de vaina exterior.

50 La figura 3 exhibe un aglomerado de resina con tres compartimentos o zonas en una configuración multicapa o intercalada.

La figura 4 exhibe un aglomerado de resina de tres zonas compartimentadas configurado en dos capas concéntricas que rodean un núcleo.

55 Descripción detallada de la invención

Los polímeros de policondensación de alto peso molecular se fabrican tradicionalmente en un proceso en dos etapas. El proceso de fusión convierte los materiales brutos en oligómeros de bajo peso molecular y eleva entonces los oligómeros de bajo peso molecular hasta un polímero eliminando los subproductos de reacción del líquido. El
60 peso molecular, o viscosidad intrínseca, se aumenta hasta que la viscosidad en estado fundido alcanza el punto en que es demasiado difícil física o económicamente transportar el líquido o reactivar la superficie líquida para la eliminación de subproductos. En este punto, se solidifica en polímero y se corta en gránulos pequeños o pastillas, todos los cuales son conocidos como pastillas. Entonces se someten las pastillas a polimerización en fase sólida que aumenta el peso molecular del material de la pastilla al exponer la pastilla a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero y a una fuerza impulsora externa tal como vacío o gas inerte. Típicamente, la temperatura está en el intervalo de 140°C a 1°C por debajo de la temperatura a la que la pastilla se vuelve líquida, o el polímero se
65

funde.

La pastilla convencional, como se produce por la polimerización en fase fundida o extrusor, es homogénea con una distribución de peso molecular muy estrecha (pequeño gradiente de V.I.). La cubierta de la pastilla tiene el mismo peso molecular que el centro de la pastilla. La viscosidad intrínseca dentro de la pastilla y la posterior variación de la viscosidad en estado fundido pueden determinarse mediante los ensayos descritos a continuación, que miden la variación de viscosidad intrínseca dentro de la pastilla.

En la polimerización en fase sólida, los subproductos de reacción se difunden a través de la pastilla y escapan de la cubierta a un gas inerte o vacío. Se ha propuesto incluso usar aire como fuerza impulsora. El aire no es preferido debido a que la presencia de oxígeno crea una reacción competitiva que degrada la viscosidad en estado fundido de la superficie y causa color en el polímero.

La reacción de polimerización en fase sólida en la pastilla inicialmente se controla cinéticamente y se desplaza rápidamente a controlada por difusión, progresando la polimerización del material más cercano a la superficie más rápido que la polimerización del material interno. Por tanto, al contrario que la polimerización en estado fundido, la polimerización en fase sólida crea una pastilla con un material de mayor peso molecular en la superficie de la pastilla de lo que existe en el centro de la pastilla. Puesto que la viscosidad en estado fundido aumenta a medida que aumenta el peso molecular (viscosidad intrínseca), la viscosidad en estado fundido en la superficie es mayor que la viscosidad en estado fundido en el núcleo.

A medida que los diseños de polimerización en fase sólida se han vuelto más avanzados, la industria se ha desplazado a un peso molecular cada vez menor en la pastilla fundida. Cuanto menor es el peso molecular del fundido, más largo es el tiempo de polimerización en fase sólida necesario para alcanzar el peso molecular agregado medido por la viscosidad intrínseca. Es crítico entender que la viscosidad intrínseca es simplemente la medida del tiempo de flujo de una cantidad conocida de pastillas disueltas en una cantidad predeterminada de disolvente. Por tanto, en realidad, la medida de la viscosidad intrínseca es solo un sucedáneo del peso molecular. Como se demuestra en los ejemplos descritos a continuación, dos pastillas puede tener la misma viscosidad intrínseca (o tiempo de flujo a través de un orificio cuando se disuelven en un disolvente) pero tener una distribución de viscosidad intrínseca enteramente diferente en la pastilla y por lo tanto diferentes propiedades térmicas y viscosidades en estado fundido. Se observa que la viscosidad en estado fundido se mide por el tiempo que tarda la composición polimérica fundida en fluir a través de un orificio, mientras que la viscosidad intrínseca mide el tiempo para que una composición solvatada fluya a través de un orificio. El uso de alimentaciones de peso molecular bajo crea un mayor diferencial de peso molecular del núcleo a la cubierta de la pastilla después de polimerizar la pastilla en fase sólida. En algunos casos, el peso molecular del centro de la pastilla puede incluso permanecer sin cambios. Este gradiente de peso molecular y la viscosidad en estado fundido de la pastilla son tan altos como para afectar negativamente a la operación de moldeo por inyección respecto a pastillas producidas a partir de polímero fundido con un alto peso molecular. La razón para la drástica diferencia de rendimiento es que la viscosidad en estado fundido aumenta exponencialmente con cada incremento de la viscosidad intrínseca.

Las siguientes tablas muestran este efecto sobre resinas estándares comerciales dispersadas homogéneamente. La Tabla I muestra la viscosidad intrínseca de 1 g de pastilla cuando se han disuelto de la pastilla las capas sucesivas de las pastillas como se describe en la sección de procedimiento de ensayo. Se enumera también la viscosidad en estado fundido a cizalla cero teórica de polímero a esa viscosidad intrínseca. La distribución del peso molecular en la pastilla puede caracterizarse como delta de viscosidad intrínseca (dl/g), que es la viscosidad intrínseca de la capa externa menos la viscosidad intrínseca de la capa interna, y como la relación de viscosidad en estado fundido a cizalla cero, que es la viscosidad en estado fundido a cizalla cero de la capa de superficie dividida entre la viscosidad en estado fundido a cizalla cero del centro. Una mayor delta de viscosidad intrínseca (V.I.) indica una V.I. mucho mayor en la superficie que una mayor relación de viscosidad en estado fundido a cizalla cero. En contraposición, la pastilla producida homogéneamente debería tener casi una delta de V.I. de casi 0,0, y una relación de viscosidad en estado fundido a cizalla cero de 1,0, inmediatamente después de la fabricación en estado fundido y antes de la polimerización en fase sólida.

Tabla I. PESOS CONCÉNTRICOS DE 1,0 G DE POLIÉSTER PARTIENDO DE 0,58 (dl/g) DE MATERIAL POLIMERIZADO FUNDIDO Y POLIMERIZADO EN FASE SÓLIDA A 0,81 (dl/g)

Tiempo de disolución (min)	Peso de muestra disuelta (g)	% de la muestra inicial de 1 g disuelta	% en peso acumulativo	Viscosidad intrínseca (dl/g)	Viscosidad en estado fundido a cizalla cero teórica a 290°C (1000 poise)
0,5	0,0451	4,45	4,45	0,914	15,2
1,0	0,0697	6,88	11,33	0,890	13,3
1,5	0,0865	8,53	19,86	0,886	13,0
3,0	0,1443	14,24	34,1	0,868	11,8

2,0	0,0920	9,08	43,18	0,860	10,6
2,0	0,0858	8,46	51,64	0,832	9,5
2,5	0,0981	9,68	61,32	0,807	8,1
2,8	0,0889	8,77	70,09	0,784	7,1
3,5	0,100	9,87	79,96	0,757	5,9
8,0	0,1265	12,48	92,44	0,789	7,3
*	0,0619	6,11	98,55	0,706	4,2

*No hay tiempo de disolución para esta muestra ya que esta es la cantidad que queda después de las disoluciones previas.

La Tabla II muestra el impacto de partir de diversas viscosidades intrínsecas en estado fundido y polimerizar el material en fase sólida a 0,81 y 0,84 dl/g. Cuanto menor sea la viscosidad intrínseca inicial y mayor la viscosidad intrínseca final, mayor se volverá la viscosidad intrínseca en la superficie y mayor será la diferencia de superficie a núcleo.

Tabla II. VARIACIONES DE VISCOSIDAD INTRÍNSECA DENTRO DE LA PASTILLA A DIFERENTES VISCOSIDADES INTRÍNSECAS EN ESTADO FUNDIDO

V.I. en estado fundido de partida (dl/g)	V.I. de la combinación final (dl/g)	V.I. de superficie (dl/g)	V.I. del centro (dl/g)	Viscosidad en estado fundido a cizalla cero teórica de superficie a 290°C (1000 poise)	Viscosidad en estado fundido a cizalla cero teórica de centro a 290°C (1000 poise)	Delta de V.I. (superficie-centro)	Relación de V.I. a cizalla cero de superficie a centro
0,46	0,79	1,051	0,667	30,7	3,1	0,384	9,8
0,58	0,806	0,967	0,713	20,2	4,4	0,254	4,6
0,46	0,830	1,115	0,693	41,3	3,8	0,422	10,9
0,58	0,808	1,003	0,694	24,3	3,8	0,309	6,4

El gradiente y la alta viscosidad en estado fundido asociada en la superficie se reducen extruyendo la pastilla del reactor de fusión a una pastilla compartimentada o zonificada en que el compartimento o zona externo comprende un material fundido de bajo peso molecular y el compartimento o zona interno comprende un polímero similar, pero con un mayor peso molecular o viscosidad intrínseca. La frase polímero similar se define a continuación, pero en general significa que un 85% de las unidades repetidas del polímero son iguales.

A menudo es también ventajoso combinar dos materiales de la misma estructura química, tales como en operaciones de reciclado. Sin embargo, cuando se combinan los materiales, a menudo se crea una composición que cristaliza mucho más rápido que cualquiera de los dos materiales de partida. Aunque sin ligarse a teoría alguna, se postula que esto es debido al hecho de que las dos entidades separadas dispersadas homogéneamente por una pastilla actúan como agentes de nucleación entre sí. Esta observación se demuestra en la Tabla III de la sección experimental, en que el aglomerado compartimentado tiene un tiempo medio de cristalización más largo que la misma composición en una pastilla dispersada homogéneamente. Se observa también que la cantidad total de cristalinidad es menor para el artículo en estado sólido de esta invención, por tanto se usa menor energía para fundir el material durante la operación de inyección.

Como se describe a continuación, las siguientes realizaciones demuestran cómo la estructura compartimentada o zonificada supera los problemas de producir una pastilla de bajo peso molecular y polimerizar en fase sólida la pastilla hasta viscosidades intrínsecas mayores: combinando dos materiales en la misma pastilla y consiguiendo un tiempo medio de cristalización más lento que combinando los materiales dispersados homogéneamente por la pastilla.

Las palabras pastilla, aglomerado y partícula se usan intercambiabilmente. Las formas y/o tamaños preferidos de las pastillas son esféricas con diámetros preferidos de 0,05 cm a 0,3 cm, hemisféricas con una sección transversal máxima preferida de 0,1 cm a 0,6 cm o cilindros rectos circulares con un diámetro preferido de 0,05 mm a 0,3 mm y una longitud de 0,1 cm a 0,6 cm. La pastilla no ha de confundirse con una fibra, que tendrá una relación de aspecto alta (longitud de hebra a diámetro) de al menos 15, siendo la relación de aspecto de la pastilla menor de 15, más preferiblemente menor de 10.

Las patentes de Estados Unidos nº 5.627.218 y 5.747.548 y la solicitud de patente no provisional de Estados Unidos

nº de serie 11/130.961 presentada el 7 de mayo de 2005 enseñan muchas técnicas para fabricar pastillas compartimentadas. En una realización, hay al menos dos zonas, o regiones, en la pastilla, preferiblemente un núcleo y una vaina. En ésta, y en todas las realizaciones posteriores, el núcleo-vaina con los extremos sellados, como se enseña en la patente de Estados Unidos nº 6.669.986.

La estructura de núcleo-vaina se obtiene usando dos alimentadores. Si se desea un tercer anillo anular, se requiere un alimentador adicional. El alimentador podría ser un extrusor o una bomba de engranajes que descarga el polímero de un reactor de fusión. Funcionará cualquier dispositivo adecuado que pueda forzar al polímero por una tobera. El primer alimentador suministra la alimentación líquida formando el material del núcleo que se extruye linealmente en el centro de la hebra. Al mismo tiempo, se extruye el material de vaina en el segundo alimentador que cubre concéntricamente el núcleo. La patente de Estados Unidos nº 6.669.986 da a conocer un aparato de troquelado de múltiples orificios para fabricar una pastilla de núcleo-vaina.

Es una realización preferida, como se exhibe en la figura 2, cerrar los extremos del aglomerado de modo que el núcleo interno 21 esté completamente rodeado y encerrado por la vaina 22. La patente de Estados Unidos nº 6.669.986 enseña que estas pastillas multicapa de forma esférica o elíptica o de disco, con la circunferencia global incluyendo la cara terminal del material de núcleo recubierta con el material de vaina, pueden prepararse redondeando la cara terminal cortada. Se prepara un modo de preparar una pastilla con una vaina de capa externa que encierra los contenidos de las capas internas cortando la hebra de pastilla cerca del troquel bajo el agua.

Resulta evidente para un especialista en la materia que la hebra podría consistir en más de dos capas concéntricas anulares. Esto se conseguiría usando otro alimentador y un troquel diferente. La figura 4 ilustra que también puede usarse esta pastilla que tiene 3 zonas compartimentadas, que tiene un núcleo 41 que comprende un termoplástico de alta viscosidad intrínseca en el que el núcleo está revestido por una capa intermedia 42 que comprende un material que, a su vez, está rodeado por una capa externa 43 que comprende un termoplástico de bajo peso molecular.

La primera etapa es formar por extrusión una hebra multicapa. Se alimenta el componente de alta viscosidad en estado fundido al centro de la pastilla y se extruye el componente de baja viscosidad en estado fundido alrededor del componente de alta viscosidad en estado fundido. Se corta la hebra multicapa formada por extrusión antes o después de enfriar según sea necesario y se conforma en pastillas multicapa.

Para enfriar, se adoptan medios de refrigeración genéricos. Por ejemplo, se adopta un procedimiento para sumergir la hebra multicapa en agua refrigerante en un tanque de agua. La hebra multicapa refrigerada con agua se envía preferiblemente al cortador después de eliminar la humedad adherida a la superficie mediante un dispositivo de goteo de agua.

El cortador corta la hebra multicapa a una longitud especificada accionando una cuchilla rotativa o similar. Al cortar la hebra multicapa como tal, se obtienen pastillas multicapa de forma columnar doble que comprenden un núcleo de alta viscosidad en estado fundido y una vaina de baja viscosidad en estado fundido.

En general, se fabrican pastillas multicapa con un diámetro externo de aproximadamente 2 a 8 mm.

Ha de reconocerse que la separación absoluta de las zonas compartimentadas no es esencial. La falta de separación absoluta es cierta para todas las realizaciones de la invención.

Los polímeros termoplásticos pueden colarse en láminas por capas que se cortan entonces en forma de cubo también. La estructura mínima es dos capas, pero la estructura preferida para una estructura colada de esta invención se exhibe en la figura 3. En la construcción de tipo intercalado o por capas, hay al menos tres capas en las que la capa media 33 está intercalada entre una primera capa externa 31 y una segunda capa externa 32.

La zona o compartimento del núcleo es un compartimento del que una porción se encuentra entre el centroide de la pastilla y la zona con la mayor superficie expuesta al aire. El centroide de esta pastilla es el centro del plano que pasa a través de la pastilla perpendicular a la dirección de extrusión de la hebra de la que se corta la pastilla. Habitualmente, esta será la dimensión más larga de la pastilla. Debe ser obvio que, para una esfera, bastará cualquier plano.

Los polímeros termoplásticos adecuados para uso en la presente invención incluyen cualquier homopolímero o copolímero termoplástico cristalizable. El término cristalizable significa que el polímero termoplástico puede volverse semicristalino mediante cristalización inducida por la orientación o térmicamente. Es bien conocido que ningún plástico es completamente cristalino y que las formas cristalinas se describen más exactamente como semicristalinas. El término semicristalino es bien conocido en la técnica anterior y se pretende que describa un polímero que exhibe patrones de rayos X que tienen rasgos marcados de regiones cristalinas y rasgos difusos característicos de regiones amorfas. Es también bien conocido en la técnica que el estado semicristalino debe distinguirse de los estados cristalino puro y amorfo.

Un polímero cristalizable formará cristales cuando el polímero se enfríe gradualmente a partir del estado fundido. Estos cristales generarán una difracción observable por rayos X.

Preferiblemente, el polímero termoplástico usado en la presente invención comprende un polímero de poliéster, lo que significa un homopolímero o copolímero tal como poli(tereftalato de etileno) o un copolímero cristalizable de poli(tereftalato de etileno). Por claridad, los términos poli(tereftalato de etileno) cristalizables, grupo constituido por poli(tereftalatos de etileno) cristalizables, designa polímeros que son cristalizables y que comprenden al menos un 85% de segmentos repetidos de poli(tereftalato de etileno). El 15% restante puede ser cualquier otra combinación de unidades repetidas de ácido-glicol, a condición de que el polímero resultante pueda alcanzar un grado de cristalinidad de al menos un 5%, más preferiblemente un 10%.

El término poliéster cristalizables designa un polímero que es cristalizables y en que al menos un 85% de sus restos ácido se seleccionan del grupo constituido por ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o sus ésteres dimetilílicos respectivos.

En una realización preferida, los materiales de alta y baja viscosidad en estado fundido son similares. Similar no significa una replica exacta de la fórmula. Por ejemplo, un homopolímero de poli(tereftalato de etileno) cristalizables (siendo un 100% de las unidades repetidas tereftalato de etileno) podría disponerse en el núcleo, y disponerse en la vaina un copolímero de poli(tereftalato de etileno) cristalizables (siendo de 85 a casi 100% de las unidades repetidas tereftalato de etileno y el resto de las unidades repetidas unidades repetidas modificadas con diferentes glicoles-ácidos). Los posibles glicoles incluyen, pero sin limitación, ciclohexanodimetanol, etilenglicol, butanodiol y los posibles ácidos incluyen, pero sin limitación, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido sebáico o ácido azelaico. Por supuesto, se prevén también mezclas de las combinaciones anteriores.

Por claridad, el uso del término unidad repetida de polímero designa la estructura química que forma el patrón principal de la reacción. Por ejemplo, para poliésteres, la unidad es la estructura química formada por la reacción del diácido con el diglicol. Por lo tanto, para poli(tereftalato de etileno), la unidad repetida es el producto de reacción de ácido tereftálico con etilenglicol, o tereftalato de etileno. A menudo designada como el "mero" de la palabra polí"mero", la unidad repetida no tiene los grupos terminales funcionales unidos ya que ha reaccionado ya con la cadena polimérica.

Se contempla específicamente que el núcleo de alta viscosidad en estado fundido comprenda poliéster reciclado industrial o reciclado postconsumo. Dicho material deriva a menudo de botellas de refrescos usadas y está comercialmente disponible en todo el mundo. Para reciclar, el material tiene que haber existido como sólido al menos una vez antes de extruir en el núcleo. Un núcleo de poliéster reciclado postconsumo sería de una composición variable representativa de la resina usada en los envases en ese momento, y por lo tanto contendría una mezcla de los diversos poliésteres de envasado en el mercado.

Aunque se prefiere que el núcleo esté exento de poliésteres no cristalizables, es posible que el poliéster postconsumo pueda contener algunas cantidades limitadas de poliéster no cristalizables. Esto presenta pocos problemas, sin embargo, ya que cuando el núcleo se fabrica, las resinas cristalizables y no cristalizables reaccionan entre sí creando una composición de núcleo cristalizables. Existe por lo tanto un poliéster reciclado postconsumo exento de poliéster no cristalizables y un poliéster reciclado postconsumo que contiene poliéster no cristalizables. Sin embargo, la composición de poliéster reciclado postconsumo o industrial debe seguir siendo cristalizables para ser considerada parte de esta invención.

Es un tipo especial de poliéster reciclado postconsumo el tipo conocido como poliéster reciclado postconsumo regulado por la FDA. La FDA es la agencia de alimentos y fármacos (Food and Drug Administration) de los Estados Unidos, y está encargada de promulgar las normativas que gobiernan el uso de los plásticos en el envasado de alimentos. Regulado por la FDA significa que el poliéster reciclado postconsumo cumple con las normativas de la FDA que gobiernan el uso del plástico en el envasado de alimentos y bebidas antes de disponerse en la pastilla compartimentada. Para cumplir con las normativas de la FDA, la resina debe ser de pureza adecuada para uso en el envasado de alimentos como se requiere por la ley federal de alimentos, medicamentos y cosméticos enmendada y las normativas implantadas. Algunos poliésteres reciclados postconsumo se fabrican usando procesos que se han revisado por la FDA y la FDA ha dictado que juzga que el material de ese proceso es de pureza adecuada según el título 21 de la C.F.R 174.5, a condición de que cumpla por otro lado con el título 21 de la C.F.R 177.1630. Esto se designa a menudo como una "carta de conformidad". Estos poliésteres reciclados postconsumo se considera que satisfacen también la limitación de estar regulados por la FDA y serían considerados poliésteres reciclados postconsumo regulados por la FDA. Es importante entender que un poliéster reciclado postconsumo regulado puede satisfacer los requisitos y estar regulado por la FDA con los fines de esta memoria descriptiva y no tener una "carta de conformidad" en cuanto al proceso usado para limpiar el poliéster.

Se entenderá que el polímero termoplástico adecuado para uso en la presente invención puede prepararse en una película, lámina o artículo moldeado por inyección. La presente invención no está limitada a pastillas preparadas a partir de hebras. Por ejemplo, como se revela en la patente de Estados Unidos nº 5.627.218, los polímeros termoplásticos pueden prepararse en láminas por capas que se cortan entonces en forma de cubo también. Aunque

la estructura de lámina en capas puede no funcionar tan bien como la construcción de núcleo-vaina, se espera que poner el material de alto peso molecular en una capa central reduzca la viscosidad en estado fundido global de las pastillas.

- 5 Los polímeros empleados en la presente invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización convencionales bien conocidos en la técnica. Los polímeros y copolímeros de poliéster pueden prepararse mediante polimerización en fase fundida que implica la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su correspondiente diéster. Pueden usarse también diversos copolímeros resultantes del uso de múltiples dioles y diácidos. Los polímeros que contienen unidades repetidas de solo una composición química son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades repetidas químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. Por claridad, un polímero de tereftalato, isoftalato y naftalato con etilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodimetanol contiene seis monómeros distintos y se considera un copolímero. La diversidad de unidades repetidas depende del número de tipos diferentes de monómeros presentes en la reacción de polimerización inicial. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen hacer reaccionar uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y se designan también a veces como terpolímeros.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido tereftálico, ácido oftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares. Los ésteres específicos incluyen, pero sin limitación, ésteres ftálicos y diésteres naftálicos.

Estos ácidos o ésteres pueden hacerse reaccionar con un diol alifático que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un diol cicloalifático que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un diol aromático que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono o un glicoléter que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen, pero sin limitación, 1,4-butenodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcinol e hidroquinona.

Pueden usarse también comonómeros polifuncionales, típicamente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en moles. Los comonómeros adecuados incluyen, pero sin limitación, anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA) y pentaeritritol. Pueden usarse también poliácidos o polioles formadores de poliéster. Es también posible variar la velocidad de polimerización en fase sólida de una de las zonas o compartimentos disponiendo diferentes niveles de comonómero polifuncional en diferentes zonas.

Se selecciona un poliéster preferido del grupo constituido por poli(tereftalato de etileno) formado a partir de una reacción estequiométrica aproximadamente 1:1 de ácido tereftálico, o su éster, con etilenglicol. Se selecciona otro poliéster preferido del grupo constituido por poli(naftalato de etileno) formado a partir de una reacción estequiométrica aproximadamente 1:1 a 1:1,6 de ácido naftalenodicarboxílico, o su éster, con etilenglicol. El poli(tereftalato de butileno) (PBT) es otro poliéster preferido. Los copolímeros de PET, copolímeros de PEN y copolímeros de PBT son también preferidos. Son co- y terpolímeros específicos de interés PET con combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o su diéster y/o ciclohexanodimetanol.

La reacción de esterificación o policondensación del ácido carboxílico o éster con glicol tiene lugar típicamente en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño y óxido de germanio. Estos catalizadores pueden usarse en combinación con acetatos o benzoatos de cinc, manganeso o magnesio. Se prefieren los catalizadores que comprenden antimonio.

El poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) es otro poliéster preferido. Puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o éster alquílico del mismo. Los diácidos y ésteres alquílicos preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o tereftalato de dimetilo (DMT). En consecuencia, el PTT comprende preferiblemente al menos aproximadamente un 80% en moles de TPA o DMT. Otros dioles que pueden copolimerizarse en dicho poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-butanodiol. Los ácidos aromáticos y alifáticos que pueden usarse simultáneamente para preparar un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebáico.

Los catalizadores preferidos para preparar PTT incluyen compuestos de titanio y circonio. Los compuestos de titanio catalíticos preferidos incluyen, pero sin limitación, alquilatos de titanio y sus derivados, sales complejas de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxycarboxílicos, coprecipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio y dióxido de titanio que contiene bases hidratadas. Los ejemplos específicos incluyen titanato de tetra-(2-etilhexilo), titanato de tetraestearilo, diisopropoxibis(acetilacetato) de titanio, di-n-butoxibis(trietanolaminato) de titanio, monoacetiltitanato de tributilo, monoacetiltitanato de triisopropilo, titanato del ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos básicos de titanio, hexafluorotitanato de potasio y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Son compuestos de titanio catalíticos preferidos tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio. Pueden usarse también los correspondientes compuestos de circonio.

El polímero preferido de esta invención puede contener también pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos, y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a conferir un tono azulado. Otros agentes que pueden incluirse son absorbentes de infrarrojos tales como negro de carbono, grafito y diversos compuestos de hierro.

La polimerización en fase fundida descrita anteriormente puede seguirse por una etapa de cristalización y después una etapa de polimerización en fase sólida (PFS) para aumentar el peso molecular, medido por la viscosidad intrínseca. La cristalización y polimerización pueden efectuarse en una reacción de secador de tambor en un sistema de tipo por lotes. Como alternativa, la cristalización y polimerización pueden realizarse en un proceso en fase sólida continuo con el que el polímero fluye de un recipiente a otro después de su tratamiento térmico predeterminado en cada recipiente.

Las condiciones de cristalización incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 150°C. Las condiciones de polimerización en fase sólida incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 232°C, y más preferiblemente de aproximadamente 215 a aproximadamente 232°C. La polimerización en fase sólida puede llevarse a cabo durante un tiempo suficiente para elevar el peso molecular al nivel deseado, que dependerá de la aplicación. Para una aplicación de botella típica, el peso molecular preferido corresponde a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 1,0 dl/g, determinada por la norma ASTM D-4603-86 a 30°C en una mezcla 60/40 en peso de fenol y tetracloroetano. El tiempo necesario para alcanzar este peso molecular puede estar en el intervalo de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 45 horas.

En una realización, la pastilla puede prepararse extruyendo el núcleo de una hebra polimérica de un poli(tereftalato de etileno) cristizable de 0,65 dl/g y extruyendo una vaina sobre el núcleo de 95 a 5% en peso de la hebra de un polímero de poliéster de 0,48 dl/g. Se corta entonces la hebra en pastillas de núcleo-vaina sólidas.

En otra realización, el núcleo puede derivar de un poliéster reciclado postconsumo. El factor importante es que la viscosidad en estado fundido del polímero en el núcleo sea mayor que la viscosidad en estado fundido del polímero en la vaina.

Como se demuestra en los datos experimentales, el efecto se vuelve menos drástico cuando se combina o se dispone en el núcleo menos material o la V.I. se vuelve más cercana a la V.I. de la composición mayoritaria.

Parte experimental

Los siguientes experimentos demuestran la utilidad del aglomerado compartimentado de la invención en cuestión.

Se prepararon diversos aglomerados compartimentados con la configuración de núcleo-vaina descrita anteriormente (figura 1). Cada aglomerado compartimentado tenía una vaina constituida por un poli(tereftalato de etileno) cristizable de bajo peso molecular (V.I.= 0,499 dl/g (0,50 dl/g)) que tiene un 98,2% en moles de ácido tereftálico, un 1,8% en moles de ácido isoftálico y un núcleo de un poli(tereftalato de etileno) cristizable de alto peso molecular constituido por un 98,2% en moles de ácido tereftálico y 1,8% en moles de ácido isoftálico. La viscosidad intrínseca y la cantidad de material usado en el núcleo se encuentran en el título de las tablas de datos.

Se preparó un aglomerado comparativo sin los compartimentos en el que se dispersaron homogéneamente entre sí los dos polímeros de poli(tereftalato de etileno) de la misma viscosidad intrínseca y a la cantidad usada en el aglomerado compartimentado. No se analizó en las muestras el grado de interacción química o transesterificación.

Se cristalizó entonces cada muestra durante 1 hora manteniendo la exposición a un flujo de nitrógeno calentado a 178°C.

Se sometieron entonces los aglomerados a condiciones de polimerización en fase sólida, disponiendo los aglomerados sobre una frita en un tubo vertical. Se dispuso el tubo en un baño de aceite caliente. Se calentó nitrógeno a la temperatura del aceite pasándolo a través de un conjunto de espirales sumergidas en el baño de aceite caliente y se introdujo entonces en el fondo del tubo vertical por debajo de la frita. El nitrógeno caliente pasó entonces a través de la frita y por los aglomerados, saliendo por la parte superior del tubo vertical. Se tomaron muestras a los intervalos de tiempo indicados.

Se realizó la polimerización en fase sólida a dos temperaturas (215 y 230°C). Se tomaron muestras de aglomerado cercanas al momento indicado. Se analizó en todo el aglomerado mediante DSC la viscosidad intrínseca, nivel de cristalinidad y tiempo medio de cristalización.

Como puede observarse, virtualmente en todos los casos el tiempo medio de cristalización del aglomerado dispersado homogéneamente era menor que el tiempo medio de cristalización de la misma composición en el aglomerado zonificado.

Como sería de esperar, el efecto se vuelve menos drástico cuando se combina o dispone menos material en el núcleo o la V.I. se vuelve más cercana a la V.I. de la composición principal. Por tanto, la invención puede considerarse como cualquier cantidad en el núcleo, a condición de que la V.I. sea diferente de la de la vaina.

- 5 En una realización, la V.I. (viscosidad intrínseca) del material en el núcleo es mayor que la V.I. del material en la vaina. Esta realización describe el aglomerado inmediatamente después de prepararse, por ejemplo, disponiendo poliéster virgen de un reactor de fusión en la vaina y poliéster reciclado postconsumo en el núcleo. Cuanto mayor sea la cantidad de material en el núcleo, mayor se vuelve la diferencia con el control de dispersión homogéneo.
- 10 Aunque el efecto no es tan grande a bajas cantidades de material en el núcleo, el efecto seguiría ocurriendo incluso a un 5% en el núcleo. Por lo tanto, el núcleo puede ser del orden de un 1% del volumen del aglomerado, preferiblemente al menos un 5%, prefiriéndose un 10% o más para el efecto deseado. El volumen máximo sería menos de un 50%, porque a un 50% el núcleo deja de ser un componente minoritario.

- 15 Esta invención se representa por los aglomerados en la sección experimental inmediatamente después de prepararse y siendo aún amorfos, y por los mismos aglomerados después de la cristalización, pero antes de una polimerización en fase sólida significativa.

- 20 Es otra realización dada a conocer un aglomerado en el que el núcleo tiene una V.I. menor que la V.I. de la vaina. Después de la polimerización en fase sólida, la viscosidad intrínseca del material en la vaina ha aumentado de modo que es mayor que la viscosidad intrínseca del material en el núcleo. Sin embargo, como se muestra en la Tabla VII, la reducción del gradiente de V.I. se demuestra por la polimerización en fase sólida del aglomerado compartimentado que tiene un núcleo con un peso molecular mayor que la vaina.

25 TABLA III - 25% de poliéster de 0,84 dl/g, 75% de poliéster de 0,499 dl/g

Tiempo de PFS a temperatura indicada (h)	Temperatura de PFS= 215°C						Temperatura de PFS= 230°C					
	Viscosidad intrínseca (dl/g)		Cristalinidad (%)		Tiempo de cristalización ¹ (s)		Viscosidad intrínseca (dl/g)		Cristalinidad (%)		Tiempo de cristalización ¹ (s)	
	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control
0	0,585	0,552	23,1	28,5	54,4	48,8	0,574	0,546	26,5	25,9	72	48,9
1,5	0,616	0,575	31,2	33,1	57,9	49,4	0,66	0,634	33,4	34,7	61,4	51
3	0,661	0,626	28,6	38,4	59,8	52,8	0,787	0,754	39,3	34,9	65,8	56,2
4,5	0,708	0,698	36,8	35	63,7	52,7	0,879	0,855	37,7	37,5	73	62,7
6	0,751	0,718	30,4	39,4	65,8	55,1	0,932	0,925	36,8	34,5	75,7	62,7
8	0,764	0,803	39,8	34,4	57,1	84,4	1,036	1,035	36	39,9	78,3	67,2
10	0,869	0,824	32,2	37,3	78,5	60,1	1,111	1,11	37,1	38,5	90,7	75,5
12	0,884	0,861	34,1	36,6	67,4	61,3	1,165	1,176	38	39,6	83,6	75,2
14	0,932	0,9	39,8	34,4	75,7	64,3						
16	0,963	0,932	35,7	39,5	75,6	65,1						
18	1,012	0,979	39,7	35	82,8	71,5						
20	1,021	1,028	40	39,1	76,9	73						
22	1,065	1,066	38,3	41	89,2	75,7						
24	1,101	1,105	37,1	39,3	91	80,5						

TABLA IV - 10% de poliéster de 0,84 dl/g, 90% de poliéster de 0,499 dl/g

Tiempo de PFS a temperatura indicada (h)	Temperatura de PFS= 215°C						Temperatura de PFS= 230°C					
	Viscosidad intrínseca (dl/g)		Cristalinidad (%)		Tiempo de cristalización ¹ (s)		Viscosidad intrínseca (dl/g)		Cristalinidad (%)		Tiempo de cristalización ¹ (s)	
	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control	Zonificado	Control
0	0,544	0,513	28,8	29,3	52,4	49,5	0,539	0,514	29,6	29,3	53,2	51,9
1,5	0,583	0,55	34,8	36,9	55,8	50,6	0,688	0,66	39,4	36,9	59,5	49,5
3	0,629	0,599	35,6	37,1	58,2	53,7	0,725	0,739	38,8	37,7	61,9	50,6

4,5	0,671	0,646	35,9	37,7	59,4	53,5	0,788	0,781	40,9	53,5	66,4	56,8
6	0,708	0,687	36,6	30	58,5	56,2	0,902	0,896	39,3	38,3	70,4	53,5
8	0,757	0,72	28,4	39,6	60,6	55,4	0,998	1,023	41,8	55,4	75,2	69,3
10	0,812	0,807	34,7	38,7	67,4	59,2	1,101	1,159	41,2	41,7	80,6	55,4
12	0,86	0,847	40,7	37,9	68,2	63,3	1,141	1,156	40,4	40,3	83,5	78
14	0,894	0,879	31,2	38,8	70,4	65,8						
16	0,918	0,943	40,4	35,4	71,2	70,4						
18	0,954	0,961	38,8	38,8	76,4	71,5						
20	0,993	1,002	38,9	39	74,2	77,6						
22	1,012	1,05	37	39,9	78,2	77,4						
24	1,038	1,082	37,3	36,7	76,9	80,3						

TABLA V - 10% de poliéster de 0,72 dl/g, 90% de poliéster de 0,499 dl/g

Tiempo de PFS a temperatura indicada (h)	Temperatura de PFS= 215°C						Temperatura de PFS= 230°C					
	Viscosidad intrínseca (dl/g)		Cristalinidad (%)		Tiempo de cristalización¹ (s)		Viscosidad intrínseca (dl/g)		Cristalinidad (%)		Tiempo de cristalización¹ (s)	
	Zonifi-cado	Control	Zonifi-cado	Control	Zonifi-cado	Control	Zonifi-cado	Control	Zonifi-cado	Control	Zonifi-cado	Control
0	0,533	0,521	28,7	27,2	51,7	48,8	52,8	0,513	30,7	27	52,8	51,7
1,5	0,577	0,56	34	36	55,6	50,3	0,612	0,631	38,6	38,7	57,8	86,8
3	0,623	0,611	35,8	36,9	56,4	51,3	0,715	0,721	39,4	39,1	62,6	54,9
4,5	0,671	0,666	37,1	38,5	59,1	52,3	0,805	0,849	39,9	40	67,9	61,2
6	0,711	0,692	37,6	37,9	62,4	54,8	0	0,985	0	39,6	0	64,2
8	0,758	0,744	39	25,4	63,8	96,4	1	0,995	39,8	41,5	71,7	65,8
10	0,793	0,792	39,8	38,7	64,9	80,2	0	1,089	0	40	0	73,8
12	0,854	0,826	39,6	41,4	65,1	68,8	1,133	1,185	40,9	43,2	83,1	81,6
14	0,884	0,888	40,6	39,6	69,2	68,1						
16	0,928	0,935	40,7	40,4	71,9	68,1						
18	0,961	0,961	39,5	38,2	69,5	66,5						
20	1,002	0,992	39,6	41,2	69,5	74,2						
22	1,027	1,073	42,9	42,2	76,1	73,3						
24	1,052	1,087	0	37,9	74,5	74,6						

TABLA VI - REDUCCIÓN DEL GRADIENTE DE V.I.

	V.I. DE LA PASTILLA COMBINADA (dl/g)		V.I. DEL CENTRO (dl/g)		V.I. DE LA SUPERFICIE (dl/g)	
	Combinación	Compartimentada	Combinación	Compartimentada	Combinación	Compartimentada
10% de poliéster de 0,72 dl/g, 90% de poliéster de 0,499 dl/g, PFS: 230°C, 6 h	0,89	0,92	0,76	0,751	1,24	1,03
25% de poliéster de 0,84 dl/g, 75% de poliéster de 0,499 dl/g, PFS: 230°C, 6 h	0,95	0,97	0,74	0,850	1,32	1,23
10% de poliéster de 0,72 dl/g, 90% de poliéster de 0,499 dl/g, PFS: 215°C, 10 h	0,80	0,83	0,69	0,73	1,01	1,07
25% de poliéster de 0,84 dl/g, 75% de poliéster de 0,499 dl/g, PFS: 215°C, 10 h	0,83	0,85	0,71	0,85	1,24	1,09

5

1. V.I. DEL CENTRO es la V.I. basada en la cantidad residual de polímero después de disolverse un 89-95% del

aglomerado.

2. V.I. DE SUPERFICIE es la V.I. del primer 5-10% del aglomerado que se ha disuelto.

5 V.I. es la media de tres medidas, excepto para el valor de superficie de 1,03, que es la media de dos medidas.

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

Determinación de la viscosidad intrínseca dentro de la pastilla

10 Hay dos modos de determinar la viscosidad intrínseca dentro de la pastilla. En un procedimiento, se exponen muestras diferentes consecutivas constituidas por 1,0 g de pastillas de un producto particular a una mezcla 50/50 de ácido trifluoroacético/diclorometano durante periodos crecientes de tiempo, dando como resultado que se disuelva cada vez más de cada uno de los 1,0 g de pastillas. Se analiza entonces en la porción disuelta su viscosidad intrínseca. Esto produce datos de viscosidad intrínseca para la superficie y después para las fracciones en peso crecientes de las pastillas. Los datos de viscosidad intrínseca empiezan entonces altos (viscosidad intrínseca de superficie) y se aproximan a la viscosidad intrínseca de la muestra en conjunto, denominada la viscosidad intrínseca combinada. La viscosidad intrínseca para cada capa concéntrica sucesiva puede calcularse a partir de una media ponderada, que desgraciadamente se vuelve inexacta cerca del centro. Esto es debido a que hay solo diferencias muy pequeñas en los datos de viscosidad intrínseca hacia el centro. Esta inexactitud puede superarse mediante medidas reales de fracciones del centro. La ventaja de este procedimiento es que se usan múltiples muestras de 1,0 g, dando una descripción mucho más representativa del producto que se está analizando. Esto es importante para productos agregados que tienen una gran variación de viscosidad intrínseca de pastilla a pastilla y en que 1 g de pastillas no es representativo.

25 El otro enfoque es pelar las capas. Se logró el pelado exponiendo el mismo 1,0 g de pastillas de un producto dado al disolvente usado en el ensayo de viscosidad intrínseca a la misma temperatura, generalmente durante el mismo periodo de tiempo sucesivo, dando como resultado que las capas de las pastillas se fueran disolviendo. La técnica produce una serie de viscosidades intrínsecas que muestran la variación de viscosidad intrínseca para cada una de las capas sucesivas. Este procedimiento tiene el beneficio de dar la viscosidad intrínseca de cada capa y es más exacto para las capas internas. Sin embargo, tiene la desventaja de proporcionar datos solo para 1,0 g de muestra.

30 Hay diferentes técnicas para tratar la porción disuelta. Una es precipitar el material del disolvente, la otra es analizar directamente la disolución. Se prefiere el análisis directo de la porción disuelta porque la precipitación de la porción disuelta introduce etapas extra y tiende a perderse una fracción del peso molecular bajo.

40 El aislamiento de la fracción no disuelta es más difícil para PET cuando se compara con poli(naftalato de etileno) (PEN) debido a la mayor solubilidad del PET. Las pastillas no disueltas pueden aislarse mediante filtración a través de un tamiz de malla 325 y transferirse entonces inmediatamente a una bandeja de lámina de aluminio recubierta con teflón. Se pesa la bandeja antes y después de la transferencia y se pesa de nuevo cuando se eliminan las pastillas no disueltas. Generalmente, no permanece nada en la bandeja. Las pastillas de PET o PEN tienen que separarse en la bandeja para asegurar que se separan rápidamente una vez se devuelven al disolvente. Las pastillas retienen su forma a lo largo del proceso de disolución. No hay habitualmente indicación de picaduras ni de otro ataque heterogéneo por el disolvente.

45 La eliminación de disolvente de las porciones no disueltas de las muestras de pastilla se logra filtrando las pastillas del disolvente usando un tamiz de malla 325, aclarando y secando durante 30 min sobre una placa calefactora con una temperatura superficial de 150°C. Pueden aplicarse tiempos de secado extendidos, más secado adicional en estufa de vacío a 150°C, pero generalmente no se muestran cambios de peso.

Viscosidad en estado fundido

50 La viscosidad en estado fundido puede determinarse mediante cualquiera de una serie de técnicas en la industria. La temperatura de la viscosidad en estado fundido se toma a 40°C por encima del punto de fusión de la pastilla. Para una pastilla con dos o más polímeros, la temperatura de la medida de la viscosidad en estado fundido se realiza a 40°C por encima del punto de fusión del polímero de mayor punto de fusión. Por ejemplo, la viscosidad en estado fundido de una pastilla compuesta por un copoli(tereftalato de etileno) de dos viscosidades en estado fundido diferentes tendría el punto de fusión del copoli(tereftalato de etileno), que es de aproximadamente 248-252°C, medido mediante calorimetría de barrido diferencial con una velocidad de barrido de 10°C por minuto. La viscosidad en estado fundido de una pastilla con fusión de ambos polímeros a 246°C se mediría a 286°C.

60 Como alternativa, la viscosidad en estado fundido de una pastilla compuesta por un copoli(tereftalato de etileno), que tiene un punto de fusión de 246°C, y un homopolímero de poli(tereftalato de etileno), que tiene un punto de fusión de 265°C, se mediría a 305°C.

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de etileno) cristalino de peso molecular intermedio y bajo y polímeros relacionados que son solubles en fenol/tetracloroetano 60/40 se determinó disolviendo 0,1 g de polímero o aglomerado molido en 25 ml de disolución de fenol/tetracloroetano 60/40 y determinando la viscosidad de la disolución a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ respecto al disolvente a la misma temperatura, usando un viscosímetro Ubbelohde 1B. Se calcula la viscosidad intrínseca usando la ecuación de Billmeyer basándose en la viscosidad relativa.

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular o altamente cristalino y polímeros relacionados que no son solubles en fenol/tetracloroetano se determinó disolviendo 0,1 g de polímero o aglomerado molido en 25 ml de ácido trifluoroacético/diclorometano 50/50 y determinando la viscosidad de la disolución a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ respecto al disolvente a la misma temperatura usando un viscosímetro de tipo OC Ubbelohde. Se calcula la viscosidad intrínseca usando la ecuación de Billmeyer y se convierte usando una regresión lineal para obtener resultados que sean consistentes con los obtenidos usando el disolvente fenol/tetracloroetano 60/40. La regresión lineal es

V.I. en fenol/tetracloroetano 60/40 = $0,8229 \times \text{V.I. en ácido trifluoroacético/diclorometano 50/50} + 0,0124$

Todas las medidas de viscosidad intrínseca de las resinas de las tablas II-IV se midieron usando el procedimiento para poliésteres de alto peso molecular.

Determinación de la V.I. del 10% externo e interno de los aglomerados

Se analizó el 10% externo de los aglomerados como sigue. Se plegaron tres tamices de malla 325 en forma de embudo, se aclararon con 20-30 ml de diclorometano filtrado, se secaron sobre placa calefactora durante al menos 10 minutos y se tararon a peso constante.

Se pesó 1 g de los aglomerados o pastillas en cada uno de tres matraces volumétricos de 25 ml sin barras de agitación.

Se añadieron 5 ml de disolvente de V.I. filtrado del procedimiento de determinación de la V.I. a un matraz con los embudos que contenía los tamices de malla 325 tarados y se agitó suavemente durante 0,5 a 1 minuto. El tiempo variará de muestra a muestra, y puede necesitarse cierta experimentación para determinar el tiempo correcto para proporcionar un 5 a 11% de la superficie de la muestra en disolución.

Se transfirieron el disolvente y las pastillas no disueltas a los matraces tarados a través del tamiz de filtrado. Se dejó drenar completamente el disolvente y tocar el borde del matraz con el tamiz varias veces. Se transfirió el tamiz a un soporte de alambre sobre una placa calefactora fijada a 150°C de temperatura de superficie para secar durante aproximadamente 5 minutos.

Se aclaró rápidamente el matraz cuatro veces con aproximadamente 5 ml de disolvente filtrado, transfiriendo los aclarados al matraz tarado a través del embudo, aclarando toda la superficie del embudo.

Se selló inmediatamente el matraz tarado con un tapón y se apartó para medida de la V.I.. Después de permanecer en el soporte de alambre durante 5 min, se transfirió el tamiz a un platillo de tara de aluminio en la superficie de la placa calefactora y se secó durante al menos 30 minutos.

Se pesó el matraz para determinar el peso de disolvente y se determinaron las V.I. de la manera habitual descrita anteriormente. Cuando se secó la muestra no disuelta, se pesó para determinar el peso de los aglomerados no disueltos y se determinó el peso de la fracción disuelta por la diferencia.

Se determinó la V.I. del 10% interno de los aglomerados como sigue: se plegaron tres tamices de malla 325 con forma de embudo, se aclararon con 20-30 ml de diclorometano filtrado, se secaron sobre una placa calefactora durante al menos 10 minutos y se tararon a peso constante.

Se pesó 1 g de los aglomerados en cada uno de tres matraces volumétricos de 25 ml con barras de agitación.

Se añadieron 12 ml de disolvente de V.I. filtrado del procedimiento de V.I. a un matraz y se agitó hasta que se disolvieron de 89 a 95% de los aglomerados. Si el peso no estaba dentro del intervalo, se repitió la muestra. Se transfirieron el disolvente y los aglomerados no disueltos al matraz de filtrado a través del tamiz de filtrado.

Se aclaró el matraz volumétrico con aproximadamente 5 ml de disolvente filtrado, transfiriendo el aclarado a través del tamiz. Se repite si es necesario para transferir toda la muestra no disuelta al tamiz.

Se aclararon inmediatamente los aglomerados no disueltos y se aclaró inmediatamente toda la superficie del tamiz con aproximadamente 20 ml de diclorometano filtrado.

Se transfirió el tamiz a un platillo de tara de aluminio sobre la superficie de una placa calefactora (150°C), se permitió secar durante al menos 30 min y se enfrió entonces a temperatura ambiente antes de pesar.

- 5 Se pesó el tamiz y se determinó el peso de los aglomerados no disueltos. Se determinó la V.I. de los aglomerados no disueltos de la manera habitual usando el procedimiento dado a conocer anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una pastilla compartimentada que comprende al menos dos compartimentos (1, 2; 21, 22), en la que el primer compartimento (2, 22) con la mayor área superficial en contacto con el aire comprende una primera resina termoplástica cristalizable, el segundo compartimento (1, 21) comprende una segunda resina termoplástica cristalizable, en la que el segundo compartimento (1, 21) está localizado de modo que al menos una porción del segundo compartimento (1, 21) se encuentra entre el centroide de la pastilla y el primer compartimento (2, 22), y la segunda resina termoplástica tiene un viscosidad en estado fundido mayor que la viscosidad en estado fundido de la primera resina termoplástica.
2. Una pastilla compartimentada de la reivindicación 1, en la que la segunda resina termoplástica tiene una viscosidad en estado fundido mayor de al menos un 5% de la viscosidad en estado fundido de la primera resina termoplástica.
3. La pastilla de la reivindicación 1, en la que la primera y segunda resinas termoplásticas cristalizables son poliésteres.
4. La pastilla de la reivindicación 3, en la que al menos un 85% en moles de las unidades poliméricas repetidas de la segunda resina termoplástica cristalizable son iguales que la mayoría de las unidades repetidas de la primera resina termoplástica cristalizable.
5. La pastilla de la reivindicación 1, en la que la primera y segunda resinas termoplásticas cristalizables se seleccionan del grupo constituido por polímeros de poli(tereftalato de etileno) cristalizables.
6. Una pastilla compartimentada que comprende un primer compartimento (2, 22) que comprende un primer polímero termoplástico cristalizable y un segundo compartimento (1, 21) que comprende un segundo polímero termoplástico cristalizable, en la que el segundo compartimento (1, 21) está localizado de modo que al menos una porción del segundo compartimento (1, 21) se encuentra entre el centroide de la pastilla y el primer compartimento (2, 22), y en la que la viscosidad en estado fundido del primer polímero termoplástico cristalizable no es igual que la viscosidad en estado fundido del segundo polímero termoplástico cristalizable, en la que al menos un 85% de las unidades repetidas poliméricas del segundo polímero termoplástico cristalizable tienen la misma estructura química que al menos un 85% de las unidades repetidas del primer polímero termoplástico cristalizable.
7. La pastilla compartimentada de la reivindicación 6, en la que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.
8. La pastilla compartimentada de la reivindicación 6, en la que el segundo polímero termoplástico cristalizable ha sido un sólido y se ha refundido al menos una vez desde su fabricación original.
9. La pastilla compartimentada de la reivindicación 6, en la que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.
10. La pastilla compartimentada de la reivindicación 6, en la que el segundo polímero termoplástico cristalizable se selecciona del grupo constituido por desechos industriales y desechos postconsumo.
11. La pastilla compartimentada de la reivindicación 10, en la que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.
12. La pastilla compartimentada de la reivindicación 6, en la que el segundo polímero termoplástico cristalizable es poli(tereftalato de etileno) postconsumo.
13. La pastilla compartimentada de la reivindicación 12, en la que un 85% de las unidades repetidas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.
14. La pastilla compartimentada de la reivindicación 6, en la que el segundo polímero termoplástico cristalizable es poliéster reciclado postconsumo regulado por la FDA.
15. La pastilla compartimentada de la reivindicación 14, en la que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.
16. Un proceso para fabricar un aglomerado con un gradiente de viscosidad intrínseca reducido, que comprende las etapas de:
 - fabricar una pastilla compartimentada que comprende un primer compartimento (2, 22) que comprende un primer polímero termoplástico cristalizable y un segundo compartimento (1, 21) que comprende un segundo polímero termoplástico cristalizable, en el que el segundo compartimento (1, 21) está localizado de modo que al menos una

porción del segundo compartimento (1, 21) se encuentra entre el centroide de la pastilla y el primer compartimento (2, 22), en el que la viscosidad intrínseca del segundo polímero termoplástico cristalizable es mayor que la viscosidad intrínseca del primer polímero termoplástico cristalizable;

5 cristalizar el primer polímero termoplástico cristalizable;

calentar la pastilla compartimentada en presencia de una fuerza impulsora a una temperatura en el intervalo de 140 a 1°C por debajo de la temperatura a la que se vuelve líquido el primer polímero termoplástico cristalizable y
10 mantener la pastilla en el intervalo de temperatura en presencia de una fuerza impulsora durante tiempo suficiente para aumentar la viscosidad intrínseca de la pastilla al menos 0,05 dl/g;

en el que al menos un 85% de las unidades repetidas poliméricas del segundo polímero termoplástico cristalizable tienen la misma estructura química que al menos un 85% de las unidades repetidas del primer polímero termoplástico cristalizable.

15 17. El proceso de la reivindicación 16, en el que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.

20 18. El proceso de la reivindicación 16, en el que el segundo polímero termoplástico cristalizable ha sido un sólido y se ha refundido al menos una vez desde su fabricación original.

19. El proceso de la reivindicación 18, en el que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.

25 20. El proceso de la reivindicación 16, en el que el segundo polímero termoplástico cristalizable se selecciona del grupo constituido por desechos industriales y desechos postconsumo.

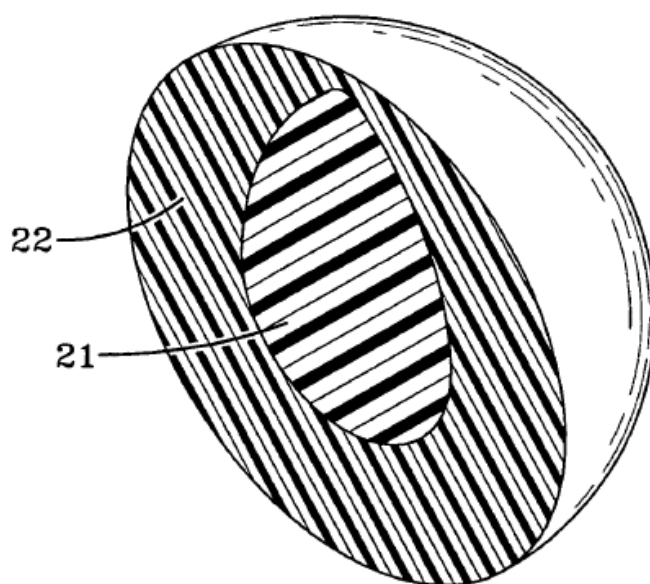
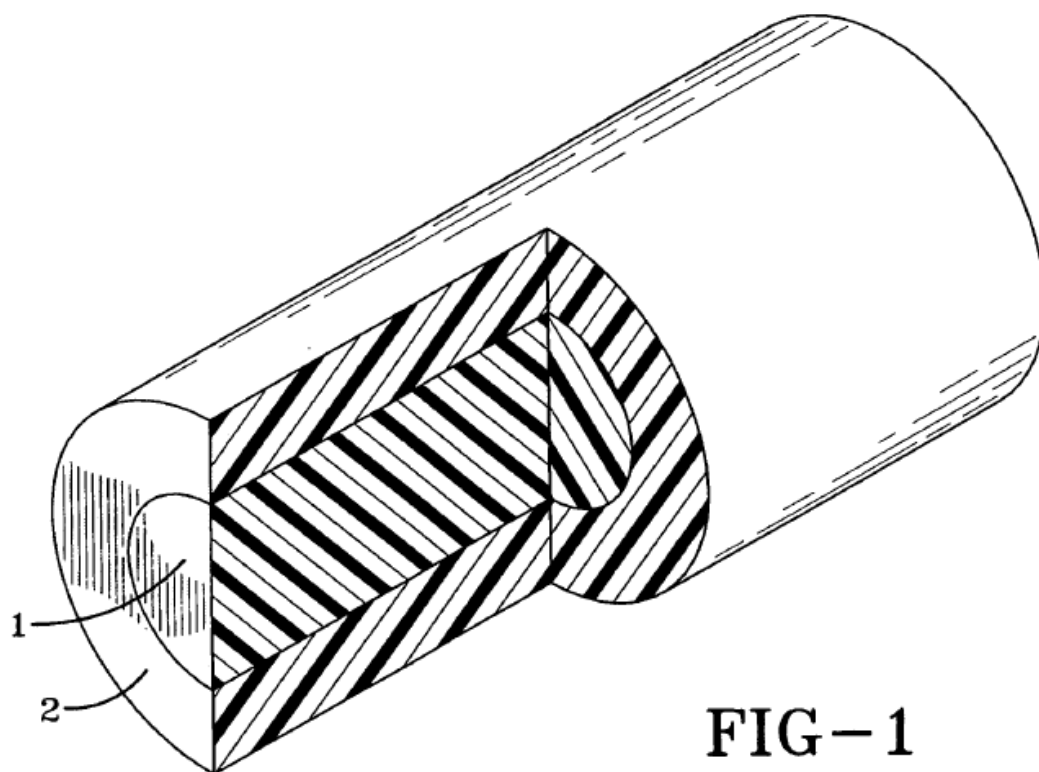
21. El proceso de la reivindicación 20, en el que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.

30 22. El proceso de la reivindicación 16, en el que el segundo polímero termoplástico cristalizable es poliéster postconsumo.

35 23. El proceso de la reivindicación 22, en la que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.

24. El proceso de la reivindicación 16, en el que el segundo polímero termoplástico cristalizable es poliéster reciclado postconsumo regulado por la FDA.

40 25. El proceso de la reivindicación 24, en el que un 85% de las unidades repetidas poliméricas del primer polímero termoplástico cristalizable son de tereftalato de etileno.



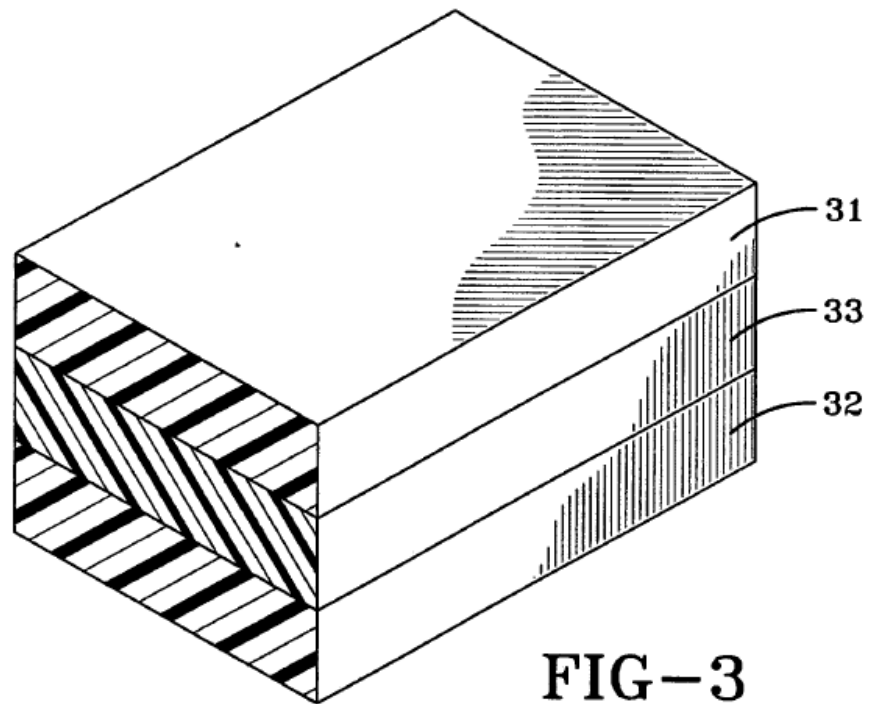


FIG-3

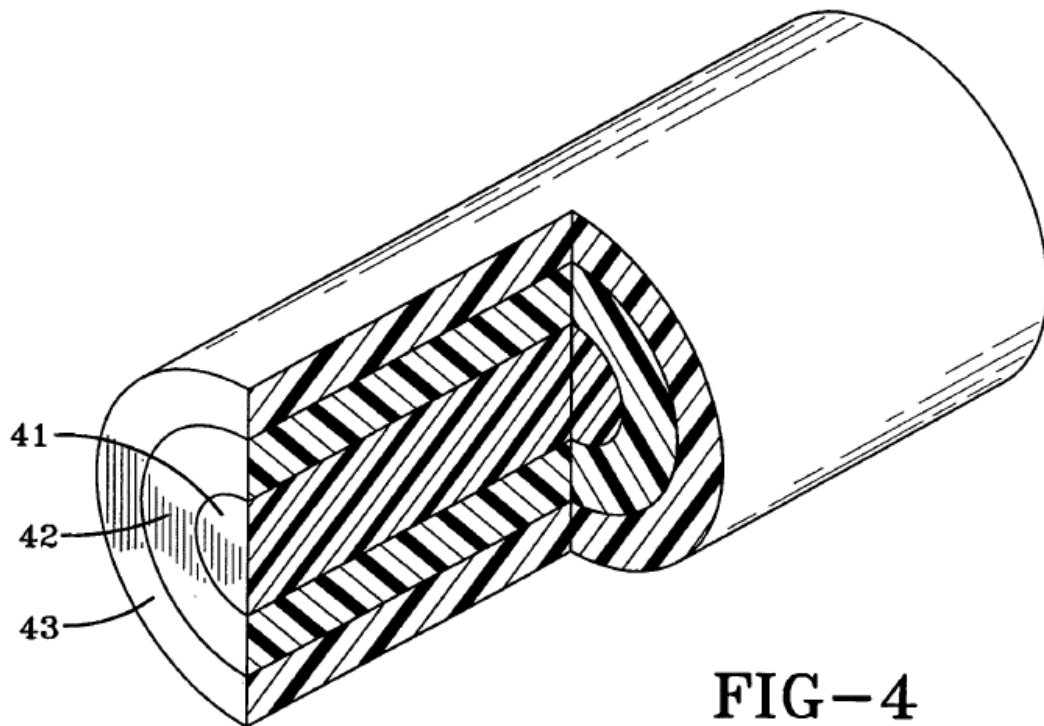


FIG-4