

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No 72 35
BOGOTÁ 8 COLOMBIA

WEB SITE www.caveller.com
E MAIL caveller@caveller.com

TELEFONO (57) (1) 347 3611
TELEFAX (57) (1) 217 9211 (57) (1) 310 4995

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E S D

71
Radicacion 02066654 00000003 Folios 35
Fecha (AMD): 2002-11-29 17 22 30
Trámite 002 PATENTES D 1 REGISTRADO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Trámite 002
Evento 001
Actuación 329

Referencia Expediente No 02 066 654
Solicitantes NESTLE WATERS MANAGEMENT & TECHNOLOGY S A y
TERGAL FIBRES S A
Asunto Solicitud de patente para "POLIÉSTERES DE
REDUCIDA VI Y DE REDUCIDO TENOR DE ACETALDEHÍDO,
PREFORMADOS, Y CONTENEDORES OBTENIDOS CON UN
POLIMERO DE ESTE TIPO"
Fecha de solicitud 31 de julio de 2002

1 Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado de las solicitantes en referencia, atentamente presento con este escrito la copia certificada de la solicitud de patente francesa No 01 10279 del 31 de julio de 2001, junto con su respectiva traducción de su descripción, reivindicaciones y certificaciones, de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente

2 Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud

Bogotá, 29 NOV 2002
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T P A No 31 929

COLO 13366-801-001-9
MRE/MRE/
ID-000007/WPC13366



32

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-joint est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut

Fait à Paris, le 11 JUL 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
28 bis, rue de Saint-Petersbourg
75000 PARIS cedex 08
Téléphone 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie 33 (1) 42 93 99 30
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone 01 53 04 53 04 Télécopie 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir soigneusement à l'encre noire

CA 340 W / 267099

REMISE DES PIÈCES DATE 31 JUL 2001 LIEU 67 INPI STRASBOURG N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0110279 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 31 JUL, 2001 Vos références pour ce dossier (facultatif) B19444 SZ/SL		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET NUSS 10 rue Jacques Kahlé 67080 STRASBOURG CEDEX	
Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie ☐			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		☒	
Demande de certificat d'utilité		☐	
Demande divisionnaire		☐	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		☐	N° Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Polyester à faible IV et faible taux d'acétaldéhyde préformes et contenants creux obtenus à partir de ce polymère			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation N° Date / / Pays ou organisation N° Date / / Pays ou organisation N° Date / / ☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		☒ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		PERRIER VITTEL MANAGEMENT ET TECHNOLOGIE	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		1 9 3 2 0 4 5 1 6	
Code APE NAF			
Adresse	Rue	20 rue Rouget de Lisle	
	Code postal et ville	92130	ISSY LES-MOULINEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone <i>fixe</i>			
N° de téléphone <i>portable</i>			
Adresse <i>électronique</i>			



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Remise des pièces DATE 31 JUIL 2001 LIEU 67 INPI STRASBOURG N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0110279		DB 940 W / 250099	
Vos références pour ce dossier (facultatif)		B19444 SZ/SL	
[6] MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET NUSS	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	10 rue Jacques Kablé	
	Code postal et ville	67080	STRASBOURG CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		03 88 15 42 70	
N° de télécopie (facultatif)		03 88 25 50 57	
Adresse électronique (facultatif)		nuss@noos.fr	
[7] INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		☐ Oui ☒ Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
[8] RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Etablissement immédiat ou établissement différé		☒ ☐	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques ☐ Oui ☐ Non	
[9] RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques ☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) ☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Sulte», indiquez le nombre de pages jointes		1	
[10] SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P NUSS n° 92 1185		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C SIMLER	

La loi n°78 17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone 01 53 04 51 04 Télécopie 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1 / 1

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **31 JUIL 2001**
LIEU **67 INPI STRASBOURG**

N° D'ENREGISTREMENT **0110279**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

06 829 77 2600005

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 19444 SZ/SL	
[4] DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	N°
		Date / /	
		Pays ou organisation	N°
		Date / /	
		Pays ou organisation	N°
		Date / /	
[6] DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		TERGAL FIBRES	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 9 3 3 3 8 2 1 5	
Code APE NAF			
Adresse	Rue	Rue Jules Verceyasse	
	Code postal et ville	02430	GAUCHY
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
[5] DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
[10] SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P. NUSS n° 92 1185		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

La loi n° 78 17 du 6 janvier 1978 relative à l'accès à l'information, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification aux données vous concernant auprès de l'INPI.

DESCRIPTION

La présente invention concerne les résines polyester, plus particulièrement les
5 résines polyéthylènetéréphthalates utilisées dans la fabrication des contenants creux tels
que les bouteilles pour l'emballage de matières liquides, notamment les boissons
gazeuses, eaux naturelles ou minérales

Depuis quelques dizaines d'années, le polyester, plus particulièrement le
polyéthylènetéréphthalate plus connu sous l'abréviation PET, trouve une application de
10 plus en plus importante dans le domaine de la fabrication des contenants creux et plus
particulièrement des bouteilles

Parmi les contraintes imposées au PET pour son utilisation dans ce domaine, la
transparence des contenants obtenus est une des plus importantes. Il a été proposé
depuis de nombreuses années et notamment par le brevet européen 41035, des
15 copolymères comprenant majoritairement des unités récurrentes de téréphthalate
d'éthylène glycol, mais également d'autres unités récurrentes dérivées de la présence de
monomères différents de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol. Ces monomères
sont appelés retardateurs de cristallisation et sont présents dans le polyester à des
concentrations variables, par exemple comprises entre 3,5 % et 7,5 % de la totalité des
20 monomères diacides.

L'autre contrainte que le polyester doit respecter est la teneur en acétaldéhyde
dans les parois du contenant. En effet, l'acétaldéhyde est un produit résultant de la
dégradation du polyester qui se forme à température élevée au cours de la fabrication du
polyester et du procédé de fabrication des bouteilles, notamment pendant l'étape
25 d'injection des preformes. De nombreux brevets ont décrit différents procédés pour
obtenir soit un polyester à faible teneur en acétaldéhyde soit des procédés pour limiter la
formation de celui-ci lors des procédés de mise en forme.

Une des techniques utilisées industriellement et notamment décrite dans le brevet
européen 41035 consiste à réaliser une polycondensation du polyester en milieu fondu
30 jusqu'à un degré de polymérisation limité pour éviter la formation de grandes quantités
de produits de dégradation généralement générateurs d'acétaldéhyde quand le polyester
est chauffé à des températures par exemple supérieures à 200°C. Le polyester ainsi
obtenu est soumis à une nouvelle polymérisation en phase solide, appelée généralement
post-condensation en phase solide, réalisée à une température plus faible de l'ordre de
35 200 à 220°C généralement sous atmosphère d'azote. Au cours de cette opération, le
polyester est polycondensé à un degré de polycondensation ou une viscosité intrinsèque
suffisamment élevées pour obtenir les propriétés mécaniques désirées et surtout

l'acétaldéhyde formé au cours de la polycondensation en milieu fondu ainsi que les produits de dégradation sont éliminés dans leur grande majorité

Par ce procédé, il est possible d'obtenir des résines polyesters contenant moins de 2 ppm, voire moins de 1 ppm d'acétaldéhyde

5 Toutefois, cette étape de polycondensation en phase solide requiert des équipements spéciaux et est consommatrice d'énergie. En outre, l'utilisation de résines polyesters de viscosité intrinsèque élevée, donc de fluidité en milieu fondu faible pénalise les cycles d'injection (durée entre le début de l'injection et l'éjection de la pièce du moule). Toutefois, il est apparu difficile de proposer une résine polyester respectant les
10 critères sur l'acétaldéhyde, sans mettre en œuvre une étape de polycondensation en phase solide et donc, d'utiliser un polyester de faible degré de polymérisation avec une teneur en acétaldéhyde faible et également une vitesse de formation d'acétaldéhyde pendant l'étape d'injection aussi faible que possible pour permettre l'obtention de préformes et de bouteilles respectant les spécifications en matière de teneur en
15 acétaldéhyde

Un des principaux buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant une résine polyester de faible degré de polycondensation et faible teneur en acétaldéhyde permettant d'obtenir des bouteilles convenables notamment pour l'emballage des denrées liquides alimentaires telles que des boissons gazeuses, des eaux naturelles ou minérales gazeuses ou non
20 gazeuses, des eaux naturelles ou minérales gazeuses ou non

A cet effet, l'invention propose un polyester comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités récurrentes dérivées d'acide téréphtalique de diols aliphatiques caractérisé en ce qu'il présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, et une teneur en acétaldéhyde inférieure à 3 ppm, de préférence inférieure à 1,5
25 ppm

Ce polymère est avantageusement cristallisé pour éviter que le polyester soit pâteux ou collant à une température inférieure à 200°C environ. Ainsi le polyester peut être traité pour obtenir un taux de cristallisation avantageusement supérieur à 15 %

Avantageusement, la viscosité intrinsèque du polymère est comprise entre 0,45
30 dl/g et 0,65 dl/g

Par viscosité intrinsèque (VI), on entend la viscosité d'une solution de polymère à concentration nulle. Cette valeur est calculée selon la formule (I) ci-dessous à partir de la détermination d'un indice de viscosité (IV) en dl/g mesuré sur une solution de polymère à 0,5 g de polymère/100 ml d'un solvant constitué d'orthodichlorobenzène et de phénol (50/50 en poids) à 25°C, selon la norme ISO 1628/5 du 15 juin 1986. Pour les polyesters de l'invention, la viscosité intrinsèque (VI) en dl/g est calculée par la formule I suivante

$$VI = -10^{-1} IV^2 + 0,94 IV + 0,0122 \quad (I)$$

Avantageusement, le polyester est obtenu à partir d'acide téréphtalique, ses esters ou un mélange de ceux-ci et de diols aliphatiques comme l'éthylène glycol, le 1,3-propanediol ou le 1,4-butanediol

Les monomères préférés sont l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol conduisant au polyéthylène téréphtalate plus connu sous l'abréviation PET comme indiqué ci-dessus

Dans le présent document le terme PET couvre aussi bien un homopolymère obtenu uniquement à partir de monomères acides téréphtaliques ou ses esters comme le diméthyltéréphtalate et éthylène glycol que des copolymères comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités récurrentes d'éthylène téréphtalate

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le polyester comprend au moins un retardateur de cristallisation permettant, notamment au cours du refroidissement de l'article moulé ou injecté tel qu'une préforme, de ralentir ou retarder la cristallisation du polyester pour ainsi obtenir une cristallisation en cristaux de taille très petite en évitant la cristallisation sphéroïtique et de pouvoir fabriquer un article transparent dont les parois ne présentent pas de voile ou "haze" avec des propriétés mécaniques acceptables

Ces agents retardateurs de cristallisation sont des composés difonctionnels tels que des diacides et/ou diols ajoutés au mélange de monomères avant ou au cours de la polymérisation du polyester

Comme agent retardateur de cristallisation, on peut citer à titre d'exemples de diacides, l'acide isophtalique, l'acide naphthalène dicarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide cyclohexane diacétique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sebacique et à titre d'exemples de diols on peut citer les diols aliphatiques comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, les diols cycloaliphatiques de 6 à 20 atomes de carbone, les diols aromatiques comprenant de 6 à 14 atomes de carbone et leurs mélanges comme le di-éthylène glycol, le tri-éthylène glycol, les isomères du 1,4-cyclohexane di-méthanol, le 1,3-propane diol, le 1,4-butane diol, le 1,5-pentane diol, le (2,4)-3-méthylpentanediol, le (1,4)-2-méthylpentanediol, le (1,3)-2,2,4-triméthylpentanediol, le (1,3)-2-éthylhexanediol, le (1,3)-2,2-diéthylpropanediol, le 1,3-hexanediol, le 1,4-di(hydroxyéthoxy)benzène, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tétraméthylcyclobutane, le 2,2

bis(3-hydroxyéthoxyphényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxypropoxyphényl)propane et leurs mélanges

Le diéthylène glycol est souvent présent dans les polyesters de manière inhérente car il se forme pendant la synthèse par condensation de deux molécules d'éthylène glycol. Selon la concentration désirée en unités récurrentes comprenant un reste de diéthylène glycol (DEG) dans le polyester final, soit du diéthylène glycol est ajouté aux mélanges de monomères, soit les conditions de synthèse du polyester sont contrôlées pour limiter la formation de diéthylène glycol.

Avantageusement, la concentration molaire en diéthylène glycol dans le polyester par rapport aux nombres de moles de monomères diacides est inférieure à 3,5 %, de préférence inférieure à 2 % molaire.

Concernant les autres retardateurs de cristallisation, la concentration molaire par rapport au nombre de moles de la totalité des diacides dans le mélange de monomères et donc dans le polyester obtenu est avantageusement inférieure à 7,5 %, avec comme condition que la teneur en DEG doit être déduite de cette valeur s'il est présent. En d'autres termes, la concentration molaire totale en retardateur de cristallisation doit être inférieure à 7,5 % comme cela est indiqué dans le brevet européen n° 41035.

Bien entendu, le polyester peut comprendre un mélange d'agents retardateurs de cristallisation de type acide et/ou diol.

Si les procédés d'injection de préformes et de soufflage des contenants creux permettent de contrôler notamment les vitesses de refroidissement pour éviter la cristallisation sphérolitique de la résine ou dans le cas où les bouteilles à produire ne seraient pas translucides telles que les bouteilles de lait par exemple, la concentration totale en retardateur de cristallisation peut être très faible, par exemple de l'ordre de 1 %, voire nulle à l'exception du DEG formé au cours de la synthèse du polyester.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polyester de l'invention comprend avantageusement moins de 4 % d'acide isophtalique et moins de 3,5 % de diéthylène glycol, teneur exprimée en % de moles de retardateur de cristallisation par rapport au nombre de moles de la totalité des monomères diacides.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un polyester conforme à l'invention. Ce procédé comprend une première étape consistant à fabriquer un polyester par un procédé de polymérisation en milieu fondu pour obtenir une résine présentant une viscosité intrinsèque comprise avantageusement entre 0,45 et 0,8 dl/g et préférentiellement entre 0,45 et 0,75 dl/g.

Dans une seconde étape, le polyester est mis sous forme de granules, par tout procédé adapté et connu dans le domaine technique de fabrication des polymères. Ces granules sont soumis à une étape de cristallisation permettant d'éviter que les granules s'agglomèrent entre eux quand ils sont portés à une température inférieure à 200°C par

exemple entre 130°C et 200°C En d'autres termes l'étape de cristallisation doit permettre de former au moins une peau ou une surface extérieure suffisamment cristallisée pour éviter toute pégosité quand les granulés seront portés à une température de l'ordre de 200°C Cette étape peut être réalisée par un maintien des granulés à une
5 température comprise entre 120°C et 170°C ou par un traitement de ceux-ci par de l'eau chaude, par exemple par de l'eau bouillante, à une température comprise entre 80°C et 100°C ou tout autre moyen adapté pour obtenir le résultat ci-dessus

Dans une troisième étape, les granulés de polyester sont soumis à un traitement thermique par un maintien à une température comprise entre 130°C et 200°C,
10 avantageusement entre 150°C et 180°C pour abaisser la concentration en acétaldéhyde à une valeur inférieure à 3 ppm et obtenir un polyester présentant une viscosité intrinsèque inférieure à 0,70 dl/g

Selon une caractéristique de l'invention le traitement thermique est réalisé en présence d'un gaz, de préférence par un balayage d'un gaz à travers la masse de
15 granulés, ledit gaz présentant un point de rosée supérieur à -60°C, avantageusement compris entre -60°C et 20°C, et dans un mode de réalisation préféré, compris entre -10°C et 20°C

Le balayage du gaz est réalisé soit au travers d'un lit fixe des granulés, soit au travers d'un lit fluidisé des granulés, le gaz de balayage étant avantageusement le gaz
20 de fluidification des granulés

Avantageusement, quand le polyester à traiter présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,7 et 0,8 dl/g, le gaz de balayage présente un point de rosée compris entre -10°C et 20°C (bornes incluses) Dans ce mode de réalisation le procédé de traitement de l'invention peut comprendre deux étapes successives consistant en une
25 première étape de traitement par un gaz à fort taux d'humidité, même de la vapeur d'eau pour provoquer une diminution rapide de la viscosité intrinsèque, suivi d'un balayage avec un gaz sec pour éliminer l'acétaldéhyde tout en limitant la variation de la viscosité intrinsèque

Le gaz convenable pour l'invention est avantageusement de l'air de l'azote, du gaz
30 carbonique ou tout autre gaz non dégradant pour le polyester

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le polyester obtenu par polycondensation en milieu fondu présente une viscosité intrinsèque faible, par exemple comprise entre 0,45 et 0,65 dl/g, le traitement thermique peut être réalisé avec un gaz présentant un point de rosée bas, par exemple compris entre -60°C et 0°C Au cours de
35 ce traitement, la viscosité intrinsèque (VI) peut augmenter légèrement mais rester avantageusement à une valeur inférieure à 0,70 dl/g de préférence inférieure à 0,65 dl/g

Avantageusement ce traitement thermique est réalisé à une température comprise entre 130°C et 200°C pendant une durée de quelques heures à plusieurs dizaines

d'heures La durée du traitement est déterminée pour obtenir la teneur en acétaldéhyde et la viscosité intrinsèque ⁵ désirées

Comme indiqué précédemment, le polyester traité est obtenu par des procédés de polycondensation en phase fondue, généralement en phase fondue sous pression
5 réduite, tels que décrits dans la littérature depuis plus de cinquante ans

Un tel procédé comprend une première étape d'estérification ou de transestérification en présence ou absence de catalyseur L'hydrolysat ou l'estérifiant obtenu est ensuite polycondensé sous pression réduite en présence de catalyseurs tels que des composés d'antimoine de titane ou de germanium, par exemple Dans cette
10 étape, de l'alcool ou de l'eau est éliminé pour permettre un avancement de la réaction de polycondensation

Selon l'invention, cette polycondensation est arrêtée quand le degré de polycondensation ou la viscosité intrinsèque a atteint la valeur désirée, inférieure à 0,8 dl/g, de préférence inférieure à 0,75 dl/g

15 Le polyester obtenu est coulé dans des filières permettant d'obtenir des joncs qui sont ensuite transformés en granulés par coupe Toutefois, pour permettre la formation de ces joncs, le polyester doit avantageusement avoir une viscosité intrinsèque suffisante, par exemple supérieure à 0,45 dl/g

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, pour limiter l'évolution du degré de polycondensation lors du traitement thermique pour abaisser la teneur en acétaldéhyde, le polyester peut comprendre un monomère monofonctionnel, de préférence un monoacide La teneur molaire en monomère monofonctionnel est comprise entre 0,5% en mole et 3% par rapport au total des monomères diacides Ainsi, les monoacides convenables pour l'invention sont par exemple l'acide benzoïque, l'acide
20 naphthalénique, les acides aliphatiques présentant un point d'ébullition compatible avec le procédé de synthèse du polyester c'est-à-dire avantageusement au moins supérieur à celui de l'éthylène glycol ou leurs esters ou des alcools comme le cyclohexanol ou des alcools aliphatiques également présentant avantageusement un point d'ébullition supérieur à celui de l'éthylène glycol

30 Les granulés à faible taux d'acétaldéhyde obtenus selon le procédé de l'invention et présentant une teneur en acétaldéhyde et une viscosité intrinsèque conforme à l'invention sont préférentiellement utilisés comme matières premières pour la fabrication de contenants creux, tels que bouteilles

Il peut être ajouté aux polyesters de l'invention soit à l'étape de polymérisation soit
35 dans le polyester fondu avant injection différents additifs tels qu'azurants colorants ou autres additifs stabilisants lumière, chaleur ou des antioxydants par exemple

Ces granulés sont avantageusement séchés pour obtenir une teneur en humidité inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm. Cette étape de séchage n'est pas obligatoire si la teneur en humidité du polyester est suffisamment faible.

5 Les granulés sont ensuite introduits dans des procédés d'injection-soufflage pour la fabrication de contenants creux tels que des bouteilles. Ces procédés décrits dans de nombreuses publications et utilisés industriellement, à grande échelle, comprennent une première étape d'injection pour la fabrication de préformes. Dans une seconde étape, les préformes refroidies ou non sont réchauffées pour être soufflées à la forme des bouteilles désirées, avec éventuellement un bistrage.

10 Les préformes sont obtenues, par exemple, par fusion de la résine dans une presse d'injection à simple ou double vis permettant également d'obtenir une plastification du polyester et de l'alimenter sous pression dans un distributeur muni de buses et obturateurs chauffés, par exemple à une température comprise entre 260°C et 285°C.

15 La résine est injectée dans au moins un moule de la préforme muni de moyens de refroidissement adaptés pour contrôler la vitesse de refroidissement de celle-ci et éviter ainsi une cristallisation sphérolitique permettant d'obtenir, de préférence si ce résultat est souhaité, une préforme ne présentant pas de voile dans les parois ou des parois opaques.

20 Après refroidissement, la préforme est éjectée et refroidie à température ambiante ou introduite directement, sans refroidissement dans une installation de soufflage comme décrite ci-dessous.

Dans ce procédé de fabrication des préformes, le polyester est fondu à une température de l'ordre de 280°C, par exemple comprise entre 270 et 285°C, puis injecté dans des moules. La température d'injection la plus basse possible sera utilisée pour limiter la formation d'acétaldéhyde, notamment pour diminuer la vitesse de formation d'acétaldéhyde.

25 Le procédé de fabrication de la préforme utilise de préférence une pression d'injection de la résine fondue dans le ou les moules comprise entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) et $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) pour une température comprise entre 260°C et 270°C. Ce domaine de pression est plus faible que celui utilisé pour les résines polyester présentant une viscosité intrinsèque plus élevée, à savoir supérieure à 0,70 dl/g.

30 En outre, il est avantageux que les moules soient refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C. Ce refroidissement est obtenu en utilisant tout fluide de refroidissement convenable comme, par exemple, l'eau glycolée.

Avantageusement, le cycle d'injection et refroidissement est de l'ordre de 10 secondes à 20 secondes.

Le polyester formant la paroi de la préforme obtenue selon ce procédé présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, avantageusement entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g

La teneur en acétaldéhyde dans la préforme est inférieure à 10 ppm, de préférence inférieure à 6 ppm

Les préformes ainsi obtenues sont généralement utilisées dans des procédés de soufflage pour la fabrication de bouteilles. Ces procédés de soufflage sont également répandus et décrits dans de nombreuses publications.

Ils consistent généralement à introduire la préforme dans une installation de soufflage, avec ou sans sur-étirage comportant des moyens de chauffage.

La préforme est chauffée au moins au-dessus de la T_g (température de transition vitreuse) du polymère puis pré-soufflée par injection d'un gaz sous pression à une première pression pendant une première période.

Une seconde injection d'un gaz à une seconde pression permet d'obtenir la forme finale de la bouteille avant son éjection après refroidissement.

De manière avantageuse, la température de chauffage de la préforme est comprise entre 80°C et 100°C. Ce chauffage est réalisé par tout moyen adapté, par exemple par des infrarouges dirigés vers la surface extérieure de la préforme.

Avantageusement, le présoufflage de la préforme a lieu à une première pression comprise entre $4 \cdot 10^5$ Pa et $10 \cdot 10^5$ Pa (4 bars et 10 bars) pendant une période comprise entre 0,15 et 0,6 seconde.

Le second soufflage est réalisé sous une seconde pression comprise entre $3 \cdot 10^5$ Pa et $4 \cdot 10^5$ Pa (30 et 40 bars) pendant une seconde période comprise entre 0,3 et 2 secondes.

De manière connue, une tige d'étirage peut également être introduite dans la préforme pendant les opérations de pré-soufflage et/ou de soufflage pour étirer partiellement la préforme.

L'utilisation d'un polyester selon l'invention permet d'obtenir des bouteilles ou contenants creux présentant une faible teneur en acétaldéhyde. Ainsi, un objet de l'invention réside dans des bouteilles dont le polyester formant les parois a une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 et 0,70 dl/g et une teneur en acétaldéhyde inférieure à 6 ppm.

En outre, cette matière permet la fabrication de bouteilles de contenance identique avec des propriétés mécaniques au moins équivalentes à celles obtenues avec un polyester de viscosité intrinsèque plus élevée.

L'invention a également pour objet les contenants creux tels que bouteilles obtenues avec un polyester conforme à l'invention et selon les procédés d'injection-soufflage décrits dans la présente demande. Toutefois, des contenants creux obtenus

par mise en forme d'un polyester conforme a l'invention, cette mise en forme étant réalisée par d'autres procédés que ceux décrits dans la présente demande font également partie de la présente invention

Les bouteilles de l'invention sont utilisées pour l'emballage de tout produit liquide, plus particulièrement pour l'emballage des denrées alimentaires liquides comme les boissons sucrées gazeuses ou non, connues sous l'appellation générale "Soda", les différentes eaux naturelles, de source ou minérales, gazeuses ou non

D'autres avantages détaillés de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif

10

Dans les exemples ci-dessous, la détermination de la concentration en acétaldéhyde est réalisée selon le protocole d'analyse suivant

- un échantillon de granulés (environ 4 g) est broyé dans un broyeur cryogénique sous azote liquide pour obtenir une poudre passant à travers un tamis de maille 800 µm (exemple broyage dans un broyeur cryogénique de marque Spex 6700 avec fonctionnement pendant 2 min avec le variateur de fréquence placé en position minimale et 5 min avec le variateur de fréquence placé en position maximale) et présentant avantageusement une coupe granulométrique comprise entre 200 µm et 400 µm (le broyage doit être réalisé dans des conditions non dégradantes pour le polymère)

20

- 500 mg pesés environ exactement de cette poudre sont disposés dans un tube "head-space" fermé

- ce tube "head-space" est disposé dans un analyseur par chromatographie en phase vapeur ("head-space" Perkin Elmer HS 40 et chromatographe VARIAN 3500 avec une colonne PORAPLOTQ et un gaz vecteur constitué par de l'hélium a un débit de 5 ml/min) et une température variant de 60°C à 230°C (avec une vitesse de montée de +10°C/min)

30

- le tube « head-space » est maintenu pendant 90 minutes à 145°C

L'étalonnage du chromatographe est réalisé avec des solutions d'acétaldéhyde dans le diméthylacétamide

Exemple 1

4

Un copolyester contenant 2,3 % en mole d'acide isophtalique par rapport à la
 5 totalité des monomères diacides, comme agent retardateur de cristallisation avec comme
 autres monomères de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol a été réalisé dans une
 installation de polycondensation comprenant un réacteur de 7,5 l, en présence de
 250 ppm exprimée en antimoine, d'oxyde d'antimoine comme catalyseur

La polycondensation est arrêtée quand la viscosité intrinsèque du polyester est de
 10 0,48 dl/g et contient 3,4% en mole de DEG par rapport au nombre de moles de
 monomères diacides

Le polymère est mis en forme de granulés par extrusion sous forme de joncs qui sont
 coupés pour donner des granulés de masse moyenne 13mg par granulé

La teneur en acétaldéhyde résiduel dans les granulés amorphes déterminée selon
 15 la méthode ci-dessus est de 140 ppm

Les granulés sont soumis à une cristallisation en étuve pendant 30 minutes à
 160°C puis disposés dans une colonne. Un flux d'air sec (point de rosée inférieure à -
 60°C) est envoyé à travers la colonne selon un débit de 0,39 Nm³/h pendant 8 heures, la
 température des granulés étant maintenue à 180°C

20 Après une durée de traitement de 8 heures, le polyester a une viscosité intrinsèque
 de 0,56 dl/g et une teneur en acétaldéhyde de 0,75 ppm. Ce polyester est appelé
 Polyester A

Exemples 2 à 5

25 Un polyester comprenant 2,3 % molaire d'acide isophtalique a été fabriqué selon un
 mode opératoire identique à celui de l'exemple 1. Toutefois la polycondensation a été
 arrêtée quand la viscosité intrinsèque est égale à 0,64 dl/g

Les granules amorphes présentent une teneur en acétaldéhyde égale à 45 ppm et
 3,4 % molaire de DEG

30 Les granulés ont été soumis à une cristallisation par maintien pendant 30 minutes
 dans une étuve à 160°C

Les granules ont été soumis à des traitements pour éliminer l'acétaldéhyde avec
 des gaz différents et des températures différentes selon le mode opératoire décrit dans
 l'exemple 1

35 Les conditions de traitement et les teneurs en acétaldéhyde et viscosité intrinsèque
 sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous

Tableau I

Ex	Gaz	Température	Durée (h)	Teneur en AA (ppm)	VI dl/g	Polymère
2 (1)	Air sec	183°C	10,30	0,8	0,60	B
3	Air (température de rosée -10°C)	185°C	8	1,3	0,63	C
4	Air (température de rosée +18°C)	185°C	8	1,5	0,60	D
5	Air (température de rosée +18°C)	200°C	8	1,6	0,58	E

(1) un pré-traitement avec de la vapeur d'eau à la place de l'air a été effectué en début de procédé pendant 1/2 heure

5

Les polymères B à E obtenus dans ces exemples ont une coloration améliorée Cette amélioration se traduit par une diminution de l'indice de jaune La présence d'humidité permet de limiter la dégradation de l'indice de jaune du polyester

10 **Exemple 6**

Un homopolyester a été fabriqué en ajoutant 2,6 % molaire d'acide benzoïque par rapport à l'acide téréphtalique selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1

15 La polycondensation a été arrêtée quand la viscosité intrinsèque est égale à 0 47 dl/g

Après granulation, le polymère obtenu contient 70 ppm d'acétaldéhyde et 3 5% molaire en DEG

Après cristallisation et traitement par de l'air sec (température de rosée – 60°C) à 180°C pendant 8 heures selon le mode opératoire de l'exemple 1 les granulés 20 présentent une viscosité intrinsèque de 0,53 dl/g et une teneur en acétaldéhyde de 1,6 ppm

Ce polymère sera appelé le polymère F

Exemples 7 a 9

25

Certains polyesters obtenus selon les exemples ci-dessus ont été utilisés pour la fabrication de bouteilles selon le procédé décrit ci-dessous

- Les granules de polyester sont fondus dans une monovis sans fin dont la température de fourreau est de 285°C Le polyester fondu est alimenté dans un appareil d'injection de préformes commercialisé sous l'appellation "Presse HUSKY 48 empreintes XL 300" avec une température d'injection comprise entre 262°C et 266°C et une pression de 450 bars
- 5 Le refroidissement des préformes est réalisé par circulation d'eau d'une température de 8,5°C Le temps de cycle global pour l'injection est de 15,7 s

- Après refroidissement des préformes, elles sont alimentées dans une installation de soufflage pour la fabrication de bouteilles de contenance 0,5 l présentant un col de forme
- 10 référencée par l'appellation normalisée 28 PCO et un fond de forme pétaloïde à 5 pétales Cette installation est commercialisée sous l'appellation "SIDEL SBO 1 F2 Lab'
- Les préformes sont chauffées à une température indiquée dans le tableau ci-dessous Le présoufflage est réalisé pendant 0,19 s sous une pression de soufflage de 8,5 bars Le soufflage est conduit pendant 1,78 s sous une pression de soufflage de 38 bars La
- 15 vitesse de la canne d'étrépage est de 1,2 m/s

Les caractéristiques des bouteilles obtenues et du procédé de soufflage sont indiquées dans le tableau ci-dessous pour chaque polyester utilisé

20

Tableau II

Exemple		7	8	9
Polyester		A	B	F
Température de préforme		87°C	96°C	89°C
Pression d'éclatement		13,84 bars	15,68 bars	13,84 bars
Taux d'étrépage planaire		11,9	11,9	11,9
Densité (g/cm ³)	Epaule	1,363	1,3625	1,364
	Milieu	1,3615	1,3632	1,363
	Fond	1,3612	1,3643	1,3622
Teneur en acétaldéhyde		2,85 ppm	3,05 ppm	3,00 ppm

La viscosité du polyester formant les parois de la bouteille est de l'ordre de celle des polyesters utilisés

REVENDEICATIONS

- 5 1 Polyester comprenant au moins 92,5 % en nombre d'unités dérivées d'un acide téréphtalique et d'éthylène glycol, caractérisé en ce qu'il présente une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g, une teneur en acétaldéhyde inférieure à 3 ppm
- 10 2 Polyester selon la revendication 1, caractérisé en ce que la viscosité intrinsèque du polymère est comprise entre 0,45 dl/g et 0,65 dl/g
- 15 3 Polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en acétaldéhyde est inférieure à 1,5 ppm
- 15 4 Polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient au plus 7,5 % en mole d'au moins un composé retardateur de cristallisation par rapport au nombre total de mole de diacides
- 20 5 Polyester selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5 % à 3 % par rapport au nombre de moles de diacide d'un composé monofonctionnel
- 25 6 Polyester selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé monofonctionnel est choisi dans le groupe des acides monocarboxyliques comprenant l'acide benzoïque, l'acide naphthalénique, les acides aliphatiques ou leurs esters ou le groupe des alcools comprenant le cyclohexanol ou des alcools aliphatiques
- 30 7 Polyester selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le retardateur de cristallisation est un composé diacide et/ou un composé diol
- 35 8 Polyester selon la revendication 7, caractérisé en ce que le retardateur de cristallisation diacide est choisi dans le groupe comprenant l'acide isophtalique, l'acide naphthalènedicarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide cyclohexane diacétique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azelaïque, l'acide sébacique

- 9 Polyester selon la revendication 7, caractérisé en ce que le retardateur de cristallisation diol est choisi dans le groupe comprenant le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, les isomères du 1,4-cyclohexane di-méthanol, le 1,3-propane diol, le 1,4-butane diol, le 1,5-pentane diol, le (2,4)-3 méthylpentanediol, le (1,4)-2 méthylpentanediol, le (1,3)-2,2,4-triméthylpentanediol, le (1,3)-2-éthylhexanediol, le (1,3)-2,2-diéthylpropanediol, le 1,3-hexanediol, le 1,4-di(hydroxyéthoxy)benzène, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tétraméthylcyclobutane, le 2,2-bis(3-hydroxyéthoxyphényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxypropoxyphényl)propane et leurs mélanges
- 10 Procédé de fabrication d'un polyester selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une polymérisation en milieu fondu d'un polyester présentant une viscosité intrinsèque (VI) inférieure à 0,80 dl/g, à former des granules dudit polyester, à faire cristalliser lesdits granules, à traiter thermiquement lesdits granules par un chauffage à une température comprise entre 130°C et 200°C pour abaisser la concentration en acétaldéhyde à une valeur inférieure à 3 ppm et à obtenir une viscosité intrinsèque VI du polyester inférieure à 0,70 dl/g
- 11 Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé par balayage à travers la masse de granules avec un gaz présentant une température de rosée supérieure à -60°C
- 12 Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la température de rosée du gaz est comprise entre -10°C et 20°C (bornes incluses)
- 13 Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le gaz est choisi dans le groupe comprenant l'air, l'azote et le gaz carbonique
- 14 Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la cristallisation du polyester est réalisée par chauffage à une température comprise entre 120°C et 170°C
- 15 Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la cristallisation du polyester est réalisée par traitement des granules avec de l'eau à une température comprise entre 80°C et 100°C

16 Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le polyester obtenu par polycondensation en phase fondue a une viscosité intrinsèque VI comprise entre 0,45 et 0,75 dl/g

5 17 Procédé selon l'une des revendications 11 à 16 caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé en utilisant un lit fixe de granules de polyester traversé par un gaz de balayage

10 18 Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé avec utilisation d'un lit fluidisé de granules de polyester le gaz de balayage réalisant la fluidisation des granules

19 Procédé de fabrication de préformes à partir d'un polyester selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à

- 15 - injecter le polyester fondu dans au moins un moule de la préforme à obtenir,
- refroidir la préforme rapidement pour éviter toute cristallisation sphérolitique

20 20 Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le polyester est séché préalablement à l'injection pour abaisser la teneur en eau à une valeur inférieure à 50 ppm

25 21 Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que le polyester fondu est injecté dans au moins une buse et au moins un obturateur chauffés, avant alimentation dans les moules, lesdits buses et obturateurs étant chauffés à une température comprise entre 260°C et 285°C

30 22 Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que la pression d'injection de la résine fondue dans le ou les moules est comprise entre $2,5 \cdot 10^7$ Pa (250 bars) et $5 \cdot 10^7$ Pa (500 bars) pour une température comprise entre 260°C et 270°C

23 Procédé selon l'une des revendications 19 à 22 caractérisé en ce que le ou les moules sont refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C

35 24 Préformes obtenues par le procédé selon l'une des revendications 19 à 23 caractérisées en ce que la viscosité intrinsèque du polyester est comprise entre 0,45 dl/g et 0,70 dl/g

12

25 Préforme selon la revendication 24 caractérisée en ce que la teneur en acétaldéhyde est inférieure à 6 ppm

26 Contenants creux, tels que bouteilles, obtenus par soufflage des préformes selon l'une des revendications 24 ou 25

27 Contenants creux ou bouteilles caractérisés en ce que le polyester formant la paroi du contenant a une viscosité intrinsèque comprise entre 0,45 et 0,65 dl/g et que la teneur en acétaldéhyde dans le polyester est inférieure à 6 ppm

12

reçue le 22/08/01



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle Livre VI



N 1.235 72

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone 01 53 04 53 04 Télécopie 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2 / 2

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DE 113 W / 02/00

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B19444 SZ/SL	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		01 10279	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces quads max) Polyester à faible IV et faible taux d'acétaldéhyde préformes et contenants creux obtenus à partir de ce polymère			
LE(S) DEMANDEUR(S) 1 PERRIER VITTEL MANAGEMENT ET TECHNOLOGIE (Société Anonyme) 20 rue Rouget de Lisle 92130 ISSY-LES-MOULINEAUX (FRANCE) 2 TERGAL FIBRES (Société Anonyme) Rue Jules Verne 02430 GAUCHY (FRANCE)			
DESIGNÉ(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages)			
Nom		LEPAGE	
Prénoms		Jean Luc	
Adresse	Rue	6 Chemin des Tours	
	Code postal et ville	69340	FRANCHEVILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		31 07 01 P. NISS n° 92-1185	

L'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) est un établissement public à caractère administratif, placé sous l'autorité du ministre de l'Industrie, du Commerce et de l'Énergie.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75000 Paris Cedex 08

Téléphone 01 53 04 53 04 Télécopie 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 2

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 200099

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B19444 SZ/SL	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		01 10279	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Polyester à faible IV et faible taux d'acétaldéhyde, préformes et contenants creux obtenus à partir de ce polymère			
LE(S) DEMANDEUR(S) 1 PERRIER VITTEL MANAGEMENT ET TECHNOLOGIE (Société Anonyme) 20 rue Rouget de Lisle 92130 ISSY-LES-MOULINEAUX (FRANCE) 2 TERGAL FIBRES (Société Anonyme) Rue Jules Verne 02430 GAUCHY (FRANCE)			
DESIGNER(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages)			
Nom		DENIS	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	1 bis rue Jules Hansen	
	Code postal et ville	51100	REIMS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VIGNY	
Prénoms		Murielle	
Adresse	Rue	24 rue Soeur Chanté	
	Code postal et ville	88800	VITTEL
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PEREZ	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	19 rue du Brulet	
	Code postal et ville	69110	SAINT-FOY-LES-LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		31 07 01 P. NOSS n° 97-1185	

Le 6 janvier 1998 relative à l'accès aux fichiers et à l'envoi aux réponses fait à 31 01 01
du nees 0 100 1 30 INPI

44

REPUBLICA FRANCESA
INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - INPI

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD - CERTIFICADO DE ADICION

COPIA OFICIAL

El Director general del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que el documento anexo es la copia certificada conforme de una solicitud de derecho de propiedad industrial depositada en el Instituto

Dado en París, el 11 de julio de 2002

Por el Director general del Instituto
nacional de la propiedad industrial
El Jefe del Departamento de patentes

Martine PLANCHE (firma ilegible)

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
SEDE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Teléfono 33 (1) 53 04 53 04
Telefax 33 (1) 42 93 59 30
[www inpi fr](http://www.inpi.fr)

ESTABLECIMIENTO PUBLICO NACIONAL - CREADO POR LA LEY NO 51-444 DEL 19 DE
ABRIL DE 1951

15

POLIESTERES DE REDUCIDA VI, Y DE REDUCIDO TENOR DE ACETALDEHIDO, PREFORMADOS, Y CONTENEDORES OBTENIDOS CON UN POLIMERO DE ESTE TIPO

La presente invencion se refiere a resinas de poliéster, mas particularmente a resinas de polietilentereftalatos utilizadas en la manufactura de contenedores huecos, tales como las botellas para el envasado de materiales liquidos, en especial bebidas gaseosas, aguas naturales o minerales

Desde hace algunas decenas de años, el poliester, mas particularmente el polietilentereftalato, mas conocido bajo la abreviatura PET, encuentra una aplicacion cada vez mas importante en el campo de la manufactura de los contenedores huecos, y mas particularmente de las botellas

Entre las limitaciones impuestas al PET para su utilizacion en este campo, la transparencia de los contenedores obtenidos es una de las mas importantes. Se han propuesto hace muchos años y en especial por intermedio de la Patente Europea 41035, unos copolímeros que comprenden principalmente unidades recurrentes de tereftalato de etilenglicol, pero tambien otras unidades recurrentes derivadas de la presencia de monomeros distintos del acido tereftalico y del etilen glicol. Dichos monomeros reciben la designacion de "retardadores de la cristalización" y se hallan presentes en el poliester con concentraciones variables, por ejemplo comprendidas entre 3,5% y 7,5% de la totalidad de los monomeros diácidos.

La otra limitacion que debe ser respetada por el poliester es el tenor de acetaldehido en las paredes del contenedor. En efecto, el acetaldehido es un producto que resulta de la degradacion de poliester y que se forma a temperatura elevada durante el transcurso de la manufactura de poliester y del procedimiento de la manufactura de las botellas, en especial durante la etapa de la inyeccion de las pre-formas. En numerosas Patentes se han descrito sea diferentes procedimientos

para obtener un poliester con un reducido contenido de acetaldehído, sea procedimientos para limitar la formación del mismo durante las etapas de la conformación

Una de las técnicas utilizadas industrialmente y en especial descrita en la Patente Europea 41035, es la que consiste en llevar a cabo una policondensación de poliester en un medio fundido hasta un grado de polimerización limitado, a efectos de evitar la formación de grandes cantidades de productos de degradación que por lo general son generadores de acetaldehído cuando el poliester es calentado a temperaturas superiores a por ejemplo los 200 grados centígrados. El poliester así obtenido es sometido a una nueva polimerización en fase sólida, denominada por lo general "postcondensación en fase sólida", llevada a cabo a una temperatura menor, del orden de los 200 a 220 grados centígrados, por lo general bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el transcurso de dicha operación, el poliester es policondensado hasta un grado de policondensación o hasta un grado de viscosidad intrínseca, suficientemente elevados para obtener las propiedades mecánicas deseadas, y en especial el acetaldehído formado durante el transcurso de la policondensación en medio fundido, como también para eliminar en su mayor parte los productos de degradación.

Mediante este procedimiento es posible obtener resinas de poliester que contienen menos de 2 ppm, y aun menos de 1 ppm, de acetaldehído.

Sin embargo, esta etapa de la policondensación en fase sólida requiere equipos especiales y consume mucha energía. Además, la utilización de las resinas de poliester de elevada viscosidad intrínseca, y por lo tanto de reducida fluidez en un medio fundido, penaliza los ciclos de inyección (duración entre el inicio de la inyección y la eyección de la pieza desde el molde). Sin embargo, había aparentemente alguna dificultad en proponer una resina poliester que cumpliera con los requisitos relacionados con el acetaldehído, sin necesidad de recurrir a una etapa de policondensación en fase sólida, y por lo tanto de utilizar un poliester de

AT

reducido grado de polimerizacion y con un debil tenor de acetaldehido como tambien una formacion del acetaldehido con una velocidad lo mas pequena posible durante la etapa de la inyeccion a efectos de permitir la obtencion de preformas y de botellas que cumplieran con las especificaciones en cuanto a su tenor de acetaldehido

Uno de los principales objetivos de la presente invencion, consiste en subsanar estos inconvenientes para lo cual propone una resina poliester de reducido grado de policondensacion y de debil tenor de acetaldehido, que permita obtener botellas adecuadas en especial para el envasado de mercaderias liquidas alimenticias tales como bebidas gaseosas, aguas naturales o aguas minerales gaseosas o no

A tal efecto, la invencion propone un poliester que comprende por lo menos 92,5 % de cantidad de unidades recurrentes derivados de acido tereftalico de dioles alifaticos, caracterizado porque presenta una viscosidad intrinseca comprendida entre 0,45 dl/g y 0,70 dl/g, y un tenor de acetaldehido inferior a 3 ppm, preferentemente inferior a 1,5 ppm

Es ventajoso que este polimero sea cristalizado a efectos de evitar que el poliester sea pegajoso o adhesivo a una temperatura inferior a aproximadamente 200 ° C De esta manera, el poliester puede ser procesado de manera de obtener un determinado grado de cristalizacion, siendo ventajoso que el mismo sea superior al 15%

El ventajoso que la viscosidad intrinseca del polimero se halle comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g

La expresion "viscosidad intrinseca" (VI), se refiere a la viscosidad de una solucion de polimero de concentracion nula Dicho valor se calcula de acuerdo con la siguiente Formula (I) a partir de la determinacion de un indice de viscosidad (IV) en dl/g, medido en una solucion de polimero con 0,5 g de polimero /100 ml de un solvente constituido por ortodichlorobenceno y fenol (50/50) en peso a 25 ° C, de

48 1

acuerdo con la norma ISO 1628/5 del 15 de junio de 1986 Para los poliesteres de la invencion, la viscosidad intrinseca (V), expresada en dl/g, es calculada de acuerdo con la siguiente Formula I

$$VI = -10 IV^2 + 0,94IV + 0,0122 \quad (I)$$

Es ventajoso que el poliester sea obtenido a partir del acido tereftalico, sus esterres o una mezcla de los mismos y de dioles alifaticos tales como el etilen glicol, el 1,3-propanodiol, o el 1,4-butanodiol

Los monomeros preferidos son el acido tereftalico y el etilen glicol, que permiten obtener el polietilentereftalato, más conocido por la abreviatura PET, como anteriormente mencionado

En el presente documento, la expresion PET abarca tambien un homopolimero obtenido únicamente a partir de monomeros acidos tereftalicos o sus esterres tales como el dimetil tereftalato y el etilen glicol, y de copolimeros que comprenden por lo menos un 92,5% en cantidad de unidades recurrentes de etilentereftalato

De acuerdo con una caracteristica preferencial de la invencion, el poliester comprende por lo menos un retardador de la cristalizacion que permite, en especial durante el transcurso del enfriamiento del articulo moldeado o inyectado, tal como una preforma, frenar o retardar la cristalizacion del poliester de manera de así obtener una cristalizacion en forma de cristales de tamaño muy pequeño, evitandose la cristalizacion esferolitica, y de manera de poder manufacturar un articulo transparente cuyas paredes no presenten una neblina, halo o "haze", y con propiedades mecanicas aceptables

Dichos agentes retardadores de la cristalizacion son compuestos difuncionales tales como diacidos y/o dioles adicionados a la mezcla de monomeros antes o durante el transcurso de la polimerización del poliester

A titulo de agente retardador de la cristalizacion cabe mencionar por ejemplo los diacidos, el acido isoftalico, el acido naftalen dicarboxilico, el acido

ciclohexano dicarboxílico, el ácido ciclohexano diacético, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adipico, el ácido azelaico, el ácido sebaico, y, a título de ejemplos de dioles, cabe mencionar los dioles alifáticos que comprenden de 3 a 20 átomos de carbono, los dioles cicloalifáticos de 6 a 20 átomos de carbono, los dioles aromáticos que comprenden de 6 a 14 átomos de carbono y sus mezclas tales como el dietilenglicol, el trietilenglicol, los isómeros del 1,4-ciclohexano dimetanol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentano diol, el (2,4)-3 metilpentanodiol, el (1,4)-2 metilpentanodiol, el (1,3)-2,2,4-trimetilpentano diol, el (1,3)-2-etilhexanodiol, el (1,3)-2,2-dietilpropanodiol, el 1,3-hexanodiol, el 1,4-di(hidroxietoxi)benceno, el 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, el 2,4-dihidroxil-1,1,3,3,-tetra metilciclohexano, el 2,2-bis (3-hidroxietoxifenil) propano, el 2,2-bis (4-hidroxipropoxifenil)propano y sus mezclas

El dietilen glicol se halla frecuentemente presente de manera inherente en los poliésteres, ya que se forma durante la síntesis por condensación de dos moléculas de etilen glicol. En función de la concentración deseada para las unidades recurrentes que comprenden un radical de dietilen glicol (DEG) en el poliéster final, sea se agrega dietilen glicol a las mezclas de monómeros, sea se controlan las condiciones de la síntesis del poliéster a efectos de limitar la formación del dietilen glicol.

Es preferible que la concentración molar del dietilen glicol en el poliéster, referida a la cantidad de moles de monómeros diácidos, sea inferior al 3,5 %, preferentemente inferior al 2%, molar.

En cuanto a los otros retardadores de la cristalización, es preferible que la concentración molar, referida a la cantidad de moles de la totalidad de diácidos en la mezcla de monómeros y por lo tanto en el poliéster obtenido, sea inferior al 7,5%, con la condición que el tenor de DEG debe ser descontado o deducido de dicho valor si se encuentra presente. En otros términos, la concentración molar total del retardador de la cristalización debe ser inferior al 7,5 %, tal como ya se

menciono en la Patente Europea No 41035

Por supuesto, el poliester puede comprender una mezcla de agentes retardadores de la cristalización, del tipo ácido y/o diol

Si bien los procedimientos para la inyección de las preformas y para el soplado de los contenedores huecos permiten controlar en especial las velocidades de enfriamiento de manera de evitar la cristalización esferulítica de la resina, o en el caso en el cual las botellas a ser producidas no serían traslúcidas tales como por ejemplo la botellas de leche, la concentración total del retardador de la cristalización puede ser muy reducida, por ejemplo del orden del 1%, y aun nula, a excepción del DEG formado durante el transcurso de la síntesis del poliester

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, es preferible que el poliester de la invención contenga menos del 4% de ácido isoftálico y menos del 3,5% de dietilén glicol, tenor este expresado en porcentaje de moles de retardador de la cristalización con respecto a la cantidad de moles de la totalidad de los monómeros diácidos

La invención tiene también por objeto un procedimiento para la manufactura de un poliester de acuerdo con la invención. Dicho procedimiento comprende una primera etapa consistente en fabricar un poliester mediante un procedimiento de polimerización en medio fundido de manera de obtener una resina que presenta una viscosidad intrínseca, siendo preferible que dicha viscosidad intrínseca se halle comprendida entre 0,45 y 0,8 dl/g, mas preferible entre 0,45 y 0,75 dl/g

En una segunda etapa, el poliester es conformado en forma de granulos, mediante cualquier procedimiento adaptado y conocido en el campo técnico de la manufactura de los polímeros. Dichos granulos son sometidos a una etapa de cristalización que permite evitar que los gránulos se aglomeren entre sí cuando son llevados a una temperatura inferior a los 200 grados centígrados, por ejemplo entre 130 y 200 ° C. En otras palabras, la etapa de la cristalización debe permitir por lo menos la formación de una piel o de una superficie exterior suficientemente

cristalizada para evitar toda pegajosidad cuando los granulos seran llevados a una temperatura del orden de los 200 ° C Dicha etapa puede ser llevada a cabo manteniendo los granulos a una temperatura comprendida entre 120 ° C y 170 ° C o mediante el tratamiento de los mismos con agua caliente, por ejemplo con agua hirviente, a una temperatura comprendida entre los 80 grados centigrados y 100 centigrados, o mediante cualquier medio adecuado para lograr el resultado descrito

En una tercera etapa, los granulos de poliester son sometidos a un tratamiento termico para lo cual se los mantiene a una temperatura comprendida entre los 130 grados centigrados y los 200 grados centigrados, preferentemente entre 150 grados centigrados y 180 grados centigrados, a efectos de rebajar la concentracion del acetaldehido hasta un valor inferior a 3 ppm y de obtener un poliester que presente una viscosidad intrinseca inferior a 0,70 dl/g

De acuerdo con una caracteristica de la invencion, el tratamiento termico es llevado a cabo en la presencia de un gas, preferentemente mediante el barrido con un gas a traves de la masa de los granulos, presentando dicho gas un punto de rocio superior a -60 ° C, preferentemente comprendido entre -60 ° C y 20 ° C, y, en una forma de realizacion preferida, comprendido entre -10 ° C y 20 ° C

El barrido del gas es efectuado sea a traves de un lecho de los granulos, sea a traves de un lecho fluidizado de los granulos, siendo preferible que el gas de barrido sea el gas utilizado para la fluidizacion de los granulos

Cuando el poliester a ser tratado presenta una viscosidad intrinseca comprendida entre 0,7 y 0,8 dl/g, es preferible que el gas de barrido presente un punto de rocio comprendido entre -10 ° C y 20 ° C (valores limite incluidos) En esta forma de realizacion, el procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invencion puede comprender dos etapas sucesivas consistentes en una primera etapa de tratamiento mediante un gas con un elevado contenido de humedad, y aun de vapor de agua, a efectos de ocasionar una disminucion rapida de la viscosidad intrinseca, seguida con un barrido con un gas seco a efectos de eliminar el

52
acetaldehído, sin dejar de limitar la variación de la viscosidad intrínseca

Es preferible que el gas adecuado para la invención sea el aire, nitrógeno, gas carbónico, o cualquier otro gas que no degrade el polímero

En una forma de realización preferida de la invención, el poliéster obtenido por policondensación en medio fundido presenta una reducida viscosidad intrínseca, por ejemplo comprendida entre 0,45 y 0,65 dl/g, y el tratamiento térmico puede ser llevado a cabo con un gas que presenta un bajo punto de rocío, por ejemplo comprendido entre -60°C y 0°C . Durante el transcurso de este tratamiento, la viscosidad intrínseca (VI) puede aumentar ligeramente pero es preferible que permanezca en un valor inferior a 0,70 dl/g, preferentemente inferior a 0,65 dl/g

Es preferible que este tratamiento térmico sea llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 130°C y 200°C , durante una duración de algunas horas a varias decenas de horas. La duración del tratamiento es determinada de manera tal de obtener el tenor de acetaldehído y la viscosidad intrínseca, deseados

Tal como se indicó en lo que precede, el poliéster tratado es obtenido mediante procedimientos de policondensación en fase fundida, generalmente en fase fundida bajo presión reducida, tal como se describe en la literatura técnica del caso desde hace más de 50 años

Un procedimiento de este tipo comprende una primera etapa de esterificación o de transesterificación en la presencia o ausencia de catalizador. El producto hidrolizado o esterificado obtenido es seguidamente policondensado bajo presión reducida en la presencia de catalizadores tales como los compuestos de antimonio, de titanio o de germanio, por ejemplo. En esta etapa se elimina alcohol o agua, a efectos de permitir un adelantamiento o aceleración de la reacción de policondensación

De acuerdo con la invención, esta policondensación es detenida cuando el grado de policondensación o la viscosidad intrínseca han llegado al valor deseado

inferior a 0,8 dl/g, preferentemente inferior a 0,75 dl/g

El poliester obtenido es colado en hileras que permiten obtener juncos o filamentos que son seguidamente transformados en granulos mediante su recortado Sin embargo, para permitir la formacion de estos juncos, es preferible que el poliester tenga una viscosidad intrinseca suficiente, por ejemplo superior a 0,45 dl/g

De acuerdo con otra forma de realizacion de la invencion, para limitar la evolucion del grado de policondensacion durante el transcurso del tratamiento termico a efectos de reducir el tenor de acetaldehido, puede el poliester comprender un monomero monofuncional, preferentemente un monoacido El tenor molar del monomero monofuncional se halla comprendido entre 0,5% en mol y 3 % con respecto al total de los monomeros diacidos Asi, los monoacidos convenientes para la invencion son por ejemplo el acido benzoico, el acido naftalenico, los acidos alifaticos que presentan un punto de ebullicion compatible con el procedimiento para la sintesis del poliester, es decir, preferiblemente por lo menos superior al del etilenglicol o al de sus esteres o al de los alcoholes tales como el ciclohexanol o de los alcoholes alifaticos, siendo preferible que los mismos tambien presenten un punto de ebullicion superior al del etilenglicol

Los granulos de reducido tenor de acetaldehido, obtenidos mediante el procedimiento de la invencion y que presentan un contenido de acetaldehido y una viscosidad intrinseca conformes con la invencion, son preferentemente utilizados como materias primas para la manufactura de contenedores huecos, tales como botellas

Es posible adicionar a los poliesteres de la invencion, sea en la etapa de la polimerizacion sea en el poliester fundido antes de su inyeccion, diferentes aditivos tales como agentes azulantes, colorantes u otros aditivos estabilizantes contra la luz, el calor, o agentes antioxidantes, por ejemplo

Estos granulos son preferentemente secados, a efectos de obtener un tenor de

54

humedad inferior a 50 ppm, mas preferentemente aun, inferior a 20 ppm Esta etapa del secado no es obligatoria si el tenor de humedad en el poliester es suficientemente reducido

Los granulos son seguidamente introducidos en los procedimientos de inyeccion- soplado para la manufactura de contenedores huecos tales como botellas Esto procedimientos, que han sido descritos en numerosas publicaciones y son utilizados industrialmente en gran escala, abarcan una primera etapa de inyeccion para la manufactura de las preformas En una segunda etapa, las preformas, enfriadas o no, son recalentadas para ser sometidas a un proceso de soplado con lo cual se transforman en la botellas deseadas, con eventualmente un bi-estirado (bi etirage)

Las preformas son obtenidas por ejemplo por fusion de la resina en una prensa de inyeccion de tornillo simple o doble, que tambien permite obtener una plastificacion del poliester e introducirlo bajo presion en un distribuidor provisto con boquillas calefaccionadas, por ejemplo a una temperatura comprendida entre los 260 grados centigrados y los 285 grados centigrados

La resina es inyectada en por lo menos un molde de la preforma provisto con medios de enfriamiento adecuados para controlar la velocidad de enfriamiento de dicha preforma y evitar de esta manera una cristalizacion esferolitica, lo cual permite obtener, preferentemente si se desea este resultado, una preforma que no presente un velo o neblina en sus paredes, o paredes opacas

Despues del enfriamiento, la preforma es eyectada y enfriada a temperatura ambiente, o introducida directamente, sin enfriamiento, en una instalacion de soplado tal como la descrita en lo que precede

En este procedimiento de la manufactura de las preformas el poliester es fundido a una temperatura del orden de los 280 grados centigrados, por ejemplo comprendido entre 270 y 285 grados centigrados, despues lo cual es inyectado en los moldes Se utilizara la temperatura de inyeccion mas baja posible a efectos de

45

limitar la formacion del acetaldehído, en especial para reducir la velocidad de la formacion del acetaldehído

En el procedimiento de la manufactura de la preforma se recurre preferentemente a una presion de inyeccion para la resina fundida en el o en los moldes, comprendida entre $2,5 \times 10^7$ Pa (250 bar) y 5×10^7 Pa (500 bar) para una temperatura comprendida entre los 260 grados centigrados y los 270 grados centigrados Este intervalo de presiones es mas reducido que el utilizado para la resina poliester que presenta una viscosidad intrinseca mas elevada, a saber, superior a 0,70 dl/g

Ademas, es preferible que los moldes sean enfriados a una temperatura comprendida entre los 0 grados centigrados y los 10 grados centigrados Este enfriamiento es obtenido utilizando cualquier fluido de enfriamiento que sea adecuado tal como por ejemplo el agua mezclada con glicol Es preferible que el ciclo de inyeccion y enfriamiento sea del orden de 10 segundos a 20 segundos

El poliester que forma la pared de la preforma obtenida mediante este procedimiento, presenta una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,45 dl/g y 0,70 dl/g, preferentemente entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g

El tenor de acetaldehído en la preforma es inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 6 ppm

Las preformas así obtenidas son por lo general utilizadas en los procedimientos de soplado para la manufactura de botellas Estos procedimientos de soplado son muy conocidos y han sido descritos en numerosas publicaciones

Consisten por lo general en introducir la preforma en una instalacion de soplado, con o sin un sobre-estirado que comprende medios de calentamiento

La preforma es calentada a una temperatura por lo menos superior a T_g (temperatura de transicion vitrea) del polimero, despues de lo cual es sometida a un pre-soplado mediante la inyeccion de un gas bajo presion a una primera presion durante un primer periodo

Una segunda inyeccion de un gas bajo una segunda presion permite obtener la forma final de la botella antes de su eyeccion despues de su enfriamiento

Es preferible que la temperatura del calentamiento de la preforma se halle comprendida entre 80 °C y 100 ° C Este calentamiento es efectuado mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo mediante radiacion infrarroja dirigida hacia la superficie exterior de la preforma

Es preferible que el pre-soplado de la preforma tenga lugar a una primera presion comprendida entre 4×10^5 Pa y 10×10^5 Pa (entre 4 bar y 10 bar) durante un periodo comprendido entre 0,15 y 0,6 segundos

El segundo soplado es llevado a cabo bajo una segunda presion comprendida entre 3×10^6 Pa y 4×10^6 Pa (entre 30 y 40 bar) durante un segundo periodo comprendido entre 0,3 y 2 segundos

Tal como es sabido, tambien es posible introducir una varilla de estirado en la preforma durante las operaciones del pre-soplado y/o de soplado, a efectos de estirar parcialmente la preforma

La utilizacion de un poliester de acuerdo con la invencion permite obtener botellas o contenedores huecos que presentan un reducido contenido de acetaldehido Por lo tanto, uno de los objetos de la invencion se refiere a botellas cuyo poliéster que forma las paredes presenta una viscosidad intrinseca comprendida entre 0,45 y 0,70 dl/g y un tenor de acetaldehido inferior a 6 ppm

Ademas, este material permite la manufactura de botellas de igual contenido, con propiedades mecanicas por lo menos equivalentes a las obtenidas con un poliester que tiene una viscosidad intrinseca mas elevada

La invencion se refiere tambien a contenedores huecos tales como botellas obtenidas con un poliester de acuerdo con la invencion y siguiendo los procedimientos de inyeccion- soplado descritos en la presente solicitud Sin embargo, los contenedores huecos obtenidos mediante la conformacion de un poliester de acuerdo con la invencion, siendo dicha conformacion llevada a cabo

57

mediante procedimientos que no son los descritos en la presente solicitud, tambien forman parte de la presente invencion

La botellas de la invencion son utilizadas para el envasado de cualquier producto liquido, mas particularmente para el envasado de productos alimenticios liquidos tales como las bebidas azucaradas, gaseosas o no, conocidas bajo la designacion general "soda", las diferentes aguas naturales, termales o minerales, gaseosas o no

Otras ventajas detalladas de la invencion podran ser apreciadas mediante los ejemplos dados a continuacion unicamente a titulo indicativo

En los siguientes ejemplos, la determinacion de la concentracion del acetaldehido es llevada a cabo mediante el siguiente protocolo de analisis

- una muestra de granulos (aproximadamente 4 g) es triturada en una trituradora criogenica bajo nitrogeno liquido, obteniendose un polvo que pasa a traves de un tamiz de malla 800 μm (ejemplo trituracion en una trituradora de marca Spex 6700 que funciona durante dos minutos con el variador de frecuencia colocado en posicion minima y durante cinco minutos con el variador de frecuencia colocado en posicion maxima) y que presenta preferiblemente una curva granulometrica comprendida entre 200 μm y 400 μm (la trituracion debe ser llevada a cabo bajo condiciones que no degraden el polimero)

- una cantidad de aproximadamente 500 mg, pesados con exactitud, de este polvo, es dispuesta en un tubo con un espacio muerto superior ("head space"), cerrado

- este tubo "head space" es colocado en un analizador de cromatografia en fase de vapor ("head space" Perkin Elmer HS 40 y cromatografo VARIAN 3500 con una columna PORAPLOTQ y un gas vector constituido por helio con un caudal de 5 ml/min) y una temperatura que varia entre 60 y 230 ° C (con un gradiente de ascenso de + 10 ° C/min)

- el tubo "head- space" es mantenido durante 90 minutos a una

58

temperatura de 145 ° C

La calibración del cromatografo es llevado a cabo mediante soluciones de acetaldehído en dimetilacetamida

Ejemplo 1

En una instalación de policondensación que comprende un reactor de 7,5 l, fue preparado un copolimero que contiene 2,3 % en mol de ácido isoftálico referido a la totalidad de los monómeros diácidos, a título de agente retardador de la cristalización, habiendo otros monómeros presentes tales como el ácido tereftálico y el etilenglicol, y utilizándose 250 ppm, expresados en antimonio, de óxido de antimonio como catalizador

La policondensación es detenida cuando la viscosidad intrínseca del poliéster es de 0,48 dl/g y contiene 3,4 % en mol de DEG con respecto a la cantidad de moles de monómeros diácidos

El polímero es conformado en forma de granulos por extrusión en forma de juncos que son recortados, con lo cual se obtiene un granulado que tiene una masa media de 13 miligramos por granulo

El tenor de acetaldehído residual en los granulos amorfos, determinado mediante el método recién descrito, es de 140 ppm

Los granulos son sometidos a una cristalización en estufa durante 30 minutos a 160 grados centígrados, después lo cual son dispuestos en una columna. Se hace pasar un flujo de aire seco (punto de rocío inferior a -60 °C) a través de la columna con un caudal de 0,39 Nm³/h durante 8 horas, manteniéndose la temperatura de los granulos a 180 grados centígrados

Después de un tratamiento con una duración de ocho horas, el poliéster tiene una viscosidad intrínseca de 0,56 dl/g y un tenor de acetaldehído de 0,75 ppm. Este poliéster recibe la designación de "Poliéster A"

Ejemplos 2 a 5

Se prepara un poliéster que contiene 2,3% molar de ácido isoftálico,

54

siguiendose una modalidad operativa identica a la del Ejemplo 1 Sin embargo la policondensacion fue interrumpida cuando la viscosidad intrinseca era igual a 0,64 dl/g

Los granulos amorfos presentan un tenor de acetaldehido igual a 45 ppm y 3,4 % molar de DEG

Los granulos han sido sometidos a una cristalizacion, para lo cual se los mantuvo durante 30 min en una estufa a 160 ° C

Los granulos han sido sometidos a tratamientos a efectos de eliminar el acetaldehido, con diversos gases y bajo temperaturas diferentes, de acuerdo con el modo operativo descrito en el Ejemplo 1

Las condiciones de tratamiento, los tenores de acetaldehido, y los valores de la viscosidad intrinseca, han sido consignados en la siguiente Tabla 1

Tabla 1

Ejemplo	Gas	Temperatura	Duracion (horas)	Temor de AA (ppm)	VI (dl/g)	Polimero
2 (1)	Aire seco	183 ° C	10,30	0,8	0,60	B
3	Aire (temperatura de rocio -10 ° C)	185 ° C	8	1,3	0,63	C
44	Aire (temperatura de rocio +18 ° C)	185 ° C	8	1,5	0,60	D
5	Aire (temperatura de rocio +18 ° C)	200 ° C	8	1,6	0,56	E

(1) Fue efectuado un pre-tratamiento con vapor de agua en lugar de aire, al inicio del procedimiento, durante media hora

Los polimeros B a E obtenidos en estos ejemplos tienen una mejor coloracion Dicha mejora se traduce en la disminucion del indice de amarillez La presencia de humedad permite limitar la degradacion del indice de amarillez del poliesther

Ejemplo 6

Fue preparado un homopoliesther adicionando 2,6 % molar de acido benzoico

60

referido al ácido tereftálico, para lo cual se siguió la modalidad operativa descrita en el Ejemplo 1

La policondensación ha sido interrumpida cuando la viscosidad intrínseca alcanza un valor de 0,47 dl/g

Después de la granulación, el polímero obtenido contiene 70 ppm de acetaldehído y 3,5 % molar en DEG

Después de cristalización y tratamiento mediante aire seco (temperatura de rocío - 60 ° C) a 180 ° C durante 8 horas, siguiendo la modalidad operativa del Ejemplo 1, los granulos presentan una viscosidad intrínseca de 0,53 dl/g y un tenor de acetaldehído de 1,6 ppm

Dicho polímero recibe la denominación de polímero F

Ejemplos 7 a 9

Para la manufactura de botellas de acuerdo con el siguiente procedimiento se utilizaron determinados poliésteres obtenidos en base a los ejemplos recién descritos

Los granulos de poliéster son fundidos en un mono-tornillo sin fin cuya temperatura de la envoltura es de 285 ° C. El poliéster fundido es alimentado en un aparato de inyección de pre-formas comercializado bajo la designación "Presse HUSKY 48 improntas XL 300" con una temperatura de inyección comprendida entre 262 ° C y una presión de 450 bar. El enfriamiento de las pre-formas es llevado a cabo por circulación de agua a una temperatura de 8,5 ° C. El tiempo de ciclo global para la inyección es de 15,7 segundos

Después de enfriadas las pre-formas, las mismas son introducidas en una instalación de soplado para la manufactura de botellas con una capacidad de medio litro que presentan un cuello o gollete cuya forma resiste la denominación estandarizada de 28 PCO, el fondo de dichas botellas tiene una forma petaloide con 5 pétalos. Dicha instalación es comercializada bajo la designación "SIDEL SBO 1 F2 Lab". Las pre-formas son calentadas a una temperatura indicada en la siguiente

tabla El pre-soplado es llevado a cabo durante 0,19 segundo bajo una presión de soplado de 8,5 bars El soplado es llevado a cabo durante 1,78 segundos bajo una presión de soplado de 38 bar La velocidad de la varilla de estirado es de 1,2 m/seg

Las características de las botellas obtenidas y del procedimiento de soplado han sido consignadas en la siguiente Tabla para cada uno de los políesteres utilizados

Tabla II

Ejemplo		7	8	9
Políester		A	B	F
Temperatura de la pre-forma		87 ° C	96 ° C	89 ° C
Presión de estallido		13,84 bar	15,68 bar	13,84 bar
Índice de estirado en el plano		11,9	11,9	11,9
Densidad (g/cm ³)	Resalto	1,363	1,3625	1,364
	Medio	1,3615	1,3632	1,363
	Fondo	1,3612	1,3643	1,3622
Tenor de acetaldehído		2,85 ppm	3,05 ppm	3,00 ppm

La viscosidad del políester que forma las paredes de la botella es del mismo orden que el de los políesteres utilizados

REIVINDICACIONES

- 1 Un poliester, que comprende por lo menos el 92,5% en cantidad de unidades derivadas de un ácido tereftálico y de etilén glicol, caracterizado porque presenta una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,45 dl/g y 0,70 dl/g, y un tenor en acetaldehído inferior a 3 ppm
- 2 Poliester de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de polímero se halla comprendida entre 0,45 dl/g y 0,65 dl/g
- 3 Poliester de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tenor de acetaldehído es inferior a 1,5 ppm
- 4 Poliester de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene a lo sumo el 7,5% en mol de por lo menos un compuesto retardador de la cristalización, referido a la cantidad total de moles de diácidos
- 5 Poliester de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende de 0,5% 3%, referido a la cantidad de moles de diácidos, de un compuesto monofuncional
- 6 Poliester de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto monofuncional es elegido de entre el grupo consistente en los ácidos monocarboxílicos que comprenden el ácido benzoico, el ácido naftalénico, los ácidos alifáticos o sus ésteres, o el grupo de los alcoholes que comprenden el ciclohexanol o los alcoholes alifáticos
- 7 Poliester de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque el retardador de la cristalización es un compuesto diácido y/o un compuesto diol
- 8 Poliester de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el retardador de la cristalización diácido es elegido de entre el grupo que comprende el ácido isoftálico, el ácido naftalén dicarboxílico, el ácido ciclo hexano dicarboxílico, el ácido ciclohexano diacético, el ácido succínico, el ácido glutárico

63

el ácido adipico, el ácido azelaico, el ácido sebacico

9 Poliéster de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el retardador de la cristalización diol es elegido de entre el grupo que comprende el dietilenglicol, el trietilenglicol, los isómeros del 1,4-ciclohexano di-metanol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentano diol, el (2,4)-3 metil pentanodiol, el (1,4)-2 metilpentanodiol, el (1,3)-2,2,4-trimetilpentano diol, el (1,3)-2-etilhexanodiol, el (1,3)-2,2-dietilpropanodiol, el 1,3-hexanodiol, el 1,4-di(hidroxietoxi)benceno, el 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, el 2,4-dihidroxí-1,1,3,3-tetra metilciclohexano, el 2,2-bis (3-hidroxietoxifenil) propano, el 2,2-bis (4-hidroxí propoxifenil)propano y sus mezclas

10 Procedimiento para la manufactura de un poliéster de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque consiste en llevar a cabo una polimerización en un medio fundido, de un poliéster que presenta una viscosidad intrínseca (VI) inferior a 0,80 dl/g, formar granulos de dicho poliéster, hacer cristalizar dichos granulos, tratar térmicamente dichos granulos mediante un calentamiento a una temperatura comprendida entre 130 ° C y 200 ° C a efectos de reducir la concentración del acetaldehído hasta un valor inferior a 3 ppm y obtener una viscosidad intrínseca VI del poliéster, inferior a 0,70 dl/g

11 Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el tratamiento térmico es llevado a cabo mediante el barrido a través de la masa de granulos, de un gas que presenta una temperatura de rocío superior a - 60 ° C

12 Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la temperatura de rocío del gas se halla comprendida entre - 10 grados centígrados y + 20 grados centígrados (valores límite incluidos)

13 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque el gas es elegido de entre el grupo que comprende el aire, el nitrógeno y el gas carbónico

14 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13,

6A

caracterizado porque la cristalización del políester es llevada a cabo por calentamiento a una temperatura comprendida entre 120 ° C y 170 ° C

15 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque la cristalización del políester es llevada a cabo por tratamiento de los granulos con agua a una temperatura comprendida entre 80 grados centígrados y 100 grados centígrados

16 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado porque el políester obtenido por policondensación en fase fundida tiene una viscosidad intrínseca, VI, comprendida entre 0,45 y 0,75 dl/g

17 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado porque el tratamiento térmico es llevado a cabo utilizando un lecho fijo de granulos de políester atravesado por un gas de barrido

18 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado porque el tratamiento térmico es llevado a cabo mediante la utilización de un lecho fluidizado de granos de políester, y el gas de barrido lleva a cabo la fluidización de los granulos

19 Procedimiento para la manufactura de preformas a partir de un políester de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque consiste en

- inyectar el políester fundido en por lo menos un molde de la preforma a ser obtenida,
- enfriar la preforma rápidamente a efectos de evitar toda cristalización esferulítica

20 Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque el políester es secado antes de su inyección a efectos de reducir su contenido de agua hasta un valor inferior a 50 ppm

21 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado porque el políester fundido es inyectado en por lo menos una

boquilla y por lo menos un obturador, calefaccionados, antes de ser introducido en los moldes, siendo dichas boquillas y dichos obturadores, calefaccionados a una temperatura comprendida entre 260 grados centigrados y 285 grados centigrados

22 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque la presión de inyección de la resina fundida dentro del o de los moldes, se halla comprendida entre $2,5 \times 10^7$ Pa (250 bar) y 5×10^7 Pa (500 bar), para una temperatura comprendida entre 260°C y 270°C

23 Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado porque el o los moldes son enfriados a una temperatura comprendida entre 0°C y 10°C

24 Preformas obtenidas mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizadas porque la viscosidad intrínseca del poliéster se halla comprendida entre 0,45 dl/g y 0,70 dl/g

25 Preforma de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizada porque el tenor de acetaldehído es inferior a 6 ppm

26 Contenedores huecos, tales como botellas, obtenidos por soplado de las preformas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25

27 Contenedores huecos o botellas, caracterizados porque el poliéster que forma la pared del contenedor tiene una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,45 y a 0,65 dl/g y porque el tenor de acetaldehído presente en el poliéster, es inferior a 6 ppm