



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 467**

51 Int. Cl.:  
**C08G 63/682** (2006.01)  
**C08G 63/91** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08724538 .7**  
96 Fecha de presentación : **16.01.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2125931**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Método para medir las terminaciones de vinilo.**

30 Prioridad: **02.02.2007 US 701599**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2011**

73 Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**  
**200 South Wilcox Drive**  
**Kingsport, Tennessee 37660, US**

72 Inventor/es: **Spaugh, Arthur, Thaler, Jr.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 358 467 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

1. Campo del invento

El invento se refiere a un método para la medida de la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster. Más particularmente, el invento se refiere a un método para medir terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster empleando una disolución líquida que comprende al menos un ácido carboxílico fluorado o un anhídrido carboxílico fluorado para formar una mezcla, de manera opcional calentar la disolución líquida o la mezcla hasta una temperatura entre alrededor de 30°C y 300°C, someter dicha mezcla a un análisis en el que se produce una señal cuantitativa para el átomo de flúor o el compuesto que contiene flúor; y calcular la cantidad o concentración de terminaciones de vinilo a partir de dichas señales cuantitativas.

2. Antecedentes del invento

Los polímeros de poliéster, y especialmente el polímero poli(tereftalato de etileno) se usan ampliamente en varias aplicaciones tales como laminados, cartones, botellas moldeadas por soplado y extrusión, laminados sometidos a extrusión, recipientes y botellas para bebidas. Algunas características físicas que hacen que los polímeros de poliéster y las partículas de polímero de poliéster, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), resulten deseables para aplicaciones de envasado incluyen resistencia al impacto, capacidad de moldeo, claridad, transparencia y color. No obstante, dependiendo de la aplicación específica, existen otras características y propiedades que resultan deseables especialmente para productos moldeados por soplado y extrusión.

Por ejemplo, los polímeros de poliéster y especialmente PET (poli(tereftalato de etileno)) se emplean ampliamente en aplicaciones para botellas de agua y para botellas de bebidas refrescantes gaseosas ("CSD"). Un método típico para producir estas botellas es mediante procesado en masa fundida de pellas de PET para conformar pre-formas de botellas seguido de moldeo por soplado y extrusión para conformar las botellas. En esta aplicación, las concentraciones de acetaldehído (AA) resultan importantes. De especial importancia resultan dos tipos de acetaldehído (AA). El primero AA residual o libre presente en las pellas de poliéster o partículas de poliéster empleadas como materia prima en el moldeo por soplado y extrusión. El segundo tipo de AA es el AA de pre-forma e AA generado cuando las pellas de PET son procesadas en masa fundida para dar lugar a las pre-formas de botella. Los precursores de AA en las partículas sólidas de poliéster, compuestos químicos o grupos químicos funcionales que pueden reaccionar tras la degradación y/o tras el fundido del poliéster pueden producir niveles inaceptables de AA en las pre-formas. Además, se forman nuevos precursores de AA cuando el polímero de poliéster permanece en estado fundido, como en el caso del proceso de moldeo por inyección para preparar las pre-formas de botella. El acetaldehído presenta una percepción al gusto apreciable y puede resultar no deseable en gran medida en las aplicaciones de recipientes para bebidas. Cuando se someten las pre-formas a soplado para dar lugar a las botellas, los niveles de AA altamente inaceptables se corresponden con los que significan un impacto negativo en cuanto al sabor de la bebida que se encuentra en la botella. Las bebidas relativamente insipidas tales como agua resultan particularmente afectadas de forma negativa por el sabor de AA. Muchas aplicaciones para botellas de agua requieren niveles de AA en la pre-forma más bajos que en las aplicaciones para botellas de bebidas refrescantes gaseosas ("CSD").

Otro ejemplo de características deseables normales de los polímeros de poliéster fundidos y cualesquiera partículas de poliéster producidos posteriormente mediante solidificación del fundido es una concentración baja de terminaciones de vinilo. Las terminaciones de vinilo, representadas mediante la fórmula  $-CO_2-CH=CH_2$ , son conocidos precursores de AA. Un mecanismo comúnmente aceptado por medio del cual se genera AA en el poliéster en masa fundida es la escisión interna de cadena del polímero de poliéster para formar un grupo vinilo terminal y un grupo terminal de ácido carboxílico. El grupo de vinilo terminal puede reaccionar con un grupo terminal de hidroxietilo o con agua para formar AA residual o libre y una nueva unión interna de éster. De este modo, existe la percepción de que una concentración elevada de terminaciones de vinilo resulta indeseable debido a la capacidad de las terminaciones de vinilo para reaccionar y formar AA durante el procesado posterior en masa fundida del polímero de poliéster.

Debido a que la producción posterior de AA puede resultar problemática, existen muchas ventajas derivadas de la posibilidad de tener una medida cuantitativa precisa de la concentración de precursores de AA, y específicamente una medida cuantitativa de la concentración de terminaciones de vinilo. Por ejemplo, el hecho de disponer de una medida cuantitativa de las terminaciones de vinilo puede resultar ventajoso para los productores de botellas con el fin de poder ajustar las condiciones de operación de equipamiento de moldeo por soplado y extrusión (por ejemplo, temperatura de operación, tiempo de residencia *inter alia*) para minimizar la cantidad de AA generado durante el proceso de moldeo. En otro ejemplo, el hecho de disponer de una medida cuantitativa de las terminaciones de vinilo puede resultar ventajoso para los productores de pellas de PET a la hora de ajustar las condiciones de operación de procesos conocidos de polimerización en estado sólido, para retirar AA suficiente con el fin de que el producto de polímero de poliéster resulte aceptable para aplicaciones de botellas de agua y CSD. En otro ejemplo, el hecho de disponer de una medida cuantitativa de las terminaciones de vinilo puede resultar ventajoso para ajustar la cantidad de agente de fijación de AA que se añade al polímero de poliéster con el fin controlar la cantidad de AA generado procedente de la descomposición de terminaciones de vinilo.

Además de la generación de AA, existen otras ventajas derivadas de la posibilidad de tener la medida cuantitativa de la concentración de terminaciones de vinilo en los polímeros de poliéster. Por ejemplo, normalmente se prefiere un

menor número de terminales de olefina (por ejemplo, terminaciones de vinilo) para mejorar la estabilidad térmica en masa fundida de los polímeros de poliéster modificados y no modificados. En particular, normalmente no resulta deseable tener grandes variaciones de viscosidad intrínseca entre pellas, pre-formas y/o botellas, ya que esto se podría traducir en inconsistencia de la aplicación final. Para las aplicaciones de bebidas tales como bebidas refrescantes gaseosas o botellas de agua, la diferencia en cuanto a viscosidad intrínseca es no mayor que 0,04 dL/g, preferentemente no más que 0,03 dL/g y del modo más preferido no más que 0,02 dL/g. De manera adicional, se sabe que las terminaciones de vinilo pueden también experimentar polimerización para dar poli(ésteres de vinilo) que puede ser responsables de la coloración amarilla del PET.

Existen métodos conocidos para medir la concentración de terminaciones de olefina en polímeros de poliéster altamente modificados tales como los que se recogen en J. Polymer Science A, volumen 39, número 5, 665-674 (referencia A). No obstante, de manera general los métodos descritos están asociados a la medida de grupos de ciclovinilideno y metil-ciclohexeno en lugar de terminaciones de vinilo.

Los grupos terminales de ciclovinilideno y metil-ciclohexeno son característicos de polímeros de poli(tereftalato de etileno) modificado con ciclohexanodimetanol. La Referencia A se refiere a dos métodos para medir la concentración de terminaciones de vinilo. Ambos métodos descritos presentan inconvenientes importantes. El primer método emplea la toma de un espectro de protón <sup>1</sup>H-RMN (resonancia magnética nuclear de protón). El segundo método es un método modificado basado en un artículo de investigación (J. G. M. Aalbers y G.D.B. van Houwelingen, Freenius Z Anal. Chem., 314 (5), 472-475 (1983)) en el que las terminaciones de vinilo se hacen reaccionar con bromo y a continuación se lleva a cabo la medida de la bromación colorimétrica. Este método requiere una segunda medida para corregir otros compuestos que puedan reaccionar con bromo. El método no es específico para el análisis de grupos terminales de vinilo incluso con la corrección descrita en el método; los resultados pueden dar lugar a confusiones debido a otras reacciones que consumen bromo.

Como se recoge en la Referencia A, la cantidad de terminaciones de vinilo en el homo-polímero de PET es pequeña en comparación con el contenido de grupos terminales de ciclovinilideno y metil-ciclohexeno en los polímeros modificados con ciclohexanodimetanol. Además, la Referencia A también indica que las diferencias cuantitativas en los valores de concentración de terminaciones de vinilo empleando ambos métodos para homo-polímero de PET pueden ser bien el resultado de un error experimental o bien el resultado de la presencia de otras especies insaturadas distintas de terminaciones de vinilo.

Estos métodos no resultan completamente satisfactorios ya que presentan baja sensibilidad frente a la detección de terminaciones de vinilo a bajos niveles de concentración y el método no es específico en cuanto a la detección únicamente de terminaciones de vinilo. Por ello, existe necesidad de desarrollar un método para la medida de concentración de terminaciones de vinilo en polímeros de poliéster y en particular de polímero de poli(tereftalato de etileno) que sea específico en cuanto a la medida de terminaciones de vinilo, sensible y preciso a bajos niveles de concentración de terminaciones de vinilo y que pueda ser utilizado de forma eficaz para medir terminaciones de vinilo en homo-polímero de PET.

### 3. Sumario del invento

Un objetivo del presente invento es proporcionar un método para la medida de la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster. En una realización de este invento, se proporciona un método para la medida de la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster que comprende:

- a) disolver dicho polímero de poliéster con una disolución líquida que comprende al menos un ácido carboxílico fluorado o anhídrido carboxílico fluorado para formar una mezcla anhidra;
- b) someter dicha mezcla a análisis en el que se produce una señal cuantitativa para flúor o compuesto que contiene flúor.
- c) calcular la cantidad o concentración de terminaciones de vinilo a partir de dichas señales cuantitativas.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un método para la medida de la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster que comprende:

- a) disolver dicho polímero de poliéster con una disolución líquida que comprende al menos un ácido carboxílico fluorado o anhídrido carboxílico fluorado para formar una mezcla anhidra;
- b) de manera opcional, calentar dicha disolución líquida o dicha mezcla hasta una temperatura entre alrededor de 30°C y 300°C.
- c) someter dicha mezcla a análisis en el que se produce una señal cuantitativa para flúor o para el compuesto que contiene flúor; y
- d) calcular la cantidad o concentración de terminaciones de vinilo a partir de dichas señales cuantitativas.

#### 4. Descripción detallada del invento

Se puede comprender más fácilmente el presente invento haciendo referencia a la siguiente descripción detallada del mismo.

En el método del presente invento, "polímero de poliéster" comprende un resto de ácido dicarboxílico que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de éster y un resto de diol. Ejemplos de restos de ácido carboxílico incluyen, pero no se limitan a, ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, derivados de ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico o sus mezclas. Otros ejemplos de restos de ácido carboxílico incluyen, ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos de restos de diol incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dioles cicloalifáticos que tiene preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tiene preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propan-1,3-diol; butan-1,4-diol; pentan-1,5-diol; hexan-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol (1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropan-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano y dietilenglicol.

De particular interés son los polímeros de poliéster que contienen unidades repetidas de alquilenarilo, tales como unidades repetidas de tereftalato de alquileno o naftalato de alquileno en la cadena de polímero. Ejemplos más específicos de estas unidades repetidas incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno. Un ejemplo de polímero de poliéster es una que comprende:

- (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 80% en moles de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico o sus mezclas, y
- (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 80% en moles de residuos de etilenglicol o propanodiol,

basado en 100% en moles de residuos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de residuos de componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

Ejemplos de restos de diol incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dioles cicloalifáticos que tiene preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que preferentemente tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propan-1,3-diol; butan-1,4-diol; pentan-1,5-diol; hexan-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropanodiol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano y dietilenglicol.

De particular interés son los polímeros de poliéster que contienen unidades repetidas de alquilenarilo, tales como unidades repetidas de tereftalato de alquileno o naftalato de alquileno en la cadena de polímero. Ejemplos más específicos de estas unidades repetidas incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno. Un ejemplo de polímero de poliéster es uno que comprende:

- (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 80% en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico o sus mezclas, y
- (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 80% en moles de residuos de etilenglicol o propanodiol,

basado en 100% en moles de residuos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de residuos de componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

Todos los compuestos que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o sus derivados que forman parte del polímero de poliéster comprenden el "residuo de componente de ácido carboxílico". El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o sus derivados que se encuentran presentes en el polímero de poliéster suma 100.

Todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o sus derivados que forman parte del polímero de poliéster comprenden el componente de hidroxilo. El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o sus derivados que se encuentran presentes en el polímero de poliéster suma 100.

Otro ejemplo de polímero de poliéster es uno que comprende:

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles, o al menos 92% en moles, o al menos 96% en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico o sus mezclas, más preferentemente ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y
- (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos 90% en moles, o al menos 92% en moles, o al menos 96% en moles de residuos de etilenglicol o propanodiol, más preferentemente de etilenglicol.

basado en 100% en moles de residuos de componente de ácido carboxílico y 100% en moles de residuos de componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

En una realización del presente invento, se proporciona un método para la medida de la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster.

El polímero de poliéster está combinado con una disolución líquida que comprende al menos un ácido carboxílico fluorado o un anhídrido carboxílico fluorado, preferentemente al menos un ácido carboxílico perfluorado o un anhídrido carboxílico perfluorado. De manera general, los ácidos carboxílicos fluorados constituyen ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno unidos a carbono ha sido sustituido por flúor. Según se emplea en la presente memoria, el término perfluorado significa que todos los átomos de hidrógeno unidos a carbono han sido sustituidos por flúor. Ejemplos de ácidos fluorados apropiados y anhídridos incluyen, pero no se limitan a, ácido monofluoroacético, ácido difluoroacético, ácido trifluoroacético, ácido pentafluoropropiónico, ácido heptafluorobutírico, ácido perfluoropentanoico, ácido perfluorohexanoico, ácido clorodifluoroacético, ácido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 3,3,3-trifluoropropiónico, ácido alfa, alfa, alfa-trifluorotoluico, ácido pentafluorobenzoico y sus anhídridos.

La cantidad utilizada de polímero de poliéster no se encuentra limitada. No obstante, una ventaja del método del presente invento es que la sensibilidad y la precisión del método son tales que únicamente se requiere una pequeña cantidad de polímero de poliéster para obtener la medida cuantitativa de la concentración de terminales de vinilo. Típicamente, la cantidad de polímero de poliéster combinada con disolución líquida varía de al menos 0,01 gramos, o al menos de 0,05 gramos, o al menos de 0,1 gramos, o al menos de 0,3 gramos y hasta alrededor de 1,0 gramos, o hasta alrededor de 5,0 gramos, o hasta alrededor de 10 gramos, o hasta alrededor de 100 gramos. De manera general, la cantidad de disolución líquida es una cantidad necesaria para disolver el polímero de poliéster a temperatura ambiente. De manera general, la cantidad de ácido fluorado o perfluorado o anhídrido es una cantidad necesaria para proporcionar un número suficiente de restos de ácido carboxílico fluorado o perfluorado (derivados del ácido o del anhídrido) para reaccionar con el número de terminaciones de vinilo del poliéster.

Los ácidos perfluorados y anhídridos, especialmente ácido trifluoroacético y anhídrido trifluoroacético y sus mezclas, resultan particularmente eficaces en el método del presente invento debido a su capacidad para solubilizar o disolver un amplio número de polímeros de poliéster. En el ejemplo específico del polímero de PET (poli(tereftalato de etileno)) e incluso más específicamente en el caso de las pellas de polímeros de PET con un elevado grado de cristalinidad normalmente empleado para aplicaciones de botellas de agua y de CSD, resulta difícil encontrar disolventes apropiados en los cuales poder disolver estas pellas.

En el documento de EE.UU. 5.852.164 se describe un método para contar terminaciones de vinilo de un polímero de poliéster altamente modificado en un disolvente de cloroformo empleando 1H-RMN (resonancia magnética nuclear de protón) que es similar o posiblemente igual que el descrito en la Referencia A. Generalmente, los polímeros de poliéster altamente modificados, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) modificado con más que 30% en moles de ciclohexanodimetanol, son amorfos en lugar de cristalinos. En el ejemplo, en el que se lleva a cabo la medida de las terminaciones de vinilo de los pellas del polímero PET con un elevado grado de cristalinidad y peso molecular medio grande, los métodos descritos en el documento EE.UU. 5.852.164 y la referencia A no son aplicables de forma general ya que el poliéster por un lado podría no disolverse en el disolvente de cloroformo o por otro, podría existir la necesidad de utilizar relaciones excesivas en peso de disolvente con respecto a poliéster de manera que la sensibilidad y/o precisión del conteo posterior de las terminaciones de vinilo no se viera afectado. Además, los otros métodos descritos no producen medidas de las concentraciones de terminaciones de vinilo con la sensibilidad o la especificidad de la presente invención. En particular, a la hora de discutir los métodos utilizados en la presente memoria, la Referencia A indica que uno de los inconvenientes del método de bromación colorimétrico es la pérdida de especificidad frente a las terminaciones de vinilo. Además, en la sección de discusión de la Referencia A, se especula que la diferencia entre los valores de concentración que se obtienen por medio del método de 1H-RMN y el método de bromación colorimétrico puede ser el resultado bien de un error experimental o de la presencia de otras especies insaturadas en el polímero. De manera adicional, la Referencia A indica que el inconveniente del método 1H-RMN es la pérdida de sensibilidad, ya que el grupo terminal de vinilo únicamente puede ser detectado en las muestras de PET sometidas a degradación térmica importante.

Presumiblemente, resultó necesaria la degradación térmica del polímero para aumentar el número de terminaciones de vinilo de forma que se pudiera emplear el método de 1H-RMN para obtener una medida cuantitativa de las terminaciones de vinilo.

En este invento, los ácidos y anhídridos perfluorados, en especial ácido trifluoroacético y anhídrido trifluoroacético y sus mezclas, resultan particularmente útiles ya que crean una estructura química en el interior del polímero que es sensible a la medida por resonancia magnética nuclear de flúor (FMR) y que produce una señal FMR distinta. Además, a diferencia de otros métodos, el método de este invento es por un lado específico y por otro, sensible al conteo de terminaciones de vinilo en los polímeros de poliéster. En particular, la sensibilidad del método es tal que las terminaciones de vinilo pueden ser detectadas en un intervalo de al menos 0,01 milimoles por kilogramo de polímero (mmol/kg), o al menos de 0,05 mmol/kg, o al menos 0,1 mmol/kg, y hasta alrededor de 0,5 mmol/kg, o hasta alrededor de 10,0 mmol/kg, o hasta alrededor de 100 mmol/kg, basado en la masa de muestra de poliéster de alrededor de 0,5 gramos. En comparación con otros métodos, este invento es más sensible y específico en cuanto a la medida del grupo de vinilo terminal. El intervalo referido de medida del método de bromación es de 1 a 20 mmol/kg. La precisión para el método de bromación es de 0,25 mmol/kg para una concentración de terminaciones de vinilo entre 1 y 20 mmol/kg. El método de <sup>1</sup>H-RMN no informa sobre un valor de precisión o intervalo de medida.

Debido a la elevada solubilidad de los polímeros de poliéster en ácidos y anhídridos perfluorados, la disolución del polímero de poliéster en la disolución líquida puede tener lugar sin ningún tipo de coadyuvante. No obstante, en una realización de este invento, se proporciona la combinación del polímero de poliéster con la disolución líquida puede someterse a agitación y/o someterse a calentamiento con el fin de acelerar la disolución del polímero de poliéster y la reacción de los grupos de vinilo terminal. Se puede conseguir la agitación por cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, se logra la agitación por medio de agitación mecánica. Además, se puede conseguir el calentamiento por cualquier medio conocido en la técnica. En una realización preferida, se puede calentar la disolución líquida o la mezcla de disolución líquida y polímero hasta alrededor de 30°C, o hasta alrededor de 50°C, o hasta alrededor de 150°C o hasta alrededor de 300°C. En el caso en el que la disolución de líquido comprenda ácido trifluoroacético y anhídrido trifluoroacético en condiciones anhidras, se puede utilizar calentamiento y agitación para acelerar la reacción de los grupos de vinilo terminal con exceso de restos perfluorados.

La disolución líquida y/o mezcla de disolución líquida con polímero también puede comprender otros compuestos químicos. Por ejemplo, la disolución líquida puede ser una mezcla de ácido trifluoroacético, anhídrido trifluoroacético y un disolvente. Disolventes particularmente apropiados incluyen líquidos en los que el polímero de poliéster exhibe cierta solubilidad (por ejemplo, cloroformo). En general, disolventes apropiados pueden incluir hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ésteres y éteres. Estos disolventes pueden ser derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos, ésteres o éteres. Además, cualquier átomo de hidrógeno que forme parte de las moléculas de estos disolventes puede ser sustituido por deuterio o tritio. La disolución líquida y/o la mezcla de disolución líquida con polímero también puede comprender otros compuestos químicos que contienen flúor, siempre que la presencia de esos compuestos que contienen flúor no interfiera con la medida de la concentración de las terminaciones de vinilo. Ejemplos de compuestos apropiados incluyen, pero no se limitan a, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, 2,2,4-trimetilpentano, acetonitrilo, acetato de butilo, éter de metilo y terc-butilo, 1,4-dioxano, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter 2-metoxietílico, tetrahidrofurano, nitrometano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, nitrobenceno, benzonitrilo, anisol, piridina, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, dibromobenceno, cloruro de metileno, cloruro de metileno-d<sub>2</sub>, cloroformo, cloroformo-d, clorobutano, tetracloruro de carbono, diclorometano, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetano, tetracloroetano-d<sub>2</sub>, tetracloroetileno, ácido clorodifluoroacético.

De manera adicional, se rechaza la presencia de agua o alcoholes en la disolución líquida y/o mezcla de disolución líquida con polímero. Los restos de ácido fluorados y perfluorados reaccionan con las terminaciones de vinilo del polímero. La presencia de agua o alcoholes en el líquido puede conducir a reacciones químicas no deseadas. Por ejemplo, la presencia de agua puede conducir a la formación de productos de hidrólisis. En determinadas circunstancias, por ejemplo cuando se emplea una disolución líquida y/o mezcla de disolución líquida con polímero que comprende un anhídrido de ácido carboxílico perfluorado tal como anhídrido trifluoroacético, puede resultar preferible la utilización de un exceso estequiométrico de anhídrido. No obstante, generalmente un gran exceso de anhídrido no resulta deseable. Por ejemplo, cuando se emplea una disolución que comprende ácido trifluoroacético y anhídrido trifluoroacético, el análisis posterior de las señales cuantitativas de FMR para los compuestos específicos de flúor indicativos de terminaciones de vinilo puede resultar indistinguible de las señales FMR asociadas a anhídrido trifluoroacético.

En el caso de que se utilice una cantidad en exceso de restos de ácido fluorado o perfluorado, se proporcionan realizaciones del presente invento en las que la cantidad en exceso de restos de ácido fluorado o perfluorado bien es retirado o bien se hace reaccionar con un compuesto o compuestos que no interfiera en la medida cuantitativa de terminaciones de vinilo. Por ejemplo, cuando la disolución líquida y/o mezcla de disolución líquida con polímero comprende ácido trifluoroacético y anhídrido trifluoroacético, puede resultar ventajoso reducir la concentración de restos de anhídrido trifluoroacético antes de someter la mezcla a análisis en el que se produce una señal cuantitativa para flúor. Si se somete la mezcla a medida de FMR (resonancia magnética nuclear de flúor), el anhídrido trifluoroacético puede causar problemas debido a su gran tamaño de señal en el espectro FMR, en comparación con la señal de los grupos de vinilo terminales. No obstante, también puede resultar ventajoso para que permanezca una pequeña cantidad de anhídrido trifluoroacético en la mezcla. Se puede utilizar un ligero exceso de anhídrido trifluoroacético para evitar la hidrólisis a partir de la introducción de agua (es decir, mantener las condiciones anhidras) y para garantizar que la reacción de restos de ácido trifluoroacético con terminaciones de vinilo tiene lugar de forma completa. En una realización preferida, la relación molar de restos de ácido fluorado o perfluorado con respecto a restos de terminaciones

de vinilo varía de alrededor de al menos 1:1 (restos de ácido: restos de terminaciones de vinilo), o de alrededor de al menos 5:1, o de alrededor de al menos 10:1 y hasta alrededor de 1000:1, o hasta alrededor de 10000:1 o hasta alrededor de 30000:1.

5 El método por el cual se retira el exceso de restos fluorados o perfluorados puede ser cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, el exceso de restos fluorados o perfluorados (por ejemplo, ácido carboxílico fluorado o perfluorado o anhídridos) puede ser retirado mediante evaporación o destilación. Por ejemplo, cuando la disolución líquida y/o mezcla de disolución líquida con polímero comprende anhídrido trifluoroacético y ácido trifluoroacético, es posible retirar el anhídrido mediante calentamiento de la disolución, evaporando de esta forma preferentemente el anhídrido, ya que éste presenta un punto de ebullición considerablemente menor que el del ácido. En otro ejemplo, también se puede retirar el anhídrido empleando una columna de destilación con un condensador y una cabeza de reflujo para separar de forma selectiva los componentes de bajo punto de ebullición tales como anhídrido trifluoroacético de los componentes de alto punto de ebullición. De manera adicional, se proporciona que, una vez retirados los restos fluorados o perfluorados, se puede añadir una cantidad de cualquier compuesto que comprenda dichos restos fluorados o perfluorados de nuevo a la disolución líquida o cualquier mezcla procedente de la misma, bien de forma directa o indirecta, con el fin de formar una mezcla con un pequeño porcentaje de exceso de restos fluorados o perfluorados.

En una realización preferida del presente invento, la cantidad en exceso de restos de ácido fluorados o perfluorados se puede hacer reaccionar con un compuesto o compuestos que no interfieran en la medida cuantitativa de las terminaciones de vinilo. Por ejemplo, cuando se emplea una disolución líquida y/o mezcla de disolución líquida con polímero que comprende ácido trifluoroacético y anhídrido, se puede añadir un ácido orgánico no fluorado que puede reaccionar con cualquier anhídrido en exceso. Ácidos orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, saturados, sustituidos o no sustituidos, que contienen un total de hasta alrededor de 20 átomos de carbono. Típicamente, los ácidos orgánicos no sustituidos contienen de 2 a 18, preferentemente de alrededor de 2 a 6 átomos de carbono. El ácido orgánico puede estar sustituido con uno o más, típicamente no más que uno, sustituyente que se escoge entre alcoxi que contiene hasta alrededor de 12 átomos de carbono, halógeno tal como cloro y bromo que contiene hasta alrededor de 12 átomos de carbono. El ácido orgánico puede estar sustituido con un segundo grupo carboxilo, por ejemplo, ácido adípico, ácido azelaico y similares. Preferentemente, el ácido orgánico es un ácido alcanico no sustituido que contiene de 2 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, ácido acético, ácido propanoico, ácido n-butanoico, etc...). El ácido orgánico también puede incluir mezclas de ácidos orgánicos apropiados. Por ejemplo, se puede utilizar una mezcla que contenga dos o más ácidos alcanicos que contengan alrededor de 2 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, una mezcla que contenga aproximadamente 90% de ácido acético y 10% de ácido propanoico). El ácido orgánico puede usarse en cantidades tales que los restos de ácido no fluorado con respecto a los restos de ácido fluorado se encuentren dentro del intervalo de alrededor de al menos 2 partes de restos de ácido no fluorado con respecto a 1 parte de restos de ácido no fluorado, o de alrededor de 3 partes de restos de ácido no fluorado con respecto a 1 parte de restos de ácido fluorado y hasta alrededor de 8 partes de restos de ácido no fluorado con respecto a 1 parte de restos de ácido fluorado, o hasta alrededor de 10 partes de restos de ácido no fluorado con respecto a 1 parte de restos de ácido fluorado.

En otra realización del presente invento también se proporciona la adición o presencia de al menos un compuesto químico que puede funcionar como estándar con el que se puedan comparar las señales cuantitativas de flúor o de los compuestos de flúor. Por ejemplo, en el caso específico de que se emplee FMR, normalmente las señales cuantitativas para compuestos específicos de flúor se comparan con señales cuantitativas de otros compuestos químicos que contienen flúor que estén presentes en cantidades conocidas. El número de compuestos de flúor no se encuentra limitado. No obstante, compuestos de flúor apropiados incluyen cualquier compuesto fluorado y/o perfluorado que sea líquido en condiciones ambientales y que muestre reactividad química mínima o nula con otros compuestos presentes en la mezcla. Preferentemente, el compuesto o compuestos fluorado y/o perfluorado exhiben una señal en el espectro FMR que es diferente (es decir, no se produce solapamiento) con respecto a otros compuestos que contienen flúor que estén presentes en la mezcla. Se prefieren compuestos que contiene flúor tales como, pero no limitados a, alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, ácido alfa,alfa,alfa-trifluorotoluico, (trifluorometoxi)benceno, (trifluorometoxi)tolueno, alfa,alfa,alfa-trifluorotolunitrilo, hexafluorobenceno, octafluorotolueno, trifluoroacetoneitrilo, trifluoroacetamida.

Una vez que se ha producido una mezcla apropiada que comprende el polímero de poliéster y al menos un ácido carboxílico fluorado o anhídrido carboxílico fluorado, se somete la mezcla a análisis en el que se produce una señal cuantitativa para flúor o para compuestos de flúor que han reaccionado con el grupo de vinilo terminal. Existen muchas técnicas conocidas mediante las cuales se puede producir una señal de flúor. Debido a que el flúor presenta un espín nuclear de un medio, una señal intensa, una constante de acoplamiento grande, se prefiere análisis espectroscópico de RMN (resonancia magnética nuclear). FMR es incluso más preferible. Otros medios para proporcionar una señal específica para el analito de flúor que ha reaccionado con el grupo de vinilo terminal pueden incluir, pero no se limitan a, cromatografía de gases, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman y espectrometría de masas. En general, se puede utilizar un instrumento disponible comercialmente (por ejemplo, un instrumento de FMR, un instrumento de RMN, un espectrómetro de masas, etc...) para proporcionar una señal cuantitativa.

Una vez que se ha obtenido una señal apropiada, se obtiene mediante cálculo la cantidad o concentración de terminaciones de vinilo en el polímero de poliéster. Típicamente, los instrumentos comerciales producen una señal en forma de cuentas discretas o de espectro. Por ejemplo, el instrumento FMR puede producir datos cuantitativos en forma de espectro en el que se puede calcular la señal de las terminaciones de vinilo a partir del área presente bajo una curva.

Se puede medir el área por medio de técnicas apropiadas conocidas y se puede comparar con el área de señal obtenido para estándares conocidos como parte del cálculo para medir la cantidad y/o la concentración de terminaciones de vinilo en el polímero de poliéster.

5 Una vez que se han completado los cálculos, se informa o se despliega el valor o valores numéricos para la concentración o cantidades de terminaciones de vinilo en el polímero de poliéster. El valor numérico puede ser desplegado o mostrado en una pantalla tal como una pantalla o monitor de ordenador. El valor numérico o intervalo de valores numéricos puede ser desplegado o grabado en un medio de archivo. El medio de archivo puede ser cualquier medio tangible empleado para grabar valores numéricos y acceder posteriormente a ellos. Ejemplos de medios de archivo incluyen, pero no se limitan a, archivos de papel, revistas de investigación en formato papel, dispositivos de almacenamiento magnético para ordenador, dispositivos de almacenamiento óptico para ordenador y chips de memoria.

10 El invento se puede ilustrar con más detalle por medio de los ejemplos siguientes de sus realizaciones preferidas, aunque ha de entenderse que estos ejemplos se incluyen simplemente con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance del invento.

### Ejemplos

#### 15 Ejemplo 1

La medida del grupo terminal de vinilo en poliéster de poli(tereftalato de etileno) se completa como se muestra a continuación.

20 Se pesaron 0,4 gramos de la muestra, ajustando al mg, y se colocaron en un frasco de rosca superior de 4 dracmas con una barra de agitación revestida con Teflón. Se preparó una nueva mezcla de disolvente (disolución A) con la relación exacta de volúmenes midiendo 75 partes de cloroformo-d (CDCl<sub>3</sub>, Aldrich Chemical Company), 19 partes de ácido trifluoroacético (TFA) y 6 partes de anhídrido trifluoroacético (TFAA). Se añadieron exactamente 4,00 ml de la disolución A al frasco de la muestra, se cerró el frasco y se selló con un cierre superior de rosca de poli-cono. Se calentó el frasco a 50°C en un bloque de calentamiento de aluminio y se agitó durante 16 horas. Posteriormente, se retiró el frasco del bloque de calor y se enfrió. Se preparó una nueva disolución (disolución B) con las relaciones exactas de volúmenes, mezclando 2 partes de disolución A y una parte de ácido acético. Se abrió el cierre del frasco y se añadieron exactamente 1,00 ml de disolución B y 50 microlitros de alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (TFT) al frasco. Se cerró el frasco y se mezcló bien. Se introdujo una parte de la disolución preparada en un tubo de RMN y se registró el espectro RMN para análisis en un instrumento Bruker Avance de 500 MHz empleando condiciones que proporcionaron señales cuantitativas para el experimento de RMN de flúor 19 o un instrumento RMN de capacidad similar. Las condiciones clave del instrumento de RMN son: Retardo del impulso = 5 seg.; Amplitud de barrido = 32.795 ppm; Número medios de barridos = 512; Número de puntos = 65536; Anchura de línea = 2,0 Hz. Las Figuras 1 y 2 muestran espectros representativos. El cambio químico está referenciado a 13,0 ppm con el pico de alfa, alfa, alfa-trifluorotolueno. Se mide de forma exacta el área del pico de alfa, alfa, alfa-trifluorotolueno a 13 ppm incluyendo al área de las bandas laterales de giro junto con el área exacta del pico del grupo de vinilo terminal a aproximadamente 0,4 ppm. Si no es posible obtener resolución con respecto a la línea base y los picos adyacentes en la señal del grupo de vinilo terminal, se puede medir al área empleando métodos de ajuste curvilíneo u otros métodos aceptables para la medida de áreas. En la fórmula siguiente se emplea un factor multiplicador de 1,1 para corregir el área del grupo de vinilo terminal con el fin de mejorar la exactitud. La desviación estándar del método es de 0,43 mmol/kg a un nivel de 5,6 mmol/kg de grupo de vinilo terminal y de 0,11 mmol/kg a un nivel de 0,76 mmol/kg de grupo de vinilo terminal.

40 Los cálculos representativos se muestran a continuación;

$$\text{mmol/kg de grupo de vinilo terminal} = ((\text{área de grupo de vinilo terminal}) * 1,1 * 0,0595 * 1.000.000) \text{ dividido por } ((\text{área de pico TFT}) * 146,1 \text{ (peso de la muestra en g)}).$$

#### Ejemplo Comparativo 1

45 Se añadieron 0,06 gramos de pellas de PET cristalizadas a 5 ml de cloroformo y se agitó y se calentó a 50°C durante 48 horas. Las pellas no se disolvieron ni cambiaron de forma mediante observación.

Realizaciones preferidas del presente invento son:

Item 1. Un método para la medida de la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster que comprende:

- 50
- a) disolver dicho polímero de poliéster con una disolución líquida que comprende al menos un ácido carboxílico fluorado o anhídrido carboxílico fluorado para formar una mezcla anhídrica;
  - b) de manera opcional, calentar dicha disolución líquida o dicha mezcla hasta una temperatura entre alrededor de 30°C y 300°C;
  - c) someter dicha mezcla sometida o no a calentamiento a un análisis en el que se produce una señal cuantitativa para flúor o para un compuesto que contiene flúor; y



d) calcular la cantidad o la concentración de terminaciones de vinilo a partir de dichas señales cuantitativas.

Item 2. El método del ítem 1, en el que el polímero de poliéster comprende un resto de ácido dicarboxílico que comprende ácido tereftálico o su derivado formador de éster y un resto de diol que comprende etilenglicol.

5 Item 3. El método del ítem 1, en el que dicho polímero de poliéster comprende un ácido dicarboxílico que comprende ácido isoftálico o su derivado formador de éster y un resto de diol que comprende etilenglicol.

Item 4. El método del ítem 1, en el que dicho polímero de poliéster comprende un ácido dicarboxílico que comprende ácido naftalen dicarboxílico o su derivado formador de éster y un resto de diol que comprende etilenglicol.

10 Item 5. El método del ítem 1, en el que dicho ácido carboxílico fluorado comprende al menos uno de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno unidos a carbono ha sido sustituido por flúor. Según se emplea en la presente memoria, el término perfluorado significa que todos los átomos de hidrógeno unidos a carbono han sido sustituidos por flúor. Ejemplos de ácidos fluorados apropiados incluyen, pero no se limitan a, ácido monofluoroacético, ácido difluoroacético, ácido trifluoroacético, ácido pentafluoropropiónico, ácido heptafluorobutírico, ácido perfluoropentanoico, ácido perfluorohexanoico, ácido clorodifluoroacético, ácido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 3,3,3-trifluoropropiónico, ácido alfa, alfa, alfa-trifluorotoluico, ácido pentafluorobenzoico o sus mezclas.

20 Item 6. El método del ítem 1, en el que dicho anhídrido de ácido carboxílico fluorado comprende al menos un anhídrido o anhídrido mixto de ácido carboxílico aromático o alifático, lineal o ramificado, en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno unido a carbono ha sido sustituido por flúor. Según se emplea en la presente memoria, el término perfluorado significa que todos los átomos de hidrógeno unidos a carbono han sido sustituidos por flúor. Ejemplos de anhídridos fluorados apropiados incluyen, pero no se limitan a, anhídrido monofluoroacético, anhídrido difluoroacético, anhídrido trifluoroacético, anhídrido pentafluoropentanoico, anhídrido heptafluorobutírico, anhídrido perfluoropentanoico, anhídrido perfluorohexanoico, anhídrido clorodifluoroacético, anhídrido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, anhídrido 3,3,3-trifluoropropiónico, anhídrido alfa, alfa, alfa-trifluorotoluico, anhídrido pentafluorobenzoico o sus mezclas.

25 Item 8. El método del ítem 1, en el que la relación molar de restos de ácido carboxílico fluorado con respecto a grupos de vinilo terminales en dicha disolución líquida o dicha mezcla es una cantidad de entre 5:1 a 10000:1.

Item 9. El método del ítem 8, en el que la relación molar de restos de ácido carboxílico fluorado con respecto a grupos de vinilo terminales en dicha disolución líquida o dicha mezcla es una cantidad de entre 10:1 a 10000:1

30 Item 10. El método del ítem 1, en el que dicha disolución líquida o dicha mezcla comprende al menos un disolvente en el que dicho disolvente comprende al menos uno de butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, 2,2,4-trimetilpentano, acetonitrilo, acetato de butilo, éter de metilo y terc-butilo, 1,4-dioxano, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter 2-metoxietílico, tetrahidrofurano, nitrometano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, nitrobenceno, benzonitrilo, anisol, piridina, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, dibromobenceno, cloruro de metileno, cloruro-d2 de metileno, cloroforno, cloroforno-d, clorobutano, tetracloruro de carbono, diclorometano, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetano, tetracloroetano-d2, tetracloroetileno o ácido clorodifluoroacético.

35 Item 11. El método del ítem 1, en el que dicha disolución líquida o dicha mezcla comprende al menos un compuesto químico estándar en cantidad conocida, en el que dicho estándar comprende al menos uno de alfa, alfa, alfa-trifluorotolueno, ácido alfa, alfa, alfa-trifluorotoluico, (trifluorometoxi)benceno, (trifluorometoxi)tolueno, alfa, alfa, alfa-trifluorotolunitrilo, hexafluorobenceno, octafluorotolueno, trifluoroacetoneitrilo, trifluoroacetamida o sus mezclas.

40 Item 12. El método del ítem 1, en el que dicha señal cuantitativa es producida en un instrumento de resonancia magnética nuclear de flúor.

Item 14. El método del ítem 1, en el que dicha señal cuantitativa es producida por uno o más instrumentos de cromatografía de gases.

45 Item 15. El método del ítem 1, en el que la señal cuantitativa es producida por uno o más instrumentos de espectroscopia infrarroja.

Item 16. El método del ítem 15, en el que dicho instrumento de espectroscopia infrarroja comprende un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier.

Item 17. El método del ítem 1, en el que la señal cuantitativa es producida por uno o más instrumentos de espectroscopia de Raman.

50 Item 19. El método del ítem 1, en el que la disolución del polímero de poliéster es en una cantidad de entre 0,05 gramos y 10 gramos de polímero de poliéster.

Item 20. El método del ítem 19, en el que la disolución del polímero de poliéster es en una cantidad de entre 0,1 gramos y 5 gramos del polímero de poliéster.

- Item 21. El método del ítem 1, que comprende la etapa adicional de retirar el exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla.
- Item 22. El método de la reivindicación 21, en el que dicha retirada del exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla es mediante evaporación.
- 5 Item 23 .El método del ítem 21, en el que dicha retirada del exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla es mediante destilación.
- Item 24. El método del ítem 1, que comprende la etapa adicional de hacer reaccionar el exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla con un ácido orgánico no fluorado.
- 10 Item 25. El método del ítem 24, en el que dicho ácido orgánico no fluorado comprende al menos uno de, ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, saturados, sustituidos o no sustituidos, que contienen un total de hasta alrededor de 20 átomos de carbono. Típicamente, los ácidos orgánicos no sustituidos contienen de 2 a 18, preferiblemente alrededor de 2 a 6 átomos de carbono. El ácido orgánico puede estar sustituido con uno o más, típicamente no más que uno, sustituyente escogido entre alcoxi que contiene hasta alrededor de 12 átomos de carbono, halógeno tal como cloro y bromo, que contiene hasta alrededor de 12 átomos de carbono. Ejemplos de compuestos apropiados incluyen, pero no se limitan a ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido benzoico, ácido toluico o sus mezclas.
- 15 Item 26. El método del ítem 1, en el que dicho calentamiento de dicha disolución líquida o de dicha mezcla es hasta una temperatura entre alrededor de 50°C y 150°C.
- Item 27. Un método para describir la concentración de terminaciones de vinilo o la cantidad en un polímero de poliéster como valor numérico que comprende informar sobre dicho valor numérico en un medio de archivo o pantalla, habiendo sido obtenido dicho valor numérico por medio del método del ítem 1.
- 20 Item 28. Un método para describir la concentración de terminaciones de vinilo o cantidad en un polímero de poliéster como intervalo numérico que comprende informar de dicho intervalo numérico en un medio de archivo o pantalla, habiendo sido obtenido dicho intervalo numérico por medio del método del ítem 1.
- Item 29. El método del ítem 27 ó 28, en el que dicho medio de archivo comprende al menos uno de archivos en soporte papel, revistas de investigación en formato papel, dispositivos de almacenamiento magnético para ordenador, dispositivos de almacenamiento óptico para ordenador, chips de memoria o sus combinaciones.
- 25 Item 30. El método del ítem 27 ó 28, en el que dicha pantalla comprende una pantalla de ordenador o un monitor de ordenador.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para medir la concentración de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster que comprende:
- 5 a) disolver dicho polímero de poliéster con una disolución líquida que comprende al menos un ácido carboxílico fluorado o anhídrido carboxílico fluorado para formar una mezcla anhidra;
- b) de manera opcional, calentar dicha disolución líquida o dicha mezcla hasta una temperatura entre alrededor de 30°C y 300°C.
- c) someter dicha mezcla, calentada o no calentada, a análisis en el que se produce una señal cuantitativa para flúor o para el compuesto que contiene flúor; y
- 10 d) calcular la cantidad o concentración de terminaciones de vinilo a partir de dichas señales cuantitativas.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de poliéster comprende un resto de ácido carboxílico que comprende ácido tereftálico o su derivado formador de éster y un resto de diol que comprende etilenglicol.
3. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de poliéster comprende un ácido dicarboxílico que comprende ácido isoftálico o su derivado formador de éster y un resto de diol que comprende etilenglicol.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de poliéster comprende un ácido dicarboxílico que comprende ácido naftalen dicarboxílico o su derivado formador de éster y un resto de diol que comprende etilenglicol.
5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho ácido carboxílico fluorado comprende ácido monofluoroacético, ácido difluoroacético, ácido trifluoroacético, ácido pentafluoropropiónico, ácido heptafluorobutírico, ácido perfluoropentanoico, ácido perfluorohexanoico, ácido clorodifluoroacético, ácido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, ácido 3,3,3-trifluoropropionico, ácido alfa, alfa, alfa-pentafluorobenzoico o sus mezclas, y en el que dicho anhídrido de ácido carboxílico fluorado comprende anhídrido monofluoroacético, anhídrido difluoroacético, anhídrido trifluoroacético, anhídrido pentafluoropropiónico, anhídrido heptafluorobutírico, anhídrido perfluoropentanoico, anhídrido perfluorohexanoico, anhídrido clorodifluoroacético, anhídrido 2,2,3,3-tetrafluoropropiónico, anhídrido 3,3,3-trifluoropropionico, anhídrido alfa, alfa, alfa-trifluorotoluico, anhídrido pentafluorobenzoico o sus mezclas
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar de restos de ácido carboxílico fluorado con respecto a grupos de vinilo terminal en dicha disolución líquida o dicha mezcla es en cantidad de entre 5:1 y 10000:1.
7. El método de la reivindicación 1, en el que dicha disolución líquida o dicha mezcla comprende al menos un disolvente en el que dicho disolvente comprende al menos uno de butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, 2,2,4-trimetilpentano, acetonitrilo, acetato de butilo, éter de metilo y terc-butilo, 1,4-dioxano, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter 2-metoxietílico, tetrahidrofurano, nitrometano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, nitrobenceno, benzonitrilo, anisol, piridina, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, dibromobenceno, cloruro de metileno, cloruro-d2 de metileno, cloroformo, cloroformo-d, clorobutano, tetracloruro de carbono, diclorometano, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetano, tetracloroetano-d2, tetracloroetileno o ácido clorodifluoroacético.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en el que dicha disolución líquida o dicha mezcla comprende al menos un compuesto químico estándar en el que dicho estándar comprende al menos uno de alfa, alfa, alfa-trifluoroetileno, ácido alfa, alfa, alfa-trifluorotoluico, (trifluorometoxi)benceno, (trifluorometoxi)tolueno, alfa, alfa, alfa-trifluorotolunitrilo, hexafluorobenceno, octafluorotolueno, trifluoroacetoneitrilo, trifluoroacetamida o sus mezclas.
- 35 9. El método de la reivindicación 1, en el que dicha señal cuantitativa es producida por un instrumento de resonancia magnética nuclear de flúor.
10. El método de la reivindicación 1, en el que dicha señal cuantitativa es producida por uno o más instrumentos de cromatografía de gases.
- 40 11. El método de la reivindicación 1, en el que dicha señal cuantitativa es producida por un instrumento de espectroscopia infrarroja que comprende un espectrómetro de infrarrojos de transformada de Fourier.
- 45 12. El método de la reivindicación 1, en el que la señal cuantitativa es producida por uno o más instrumentos de espectroscopia de Raman.
13. El método de la reivindicación 1, en el que la disolución del polímero de poliéster es en una cantidad de entre 0,05 gramos y 10 gramos de polímero de poliéster.
- 50 14. El método de la reivindicación 1 que comprende la etapa adicional de retirar el exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o dicha mezcla.

15. El método de la reivindicación 14, en el que dicha retirada del exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla se hace mediante evaporación.
16. El método de la reivindicación 15, en el que dicha retirada del exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla se hace mediante destilación.
- 5 17. El método de la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de hacer reaccionar el exceso de restos fluorados de dicha disolución líquida o de dicha mezcla con un ácido orgánico no fluorado.
18. El método de la reivindicación 17, en el que dicho ácido orgánico no fluorado comprende al menos uno de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido benzoico, ácido toluico o sus mezclas.
- 10 19. El método de la reivindicación 1, en el que dicho calentamiento de dicha disolución líquida o dicha mezcla se lleva a cabo hasta una temperatura de entre alrededor de 50°C y 150°C.
20. Un método para describir la concentración o la cantidad de terminaciones de vinilo en un polímero de poliéster como valor numérico que comprende informar sobre dicho valor numérico en un medio de archivo o pantalla, habiendo sido obtenido dicho valor numérico por medio del método de la reivindicación 1.

Figura 1

## Ejemplo 1

Espectro FMR de PET en  
mezcla de CDCL<sub>3</sub>/TFA/TFAA/ácido acético con referencia  
de cambio de químico para TFT a 13,0 ppm

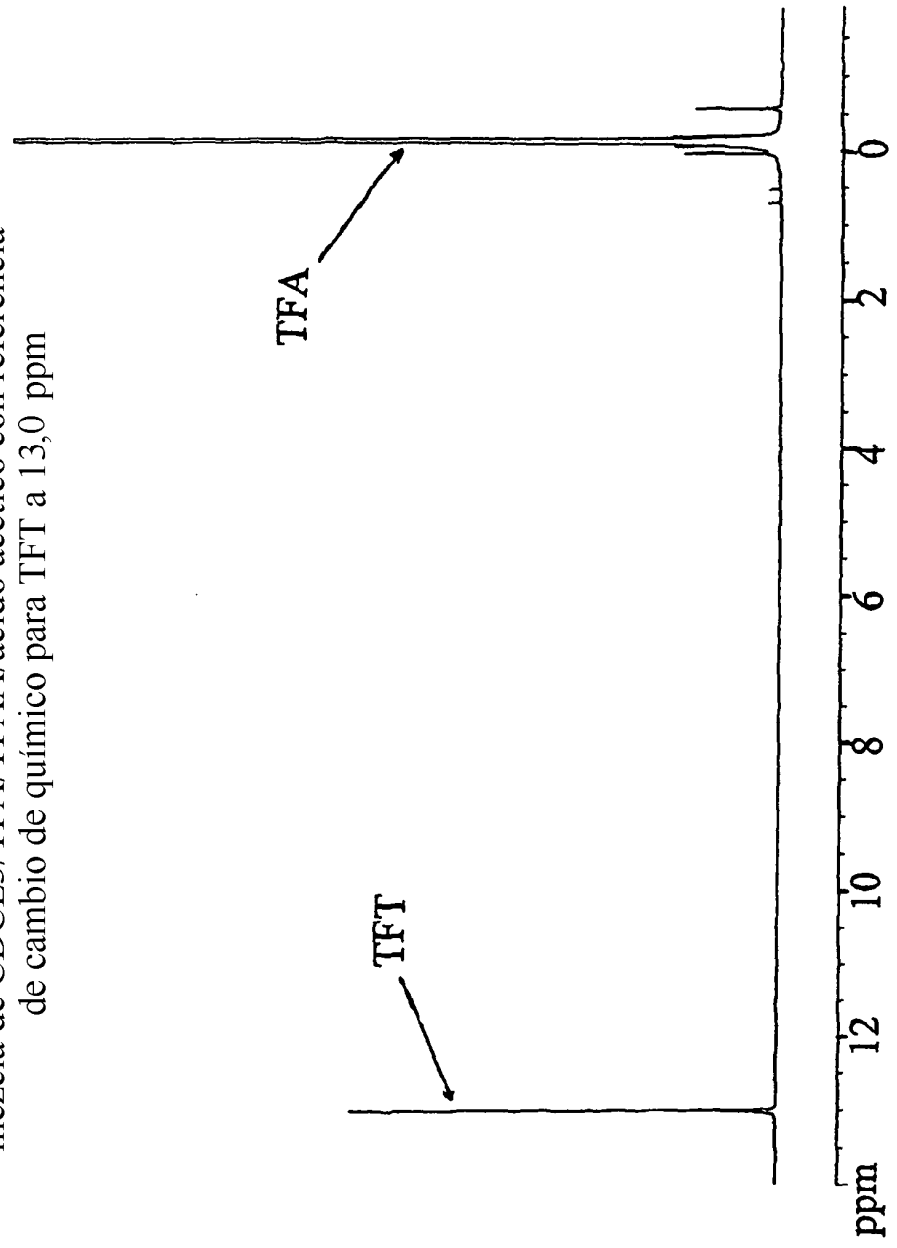


Figura 2  
(Región expandida de la Figura 1)

Ejemplo 1

Espectro FMR expandido de PET en  
mezcla de CDCL<sub>3</sub>/TFA/TFAA/ácido acético con referencia  
de cambio de químico para TFT a 13 ppm

