

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 231**

51 Int. Cl.:

C08K 3/08 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10162573 .9**

96 Fecha de presentación: **27.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **2223956**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES DE COPOLÍMERO Y POLÍMERO DE POLIÉSTER QUE CONTIENEN
PARTÍCULAS DE TITANIO METÁLICO.**

30 Prioridad:
12.11.2004 US 988226

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

73 Titular/es:
**Grupo Petrotex, S.A. de C.V.
Ricardo Margain No. 444 Torre sur, Piso 16 Col.
Valle del Campestre
66265 San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon , MX**

72 Inventor/es:
Xia, Zhiyong

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 231 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de copolímero y polímero de poliéster y que contienen partículas de titanio metálico

Campo de la invención

5 La invención se refiere a recipientes para envasado que se pueden obtener a partir de composiciones de poliéster o a preformas producidas a partir de dichos materiales, que son útiles en el sector del envasado, tal como en la fabricación de recipientes para bebidas mediante moldeo por soplado y recalentamiento o mediante otros procesos de formación en caliente en los cuales se recalienta el poliéster. Las composiciones presentan una capacidad de recalentamiento mejorada, manteniendo a la vez un aspecto visual aceptable, en propiedades tales como la transparencia y el color.

10 Antecedentes de la invención

Muchos envases plásticos, tales como los fabricados a partir de poli(tereftalato de etileno) (PET) y usados en recipientes para bebidas, están formados mediante moldeo por soplado y recalentamiento o mediante otras operaciones que impliquen el ablandamiento por el calor del polímero.

15 En el proceso de moldeo por soplado y recalentamiento, se calientan preformas de botellas, que son piezas moldeadas por extrusión con forma de tubo de ensayo, por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero y luego se colocan en un molde para botellas para recibir aire a presión (comprimido) a través de su extremo abierto. Esta tecnología es bien conocida en la técnica, como se muestra, por ejemplo, en el documento de la patente de Estados Unidos número 3.733.309. En una operación de moldeo por soplado típica, se emplea generalmente la energía radiante procedente de calentadores de infrarrojo de cuarzo para recalentar las preformas.

20 En la preparación de envases utilizando operaciones que requieren el ablandamiento por calor del polímero, el tiempo de recalentamiento, o tiempo necesario para que la preforma alcance la temperatura adecuada para el moldeo por soplado y estirado (denominado también tiempo de precalentamiento) afecta tanto a la productividad del proceso como a la energía que se necesita. A medida que los equipos de proceso han mejorado, ha sido posible producir más unidades por unidad de tiempo. En consecuencia, es conveniente proporcionar composiciones de poliéster que tengan propiedades mejoradas de recalentamiento cuando se comparan con las composiciones de poliéster convencionales, ya sea porque se recalientan más rápidamente (velocidad de recalentamiento aumentada), o ya sea porque necesitan menos energía para el recalentamiento (eficiencia de recalentamiento aumentada), o bien por ambas razones.

30 Las propiedades de recalentamiento previamente mencionadas varían con las características de absorción del propio polímero. Las lámparas de calor utilizadas para recalentar las preformas de polímero son típicamente calentadores de infrarrojos, tales como lámparas de infrarrojo de cuarzo, que tienen un espectro de emisión de luz ancho, con longitudes de onda que varían de aproximadamente 500 nm a más de 1500 nm. Sin embargo, los poliésteres, en particular el PET, son malos absorbentes de la radiación en la región de 500 nm a 1500 nm. En consecuencia, con el fin de maximizar la absorción de la energía de las lámparas y aumentar la velocidad de recalentamiento de las preformas, a veces se añaden al PET materiales que aumentan la absorción de energía infrarroja. Desgraciadamente, estos materiales tienden a tener un efecto negativo sobre el aspecto visual de los envases de PET; por ejemplo, aumentando el nivel de opacidad y/o provocando que el artículo tenga un aspecto oscuro. Además, puesto que los compuestos que absorben en el intervalo de 400 a 700 nm aparecen como coloreados para el ojo humano, los materiales que absorben en ese intervalo de longitudes de onda proporcionarán color al polímero.

40 Se han utilizado diversos compuestos que son cuerpos grises y negros absorbentes como agentes de recalentamiento para mejorar las características de recalentamiento de las preformas de poliéster bajo las lámparas de recalentamiento. Entre estos aditivos de recalentamiento se incluyen negro de carbono, grafito, metal antimonio, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, compuestos de hierro inertes, pigmentos de espinela y colorantes que absorben en el infrarrojo. La cantidad de compuesto absorbente que se puede añadir a un polímero está limitada por su impacto sobre las propiedades visuales del polímero, como el brillo, que se puede expresar mediante un valor L^* y el color, que se mide y expresa mediante un valor a^* y un valor b^* , según se describe más adelante en el texto.

50 Para mantener un nivel aceptable de brillo y de color en la preforma y en los artículos soplados resultantes, puede disminuirse la cantidad de aditivo de recalentamiento, lo que a su vez disminuye las velocidades de recalentamiento. En consecuencia, el tipo y la cantidad de aditivo añadido a una resina de poliéster se ajustan para alcanzar el equilibrio adecuado entre aumentar la velocidad de precalentamiento y mantener niveles aceptables de brillo y de color.

55 Todavía existe en la técnica la necesidad de recipientes para envasado hechos a partir de composiciones de poliéster que contienen aditivos de recalentamiento que mejoren el recalentamiento sin los problemas asociados a los aditivos de recalentamiento conocidos, como son las reducciones inaceptables del brillo, la transparencia y el color.

Resumen de la invención

La invención se refiere a recipientes para envasado que se pueden obtener a partir de preformas producidas a partir de composiciones de poliéster que comprenden polímeros o copolímeros de poliéster y, en especial, a polímeros o copolímeros de poliéster termoplásticos, que tienen incorporadas partículas de titanio que mejoran las propiedades de recalentamiento de las composiciones. Las partículas de titanio se pueden incorporar al poliéster mediante mezcla por fusión o bien se pueden añadir en cualquier etapa de la polimerización, como durante la fase de fundido de la polimerización. Se puede utilizar un intervalo de tamaños de partículas, así como un intervalo de distribuciones de tamaños de partículas.

Las composiciones de poliéster son adecuadas para ser usadas en envases en los cuales sea conveniente o necesaria una etapa de recalentamiento y se les proporcionan partículas de titanio metálico para mejorar la eficiencia del recalentamiento. Estas composiciones se pueden proporcionar como un fundido, en forma sólida, como preformas como las de moldeo por soplado, como láminas adecuadas para termoformados, como concentrados y como botellas; las composiciones comprenden un polímero de poliéster con partículas de titanio metálico dispersas en el polímero. Entre los poliésteres adecuados se incluyen los poli(tereftalatos de alquileno) y los poli(naftalatos de alquileno).

En los procesos para la fabricación de composiciones de poliéster las partículas de titanio metálico se pueden añadir en cualquier etapa del proceso de polimerización del poliéster, como durante la fase de fundido de la fabricación de los polímeros de poliéster. Las partículas de titanio metálico se pueden añadir también al polímero de poliéster que está en forma de gránulos sólidos o a una máquina de moldeo por inyección para la fabricación de preformas a partir de los polímeros de poliéster.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT, por sus siglas en inglés) de una preforma de una botella de veinte onzas.

La figura 2 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el valor L^* de una preforma de una botella de veinte onzas.

La figura 3 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el valor a^* de una preforma de una botella de veinte onzas.

La figura 4 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el valor b^* de una preforma de una botella de veinte onzas.

La figura 5 representa los resultados del tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) para sistemas con diferentes niveles de partículas metálicas de titanio.

Descripción detallada de la invención

Tal y como se usa en el presente texto, el término "tamaño de partícula d_{50} " es el diámetro mediano, de tal forma que el 50 % del volumen está compuesto de partículas mayores de dicho valor d_{50} y el 50 % del volumen está compuesto de partículas más pequeñas de dicho valor d_{50} . Tal y como se usa en este texto, las expresiones tamaño de partícula mediano y tamaño de partícula d_{50} son equivalentes.

De acuerdo con la invención, se usan partículas de titanio metálico para aumentar la velocidad de recalentamiento de las composiciones en las que se distribuyen las partículas. Las partículas de titanio metálico pueden contener titanio elemental o una o más aleaciones metálicas de titanio, no siendo especialmente críticas la cantidad y la naturaleza del material aleado, en la medida en que dicho material no afecte a la capacidad de la aleación de titanio resultante de aumentar la velocidad de recalentamiento de las composiciones de polímero. Entre los titanios y aleaciones de titanio adecuados para ser usados según la invención se incluyen los que se describen más adelante y en el artículo "Titanium and Titanium Alloys" de *Encyclopedia of Chemical Technology* de Kirk-Othmer, vol. 24, 4ª edición (1997), páginas 186-224, que se incorpora a este documento como referencia.

Las partículas de titanio metálico útiles de acuerdo con la invención reivindicada pueden comprender predominantemente, en términos de porcentaje en peso, metal titanio elemental, con impurezas típicas, en el cual el metal titanio puede ser predominantemente titanio elemental o una aleación de metal titanio en la cual el titanio se puede alea con uno o más metales diferentes, semimetales y/o no metales, en la medida en que las aleaciones mantengan sustancialmente las propiedades metálicas del titanio e incluyendo el uso de metales de aleación que den como resultados aleaciones alfa, aleaciones beta o mezclas de aleaciones alfa-beta. En consecuencia, las aleaciones útiles según la invención pueden estar en forma de una aleación de una sola fase o de una aleación de múltiples fases. Entre los elementos aleantes α -estabilizantes importantes se incluyen, por ejemplo, aluminio, estaño y zirconio y los elementos de aleación intersticial oxígeno, nitrógeno y carbono. Entre los elementos aleantes β -estabilizantes importantes se incluyen vanadio, molibdeno, tántalo y niobio (todos β -isomorfos) y manganeso, hierro, cromo, cobalto, níquel, cobre y silicio (todos β -eutectoides).

Además, la fase o las fases presentes en las partículas de aleación de titanio metálico de la invención pueden estar en forma de fase amorfa, de fase de disolución sólida o como una fase de disolución sólida con compuesto intermetálico y, por lo tanto, se puede distinguir de composiciones que comprenden predominantemente compuestos de titanio como aquellos en los cuales el titanio tiene un estado de oxidación más alto, aunque las aleaciones pueden incluir, por supuesto, compuestos de titanio que resultan del proceso de aleación, de nuevo en la medida en que las aleaciones mantengan sustancialmente sus propiedades metálicas.

Por lo tanto, entre las aleaciones útiles según la invención se incluyen aquéllas en las cuales el titanio y uno o más metales o no metales diferentes están íntimamente mezclados con titanio, como cuando están fundidos, de tal forma que se funden juntos y se disuelven entre sí para formar una disolución sólida, al menos en parte. Por supuesto, esto no quiere decir que se excluyan aleaciones de titanio que tengan cantidades medibles de carburos, nitruros u óxidos presentes en cantidades hasta un máximo de aproximadamente 50 % en peso, siempre y cuando tales aleaciones mantengan propiedades metálicas sustanciales y, en cualquier caso, el titanio presente mantenga sustancialmente sus propiedades metálicas, a pesar de la presencia de compuestos de titanio en la aleación.

Entre los metales que pueden formar aleación con el titanio en cantidades de hasta un 25 % o de hasta un 50 % en peso se incluyen uno o más de los siguientes: aluminio, estaño, zirconio, manganeso, germanio, hierro, cromo, wolframio, molibdeno, vanadio, niobio, tantalio, cobalto, níquel, paladio, rutenio o cobre y, especialmente, aluminio, estaño o zirconio. Cuando está presente, el aluminio puede estar en una cantidad máxima de aproximadamente 7,5 % en peso, por ejemplo, o máxima de aproximadamente 27 % en peso, o desde aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 7,5 % en peso, o desde aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 27 % en peso. Entre las aleaciones de titanio adecuadas para ser usadas según la invención están las descritas en el documento ASTM B265 "Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet and Plate" ("Láminas, tiras y placas de titanio y de aleaciones de titanio"), que se incorpora a este texto como referencia.

Entre los metales y no metales que pueden estar presentes en cantidades más pequeñas, por ejemplo hasta un máximo de aproximadamente 10 % en peso o más, se incluyen uno o más de los siguientes: oro, plata, cobre, carbono, nitrógeno o silicio. Por lo tanto, las aleaciones son adecuadas para usarse según la invención en la medida en que tales aleaciones comprendan al menos 20 % en peso de titanio metálico, o al menos 30 % en peso de titanio metálico, o al menos 50 % en peso de titanio metálico, o al menos 60 % en peso de titanio metálico, o al menos 90 % en peso de titanio metálico, o al menos 95 % en peso de titanio metálico, según se determina, por ejemplo, mediante análisis elemental, especialmente cuando el titanio es el elemento principal de la aleación. Sin pretender adherirse a ninguna teoría concreta, los autores piensan que la eficacia del titanio como aditivo para recalentamiento puede ser una función de las propiedades de absorción del propio titanio, tales como las constantes ópticas en las longitudes de onda de interés, de tal forma que las aleaciones de titanio son también adecuadas para ser usadas según la invención, en la medida en que tales aleaciones tienen una cantidad significativa de titanio, tal como las cantidades mínimas de titanio según se ha descrito previamente.

Por lo tanto, las partículas de titanio metálico pueden ser de titanio elemental o de aleaciones de titanio elemental en las cuales el titanio forma aleación con otro u otros materiales, como otros metales, en la medida en que los otros materiales no afecten sustancialmente a la capacidad de las partículas para aumentar las propiedades de recalentamiento de las composiciones de polímero.

Las partículas metálicas de titanio de la invención pueden estar, y lo estarán típicamente, recubiertas de una fina capa de revestimiento de óxido de titanio y son útiles según la invención en la medida en que el revestimiento de óxido no afecta sustancialmente a la capacidad de las partículas de titanio de aumentar la velocidad de recalentamiento de las composiciones de polímero.

Las partículas metálicas de titanio útiles de acuerdo con la invención se pueden distinguir de los compuestos de titanio no metálico, como aquéllos en los que el titanio está presente de forma predominante en un estado de oxidación más alto, entre los que se incluyen compuestos o complejos de titanio (II), titanio (III) o titanio (IV). Se describen con más detalle los compuestos de titanio en el documento de Kirk y Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 24, 4ª edición, (1997), páginas 225-348, que se incorpora en esta memoria como referencia. En consecuencia, los compuestos de titanio que se pueden usar como catalizadores de condensación, por ejemplo alcóxidos o quelatos sencillos de titanio, se pueden distinguir de las partículas de titanio metálico. Esto es, si se usan compuestos de titanio no metálico como catalizadores de condensación para obtener el polímero en las composiciones de la invención reivindicada, tales polímeros contendrán adicionalmente partículas de titanio metálico, como se describe con más detalle en este documento.

Las partículas de titanio metálico útiles según la invención para la mejora del recalentamiento y el color en composiciones de poliéster incluyen aquellas que tienen un intervalo de tamaños de partículas y de distribuciones de tamaños de partículas, aunque hemos encontrado que para ciertas aplicaciones son especialmente adecuados determinados tamaños de partículas y distribuciones de tamaños de partículas relativamente estrechas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, especialmente aquéllas en las cuales el poliéster comprende PET, son ventajosas las partículas de titanio metálico que tienen un tamaño de partícula mediano de aproximadamente 0,05 micrómetros (μm) y una distribución de tamaños de partículas relativamente estrecha.

Las partículas metálicas de titanio útiles de acuerdo con la invención pueden ser igualmente esferas huecas de titanio o esferas revestidas de titanio, en las cuales el núcleo comprende titanio o mezclas de titanio con otros materiales o de otros materiales en ausencia sustancial de titanio. De nuevo, sin pretender adherirse a ninguna teoría concreta, los autores piensan que es probable que la eficacia del titanio como aditivo de recalentamiento sea función de las propiedades de absorción del propio titanio, de tal forma que las partículas revestidas de titanio son adecuadas para ser usadas de acuerdo con la invención, siempre y cuando el espesor de titanio del revestimiento sea suficiente para proporcionar propiedades de recalentamiento adecuadas. En consecuencia, en diversas realizaciones, el espesor del revestimiento puede estar comprendido entre aproximadamente 0,005 μm y aproximadamente 10 μm , o entre 0,01 μm y 5 μm , o entre 0,10 μm y 0,5 μm . Tales revestimientos de titanio pueden comprender también aleaciones de titanio, como se ha descrito previamente.

La cantidad de partículas de titanio metálico presentes en las composiciones de poliéster según la invención pueden variar dentro de un amplio intervalo, por ejemplo de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 1000 ppm o de aproximadamente 1 ppm a 500 ppm o de 5 ppm a 100 ppm o de 5 ppm a 50 ppm. Los concentrados termoplásticos según la invención pueden, por supuesto, tener cantidades mayores que esas, como se describe con más detalle en otro lugar de este documento.

Se hace notar que las partículas de metal titanio se pueden producir mediante numerosas técnicas, como se describe en el artículo Powder Metallurgy en la *Encyclopedia of Chemical Technology* de Kirk y Othmer, volumen 16, 4ª edición, (1995), páginas 353-392, que se incorpora como referencia a este documento. Por ejemplo, las partículas metálicas de titanio según la invención se pueden formar por atomización, reducción, descomposición, deposición electrolítica, precipitación, hilado en electrodos, impacto de alta energía, trituración mecánica, condensación, descomposición de hidruros metálicos o tecnología de solidificación rápida.

En la técnica de atomización, se golpea con un chorro de aire o de agua una corriente de metal fundido y las partículas formadas se recogen, se criban y se templan. En el método de reducción, el óxido metálico se reduce en un medio gaseoso o sólido. El método de descomposición produce un polvo fino de metal mediante la descomposición de carbonilos gaseosos o líquidos. La descomposición electrolítica a partir de sales fundidas produce polvo metálico directamente o, en otros casos, produce una masa adhesiva que se puede triturar mecánicamente. En el procedimiento de precipitación, el carbonato de amonio y de titanio produce polvo de titanio cuando se somete a tratamiento con hidrógeno en un autoclave. En el método de hilado en electrodo, se producen gotas de metal fundido que se centrifugan en una cámara cerrada. En el método de impacto con alta energía, formas bastas, gruesas y quebradizas son lanzadas contra un blanco de carburo de wolframio a altas velocidades. Las técnicas de triturado mecánico pueden producir partículas relativamente gruesas mediante maquinado o bien pueden producir partículas finas mediante métodos como la molienda con bolas, la molienda por impacto o la molienda mediante corrientes turbulentas o aplastado giratorio. Se pueden formar polvos metálicos mediante condensación de vapores metálicos sobre superficies frías. Los hidruros metálicos se pueden descomponer mediante tratamiento por vacío para dar polvos de tamaños de partícula finos. En la tecnología de solidificación rápida, el metal fundido se vierte y se enfría bruscamente como una cinta continua la cual posteriormente se pulveriza para obtener un polvo amorfo.

Entre las formas de polvo de titanio metálico que se pueden usar en esta invención se incluyen las siguientes, si bien las posibilidades no se limitan a éstas: polvo acicular, polvo angular, polvo dendrítico, polvo equiaxial, polvo en escamas, polvo fragmentado, polvo granular, polvo irregular, polvo nodular, polvo en plaquetas, polvo poroso, polvo redondeado y polvo esférico. Las partículas pueden ser de estructura filamentaria, pudiendo ser las partículas individuales agregados sueltos o partículas más pequeñas unidas para formar una estructura de tipo collar de cuentas o tipo cadena. El tamaño global de las partículas puede ser variable, debido a la variación en la longitud de cadena y en el grado de ramificación.

Por lo tanto, el tamaño de las partículas de titanio metálico puede variar dentro de un intervalo amplio dependiendo del método de producción y los valores numéricos de los tamaños de partículas pueden variar según la forma de las partículas y el método de medida. Los tamaños de partícula útiles según la invención pueden ser de aproximadamente 0,005 μm hasta aproximadamente 100 μm , o desde 0,01 μm hasta 10 μm o desde 0,01 μm hasta 5 μm . Cuando la composición de poliéster comprende PET, hemos encontrado que son especialmente adecuados tamaños de partículas de 0,01 μm hasta 5 μm .

Las partículas metálicas que tienen un tamaño de partícula medio adecuado para la invención pueden tener formas irregulares y formar estructuras de tipo cadena, aunque se prefieren las partículas aproximadamente esféricas. El tamaño de las partículas y la distribución de tamaños de partículas se pueden medir utilizando métodos como los descritos en el artículo "Medida del tamaño de partículas" de la *Encyclopedia of Chemical Technology* de Kirk y Othmer, volumen 22, 4ª edición (1997), páginas 256-278, que se incorpora como referencia a este documento. Por ejemplo, el tamaño de las partículas y las distribuciones de tamaño de las partículas se pueden determinar usando un determinador de tamaño de partículas que pasan por el tamiz de 325 mallas Fisher o un analizador de tamaño de partículas Microtrac fabricado por Leeds and Northrop Company o mediante técnicas de microscopía, tales como microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión.

Según la invención puede ser útil un intervalo de distribuciones de tamaño de partículas. La distribución de tamaño

de partículas, según se usa en este documento, se puede expresar mediante su "recorrido", (S, por su sigla en inglés), donde S se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

5 en la que d_{90} representa un tamaño de partícula en el cual el 90 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho d_{90} y d_{10} representa un tamaño de partícula en el cual el 10 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho d_{10} y d_{50} representa un tamaño de partícula en el cual el 50 % del volumen está compuesto por partículas mayores de dicho valor d_{50} y el 50 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho valor d_{50} .

10 En consecuencia, las distribuciones de tamaño de partículas en las cuales el recorrido S tiene un valor de 0 a 10 o de 0 a 5 o de 0,01 a 2, se pueden usar según la invención.

Con el fin de obtener una buena dispersión de las partículas de titanio metálico en las composiciones de poliéster, se puede preparar un concentrado que contiene por ejemplo de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 ppm de partículas de titanio metálico, usando una calidad comercial de PET. El concentrado se puede luego diluir en un poliéster a la concentración deseada, que varía por ejemplo de 1 ppm a 500 ppm.

15 La cantidad de partículas de titanio metálico usadas en el poliéster dependerá de la aplicación particular, de la disminución del tiempo de recalentamiento que se desee y del nivel de tolerancia en la disminución de a^* y b^* partiendo de cero junto con el movimiento de los valores de brillo L^* partiendo del valor 100. Por lo tanto, en diversas realizaciones, la cantidad de partículas de titanio metálico puede ser al menos de 0,5 ppm, o al menos de 1 ppm, o al menos de 5 ppm. En muchas aplicaciones, la cantidad de partículas de titanio metálico puede ser al menos 50 ppm,
20 en algunos casos al menos 60 ppm e incluso al menos 70 ppm. La cantidad máxima de partículas de titanio metálico puede estar limitada por una o más de las condiciones como velocidad de calentamiento deseada, mantenimiento de los valores de L^* , a^* y b^* y otras propiedades de color, las cuales pueden variar de unas aplicaciones o de unos requerimientos de los clientes a otros. En algunas realizaciones, la cantidad no puede superar 500 ppm o puede ser de 300 ppm o menos, o puede no superar 250 ppm. En aquellas aplicaciones en las que el color, la turbidez o el
25 brillo no son características importantes para la aplicación, sin embargo, la cantidad de partículas de titanio metálico usado puede ser de hasta 1000 ppm o de hasta 5000 ppm o incluso de hasta 10000 ppm. La cantidad puede incluso superar 10000 ppm cuando se formula un concentrado con partículas de titanio metálico, como se discute en otro lugar del presente documento.

30 No está limitado el método mediante el cual se incorporan las partículas de titanio metálico en la composición de poliéster. Las partículas de titanio metálico se pueden añadir al sistema de reacción del polímero durante la polimerización o después de ella, al fundido de polímero o al polvo o gránulos de moldeo de poliéster fundido en la máquina de moldeo por inyección en la cual se fabrican las preformas de las botellas. Se pueden añadir en localizaciones como las siguientes, aunque las posibilidades no se limitan a éstas: cerca de la entrada del reactor de esterificación, cerca de la salida del reactor de esterificación, en un punto entre la entrada y la salida del reactor de
35 esterificación, en cualquier punto del bucle de recirculación, cerca de la entrada del reactor del prepolímero, cerca de la salida del reactor de prepolímero, en un punto entre la entrada y la salida del reactor del prepolímero, cerca de la entrada del reactor de policondensación o en un punto entre la entrada y la salida del reactor de policondensación.

Las partículas de titanio metálico se pueden añadir a un polímero de poliéster, como PET y se pueden alimentar a una máquina de moldeo por inyección mediante cualquier método, incluyendo alimentar las partículas de titanio
40 metálico al polímero fundido en la máquina de moldeo por inyección o combinar las partículas de titanio metálico con una corriente de PET en la máquina de moldeo por inyección, bien por mezcla en el fundido o bien mediante gránulos de mezcla en seco.

De forma alternativa, las partículas de titanio metálico se pueden añadir a un reactor de esterificación, como con y a través de la corriente de alimentación de etilenglicol combinada de manera opcional con ácido fosfórico; a un reactor
45 de prepolímero, a un reactor de policondensación o a gránulos sólidos en un reactor para estar en estado sólido o en cualquier punto situado entre cualquiera de estas etapas. En cada uno de estos casos, las partículas de titanio metálico se pueden combinar con PET o con sus precursores tal cual, como un concentrado que contiene PET o bien diluidas con un vehículo o excipiente. El excipiente puede reaccionar con el PET o puede no reaccionar. Las partículas de titanio metálico, ya sean tal cual o en un concentrado o en un vehículo o excipiente, y el poliéster a
50 granel se pueden secar antes de mezclarlos entre sí. Se pueden secar en una atmósfera de aire o de cualquier otro gas inerte, como nitrógeno y, si se desea, a presión reducida (inferior a la atmosférica).

El impacto de un aditivo de recalentamiento sobre el color del polímero se puede juzgar mediante una escala o espacio de color tricromático, como la escala $L^*a^*b^*$ de la CIE (Comisión internacional de la iluminación o, en francés, de donde toma las siglas, *Commission Internationale d'Eclairage*). El valor L^* varía de 0 a 100, representa la
55 luminosidad de color y mide desde oscuro a luminoso. El valor a^* es el parámetro que indica la posición entre rojo y verde correspondiendo los valores positivos a rojo y los valores negativos al verde. El valor b^* es el parámetro que indica la posición entre amarillo y azul, correspondiendo los valores positivos al amarillo y los negativos al azul.

La teoría y la práctica de la medida del color se discuten con mayor detalle en *Principles of Color Technology*,

páginas 25 a 66, por Fred W. Billmeyer Jr, editorial John Wiley and Sons, New York (1981), que se incorpora aquí como referencia.

5 Los valores de L^* de las composiciones de poliéster medidos en las preformas de las botellas de veinte onzas de las que se habla en este documento deberían ser generalmente mayores de 60, más preferentemente de al menos 65 y más preferentemente aún de al menos 70. Especificar un valor de la luminosidad L^* concreto no implica que se use en la práctica una preforma que tenga un espesor de pared transversal determinado, sino solamente que, en el caso en que se mida L^* , la composición de poliéster que se use en la práctica, con el objetivo de probar y evaluar el valor de L^* de la composición, se moldee por inyección para obtener una preforma que tiene un espesor de pared lateral transversal de 0,154 pulgadas (0,39 cm).

10 El color de una composición de poliéster conveniente, según se mide en preformas de botellas de veinte onzas que tienen un espesor de pared transversal nominal de 0,154 pulgadas (0,39 cm), se indica generalmente mediante un valor de la coordenada a^* que varía preferentemente de aproximadamente menos 1,9 a aproximadamente más 0,5 o desde aproximadamente menos 1,5 a aproximadamente más 0,2. Con respecto al valor de la coordenada b^* , generalmente se desea obtener una preforma de botella que tiene un valor del parámetro b^* que varía de menos 3,0 o de menos 0,1 a valores positivos de menos de más 5,0 o menos de más 4,0, o menos de más 3,8 o menos de más 2,6.

15 Las medidas de los parámetros de color L^* , a^* y b^* se llevan a cabo de acuerdo con el siguiente método. El instrumento utilizado para medir el parámetro de color b^* debería tener las capacidades de un equipo HunterLab UltraScan XE, modelo U3350, utilizando la escala CIE Lab Scale (L^* , a^* , b^*), iluminante D65 (ASTM), observador de 10° y una geometría de esfera integradora. Las placas transparentes, películas, preformas y botellas se ensayan en modo de transmisión siguiendo el método ASTM D1746 "Método de ensayo estándar para la transparencia de láminas plásticas". El instrumento para medir el color se calibra mediante el método ASTM E1164 "Práctica estándar para obtener datos espectrofotométricos en la evaluación de color de objetos".

20 Más específicamente, dependiendo de que la muestra sea una preforma o una botella, se pueden usar los siguientes métodos de ensayo. Se deberían realizar medidas de color utilizando un equipo HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, Estados Unidos), que emplea una geometría óptica esférica con iluminación difusa y ángulo de visión de 8°, o un equipo equivalente al anterior con las mismas capacidades básicas. La escala de color empleada es la escala CIE $L^*a^*b^*$ con iluminante D65 y el observador de 10° especificados.

25 Las preformas que tienen un diámetro exterior medio de 2,15 cm (0,846 pulgadas) y un espesor de pared de 0,39 cm (0,154 pulgadas) se miden en el modo de transmisión normal utilizando el método ASTM D1746 "Método de ensayo estándar para la transparencia de láminas plásticas". Las preformas se colocan en el lugar adecuado en el instrumento utilizando un soporte para preformas, disponible en HunterLab y se realizan medidas por triplicado que se promedian; la muestra se gira 90° alrededor de su eje central entre cada medida.

30 Los valores de viscosidad intrínseca (It.V.) descritos a lo largo de este documento son obtenidos en unidades de dl/g calculados a partir de la viscosidad inherente (Ih.V.) medida a 25 °C en una disolución de fenol y tetracloroetano de proporciones 60/40 en peso/peso. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad de la disolución medida. Las siguientes ecuaciones describen estas medidas de la viscosidad en disolución y los cálculos posteriores para obtener Ih.V. y para obtener It.V. a partir de Ih.V.:

$$\eta_{inh} = [\ln (t_s / t_o)] / C$$

35 donde:

η_{inh} = viscosidad inherente a 25 °C a una concentración de polímero de 0,50 g/100 ml de una mezcla (en peso) de 60 % de fenol y 40 % de 1,1,2,2-tetracloroetano;

ln = logaritmo natural o neperiano;

t_s = tiempo de flujo de la muestra a través de un tubo capilar;

45 t_o = tiempo de flujo de un disolvente que se usa como blanco a través de un tubo capilar;

C = concentración del polímero en gramos por 100 ml de disolvente (0,50 %)

La viscosidad intrínseca es el valor límite a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Se define mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_r/C)$$

50

donde : η_{int} = viscosidad intrínseca ;

η_r = viscosidad relativa = t_s / t_0

η_{sp} = viscosidad específica = $\eta_r - 1$

La calibración del instrumento implica el ensayo replicado de un material de referencia estándar y luego aplicar las ecuaciones matemáticas adecuadas para obtener los valores I.V. "aceptados".

5 Factor de calibración = IV aceptada del material de referencia / Promedio de las determinaciones replicadas

IhV corregida = IhV calculada x Factor de calibración

La viscosidad intrínseca (I.V. o η_{int}) se puede estimar utilizando la ecuación de Billmeyer como sigue:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times IhV \text{ corregida}} - 1] + (0,75 \times IhV \text{ corregida})$$

10 De este modo, una característica beneficiosa proporcionada por las composiciones de poliéster que contienen partículas de nitrato de titanio es que las composiciones y las preformas obtenidas a partir de estas composiciones tienen una velocidad de recalentamiento mejorada, expresada mediante la magnitud denominada "Temperatura de mejora de recalentamiento" (RIT, por sus siglas en inglés) de la preforma de botella de veinte onzas, respecto de una muestra de control sin aditivo de recalentamiento.

15 Con el fin de determinar la velocidad de recalentamiento, o RIT, de las composiciones descritas, se utiliza aquí el siguiente ensayo. Se hacen pasar a través de la zona de hornos de una unidad de moldeo por soplado Sidel SBO2/3 preformas de veinte onzas (con un diámetro exterior de 2,15 cm (0,846 pulgadas) y con un espesor transversal de la pared lateral de 0,39 cm (0,154 pulgadas)). Los ajustes de las lámparas de la unidad de moldeo por soplado Sidel se muestran en la tabla 1. El tiempo de calentamiento de las preformas en los calentadores es de 38 segundos y la salida de potencia de los calentadores infrarrojos de cuarzo se selecciona al 64 %.

20 TABLA 1. Ajustes de las lámparas Sidel SBO2/3

Zona de calentamiento	Estado de la lámpara: Encendida = 1 Apagada = 0			
	Ajuste de potencia de la lámpara (%)	Calentador 1	Calentador 2	Calentador 3
Zona 8				
Zona 7				
Zona 6				
Zona 5	90	1	0	1
Zona 4	90	1	0	1
Zona 3	90	1	0	1
Zona 2	90	1	0	1
Zona 1	90	1	1	1

25 En el ensayo, se pasa frente a los calentadores infrarrojos de cuarzo una serie de cinco preformas de botellas de veinte onzas y se mide la temperatura de la superficie de la preforma. Todas las preformas se ensayan de manera uniforme. La temperatura de mejora de recalentamiento de la preforma (RIT) se calcula entonces comparando la diferencia de la temperatura de la superficie de la preforma de las muestras objetivo que contienen un aditivo de recalentamiento con la del mismo polímero que no tiene aditivo de recalentamiento. Cuanto mayor es el valor de RIT, mayor es la velocidad de recalentamiento de la composición.

30 De este modo, en varias realizaciones, la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas de botellas de veinte onzas de las composiciones de poliéster según la invención reivindicada que contienen partículas de nitrato de titanio puede ser de aproximadamente 0,1 °C a aproximadamente 3 °C o desde 1 °C a 14 °C.

35 En algunas realizaciones, las composiciones de poliéster que contienen partículas de titanio metálico y las preformas hechas a partir de estas composiciones pueden tener un parámetro de color b* menor de 4 o menor de 3 y, en cualquier caso, mayor de menos 3, con cargas que varían de 2 ppm a 15 ppm. De forma similar, las preformas hechas con las composiciones de poliéster de la invención pueden tener una valor de luminosidad L* de al menos 60.

De acuerdo con la invención, en varias realizaciones, se proporcionan de este modo composiciones de concentrados que comprenden partículas de titanio metálico en una cantidad de al menos 0,05 % en peso, o al menos 2 % en peso y hasta un máximo de aproximadamente 20 % en peso o hasta un máximo de 35 % en peso y un polímero termoplástico normalmente sólido a 25 °C y 1 atm como un poliéster, una poliolefina o un policarbonato, en una cantidad de al menos 65 % en peso, o al menos 80 % en peso o hasta un máximo de 99 % en peso o más; todos los porcentajes sobre la base del peso de la composición concentrada. El concentrado puede estar en forma de sólido, de fundido o de líquido. El convertidor del polímero en preformas tiene la flexibilidad de añadir partículas de titanio metálico al poliéster en masa en la etapa de moldeo por inyección de manera continua o intermitente, en forma de fundido líquido o como una mezcla sólida y de ajustar, además, la cantidad de partículas de titanio metálico contenidas en la preforma midiendo la cantidad de concentrado, para ajustarse a la aplicación o uso final del producto y a los requisitos del cliente.

El concentrado se puede producir mezclando partículas de titanio metálico con un polímero como un policarbonato, un poliéster, una poliolefina o mezclas de ellos, en un extrusor de husillo sencillo o de husillo doble y, opcionalmente, mezclando con otros aditivos de recalentamiento. Un policarbonato adecuado es el policarbonato de bisfenol A. Entre las poliolefinas adecuadas se incluyen el polipropileno y el polietileno y sus copolímeros, si bien las posibilidades no se limitan a dichos polímeros. Las temperaturas del fundido deberían ser al menos tan altas como el punto de fusión del polímero. Para un poliéster, como PET, las temperaturas del fundido están típicamente en el intervalo de 250 a 310 °C. Preferentemente, la temperatura de mezcla del fundido se mantiene tan baja como sea posible. El extruido se puede retirar de cualquier forma, como en forma de hebra o hilo y se puede recuperar de cualquier manera habitual, como cortándolo.

El concentrado se puede preparar en un poliéster similar al que se usa en el artículo final. Sin embargo, en algunos casos, puede ser ventajoso utilizar otro polímero en el concentrado, como una poliolefina. En el caso en que se mezcle con el poliéster un concentrado de poliolefina y partículas de titanio metálico, la poliolefina se puede incorporar como un aditivo nucleador para la masa de poliéster.

El concentrado se puede añadir a un poliéster a granel o en cualquier parte de las distintas etapas de fabricación del PET, en una forma tal que el concentrado sea compatible con el poliéster a granel o con sus precursores. Por ejemplo, el punto de adición o la lt.v. del concentrado se pueden escoger de tal forma que la lt.v. del poli(tereftalato de etileno) y la lt.v. del concentrado sean similares, por ejemplo +/- 0,2 lt.v., medida a 25 °C en una disolución de fenol y tetracloroetano en proporciones 60/40, respectivamente, en peso/peso. Se puede preparar un concentrado con una lt.v. que varíe de 0,3 dl/g a 1,1 dl/g para ajustarse con la lt.v. típica de un poli(tereftalato de etileno) que se esté fabricando en la etapa de policondensación. De forma alternativa, se puede hacer un concentrado con una lt.v. similar a la de los gránulos sólidos usados en la etapa de moldeo por inyección (por ejemplo, con una lt.v. que varíe de 0,6 dl/g a 1,1 dl/g).

Para aumentar las propiedades de rendimiento de la composición de poliéster, se pueden añadir otros componentes a las composiciones de polímero de la presente invención. Por ejemplo, se pueden incluir: sustancias de ayuda a la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desencajado, estabilizantes, antioxidantes, agentes que absorben la luz ultravioleta, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes de nucleación, compuestos reductores de acetaldehído, otros compuestos de ayuda para aumentar el recalentamiento, rellenos o cargas, aditivos antiabrasión y productos similares. La resina puede incluir también pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonómeros tri o tetrafuncionales, como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhidrido piromelítico, pentaeritritol y otros poliácidos o polioles formadores de poliésteres bien conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica. Cualquiera de estos compuestos se puede usar en la presente composición.

Las composiciones de poliéster de los recipientes para envasado de la presente invención se usan para hacer preformas utilizadas para preparar envases. Típicamente, la preforma se calienta por encima de la temperatura de transición vítrea de la composición polimérica, haciendo pasar la preforma a través de una serie de lámparas de calentamiento infrarrojo de cuarzo, colocando la preforma en un molde para botellas y luego soplando aire a presión a través del extremo abierto del molde.

Se pueden obtener diversos envases a partir de las composiciones de poliéster de la invención. Entre los envases se incluyen láminas, películas, botellas, bandejas, otros envases, varillas, tubos, tapas y artículos moldeados por inyección. A partir de las composiciones de poliéster de la invención se puede fabricar cualquier tipo de botella. Así, en una realización, se proporciona una botella para bebidas fabricada a partir de PET adecuada para contener agua. En otra realización, se proporciona una botella para bebidas estable al calor adecuada para contener bebidas que se introducen en caliente en la botella. Todavía en otra realización, la botella es adecuada para contener bebidas carbonatadas.

Los aditivos de recalentamiento de partículas de titanio metálico usados en la invención afectan a la velocidad de recalentamiento, al brillo y al color de las preformas. Cualquiera de estas características de rendimiento se pueden ajustar variando la cantidad de aditivo de recalentamiento usado o cambiando el tamaño de partícula o la distribución de tamaños de partículas.

Los procedimientos para preparar preformas de poliéster comprenden alimentar un poliéster a granel sólido o líquido y una composición de concentrado de poliéster sólida o fundida a una máquina para fabricar la preforma; el concentrado es como se ha descrito en otro lugar del texto. Según la invención, no solo se puede añadir el concentrado en la etapa de preparar las preformas, sino que, en otras realizaciones, se proporcionan procedimientos para la fabricación de composiciones de poliéster que comprenden añadir una composición de poliéster concentrada a una fase fundida para fabricar polímeros de poliéster vírgenes, comprendiendo el concentrado partículas de titanio metálico y al menos un 65 % en peso de polímero de poliéster. De manera alternativa, las partículas de titanio se pueden añadir a PET reciclado.

Las composiciones de poliéster de los recipientes para envasado según la invención tienen una buena velocidad de recalentamiento con propiedades de color aceptables.

Todavía en otra realización de la invención, se proporciona una botella para bebidas de poliéster fabricada a partir de una preforma, de manera que la preforma tiene una temperatura de mejora de recalentamiento (RIT por sus siglas en inglés) de 10 ° C o más con un valor L* de la preforma de 70 o más.

En cada una de las realizaciones descritas, se proporcionan también realizaciones adicionales que abarcan los procedimientos de fabricación en cada una y las preformas y los artículos, en particular las botellas, moldeadas por soplado a partir de las preformas, así como sus composiciones que contienen partículas de titanio metálico.

Las composiciones de poliéster de los recipientes para envasado de esta invención pueden ser cualquier polímero termoplástico, que contiene de manera opcional cualquier número de ingredientes en cualquier cantidad, siempre y cuando el componente de poliéster del polímero esté presente en una cantidad de al menos 30 por ciento en peso, o al menos 50 % en peso o al menos 80 % en peso o incluso 90 % en peso o más, tomando como base el peso del polímero; el esqueleto del polímero incluye típicamente unidades de repetición de tereftalato o naftalato.

Entre los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados se incluyen uno o más de los siguientes: PET, poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno) (PCT), poli(tereftalato de etileno co-1,4-ciclohexanodimetileno) (PETG), copoli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno y etileno) (PCTG) y sus mezclas o sus copolímeros. La forma de la composición de poliéster no está limitada e incluye un fundido en el proceso de fabricación o en el estado fundido tras la polimerización, como se puede encontrar en una máquina de moldeo por inyección y en forma de un líquido, gránulos, preformas y/o botellas. Los gránulos de poliéster se pueden aislar como un sólido a 25 °C y 1 atm con el fin de facilitar el transporte y el procesado. La forma de los gránulos de poliéster no está limitada y está tipificada por partículas separadas de forma regular o irregular y se pueden distinguir de una lámina, una película o una fibra.

Debería entenderse que, tal y como se emplea en este documento, el término poliéster abarca derivados de poliéster, entre los que se incluyen poliéster-ésteres, amidas de poliésteres y amidas de polieterésteres, si bien las posibilidades no se limitan a estos tipos de compuestos. Por lo tanto, por simplicidad, a través de toda esta especificación y en las reivindicaciones, los términos poliéster, poliéster-éster, poliesteramida y polieteresteramida se pueden usar de forma intercambiable y para todos ellos se usa típicamente el término poliéster, pero se entiende que cada compuesto específico de poliéster depende de los materiales de partida (que se empleen), es decir de los reactivos y/o componentes precursores del poliéster.

La ubicación de las partículas de titanio metálico dentro de las composiciones de poliéster no está limitada. Las partículas de titanio metálico se pueden disponer en cualquier parte sobre el polímero de poliéster, los gránulos, la preforma o la botella, o dentro de ellos. Preferentemente, el polímero de poliéster en forma de gránulos (*"pellets"*) forma una fase continua. Mediante la expresión "estar distribuido dentro" de la fase continua se quiere decir que las partículas de titanio metálico se encuentran al menos dentro de una parte de un corte de sección transversal del gránulo. Las partículas de titanio metálico se pueden distribuir dentro del polímero de poliéster, se pueden distribuir dentro de regiones o zonas separadas o se pueden distribuir solamente dentro de una zona del polímero. En una realización preferida, las partículas de titanio metálico se disponen al azar por toda la composición polimérica de poliéster mediante la adición de las partículas de titanio metálico a un fundido o mezclando las partículas de titanio metálico con una composición de poliéster sólida y después fundiéndola y mezclándola.

Las partículas de titanio metálico se pueden añadir en una cantidad tal que se consiga una temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de una preforma de una botella de veinte onzas de al menos 3 °C, o al menos 5 °C, o al menos 10 °C, mientras se mantienen propiedades de color aceptables.

Así, las cantidades adecuadas de partículas de titanio metálico en las composiciones de poliéster (diferentes de las composiciones de concentrados de poliéster que se han descrito en otro lugar del texto), en las preformas y en los envases, pueden variar de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 500 ppm, tomando como base el peso del polímero en las composiciones de poliéster, o como ya se ha descrito. La cantidad de partículas de titanio metálico usadas pueden depender del tipo y de la calidad de las partículas de titanio metálico, del tamaño de las partículas, de su área superficial, de la morfología de las partículas y del nivel de mejora de la velocidad de recalentamiento que se desee.

El tamaño de las partículas se puede medir con un medidor de distribuciones de tamaño de partículas del tipo de

difracción con láser o mediante métodos de microscopía electrónica de transmisión o de barrido. De manera alternativa, el tamaño de partícula se puede correlacionar con el porcentaje de partículas que atraviesan una malla. Las partículas de titanio metálico que tienen una distribución de tamaños de partículas en la cual al menos 80 %, preferentemente al menos 90 % y más preferentemente al menos 95 % de las partículas caen a través de un tamiz ASTM E11 140 son adecuadas para usarse como agentes de recalentamiento. Las partículas de titanio metálico que tienen una distribución de tamaños de partículas en la cual al menos 80 %, preferentemente al menos 90 % y más preferentemente al menos 95 % de las partículas caen a través de un tamiz ASTM E11 325 son también adecuadas para usarse como agentes de recalentamiento.

Las partículas de titanio metálico usadas en la invención no solamente aumentan la velocidad de recalentamiento de una preforma, sino que tienen solamente un mínimo impacto sobre el brillo de las preformas y botellas, sin reducir el valor de L^* por debajo de niveles aceptables. Se considera que un valor de L^* es adecuado cuando es de 60 o más cuando se mide en una preforma de una botella de veinte onzas con una temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de 10 °C.

En otras diversas realizaciones, se proporcionan composiciones de poliéster, ya sea en forma de fundido, gránulos, láminas, preformas y/o botellas, que comprenden al menos 0,5 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm de partículas de titanio metálico, que tienen un tamaño de partícula d_{50} menor de 100 μm , o menor de 50 μm , o menor de 1 μm o menos y donde las composiciones de poliéster tienen un valor de L^* en la preforma de 60 o más, o de 68 o más o incluso 70 o más cuando se miden a una RIT de 13 °C, o 10 °C o 9 °C.

Según diversas realizaciones de la invención, se pueden añadir las partículas de titanio metálico en cualquier punto durante la polimerización, lo que incluye en la zona de esterificación, en la zona de policondensación comprendidas las zonas de prepolímero y de acabado, en la zona de granulado o antes de ella y en cualquier punto entre todas estas zonas. Las partículas de titanio metálico se pueden añadir también a los gránulos en estado sólido cuando están saliendo del reactor de estado sólido. Además las partículas de titanio metálico se pueden añadir a los gránulos de PET combinadas con otras corrientes de alimentación en la máquina de moldeo por inyección o bien se pueden alimentar de manera separada a la máquina de moldeo por inyección. Para clarificación, las partículas de titanio metálico se pueden añadir en fase de fundido o a una máquina de moldeo por inyección sin solidificar y aislar la composición de poliéster en gránulos. Así, las partículas de titanio metálico se pueden añadir también en un procedimiento de fundido para moldeo en cualquier punto del procedimiento para hacer las preformas. En cada caso en un punto de adición, las partículas de titanio metálico se pueden añadir como un polvo, tal cual, o en un líquido, o en un concentrado de polímero y se pueden añadir a PET virgen o reciclado, o se pueden añadir a un concentrado de polímero usando PET virgen o reciclado como el vehículo de polímero PET.

En este documento se describen también procedimientos de fabricación de composiciones de poliéster que contienen partículas de titanio metálico, como polímeros de poli(tereftalato o naftalato de alquileno) obtenidos mediante transesterificación de un tereftalato de dialquilo o de un naftalato de dialquilo o mediante esterificación directa de ácido tereftálico o ácido naftalendicarboxílico.

De este modo, se proporcionan procedimientos para obtener composiciones de polímeros de poli(tereftalato o naftalato de alquileno) mediante transesterificación de un tereftalato o naftalato de un dialquilo o esterificando directamente ácido tereftálico o ácido naftalendicarboxílico con un diol, añadiendo partículas de titanio metálico a la fase del fundido para la producción de un poli(tereftalato o naftalato de alquileno), después de la zona de prepolímero, o a poli(tereftalato o naftalato de alquileno) sólidos, o a una máquina de moldeo por inyección para la fabricación de preformas de botellas.

A continuación se explica con más detalle cada una de estas realizaciones de procedimientos, junto con una descripción de los polímeros de poliéster.

El polímero de poliéster puede ser PET, PEN o copolímeros o mezclas de ellos. Un polímero de poliéster preferido es el poli(tereftalato de etileno). Según se usa en este documento, un polímero de poli(tereftalato de alquileno) o un polímero de poli(naftalato de alquileno) es un polímero que tiene unidades de poli(tereftalato de alquileno) o unidades de poli(naftalato de alquileno), respectivamente, en una cantidad de al menos 60 % en moles, sobre la base de los moles totales de unidades en el polímero. Así, el polímero puede contener unidades tereftalato o naftalato en una cantidad de al menos 85 % en moles, o de al menos 90 % en moles, o de al menos 92 % en moles, o de al menos 96 % en moles, según se mide mediante el % en moles de ingredientes añadidos a la mezcla de reacción. Así, un polímero de poli(tereftalato de etileno) puede comprender un copoliéster de unidades de tereftalato de etileno y de otras unidades, derivadas de un alquilenglicol o arilglicol con un ácido dicarboxílico alifático o arílico.

Si bien en ciertos casos se hace referencia a poli(tereftalato de etileno), debe entenderse que el polímero puede ser también un poli(naftalato de alquileno).

El poli(tereftalato de etileno) se puede fabricar mediante la reacción de un componente diácido o diéster que comprende al menos 60 % en moles de ácido tereftálico o de un tereftalato de dialquilo (con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono), o al menos 70 % en moles, o al menos 85 % en moles, o al menos 90 % en moles y para muchas aplicaciones al menos 95 % en moles, y un componente diol que comprende al menos 60 %

en moles de etilenglicol, o al menos 70 % en moles, o al menos 85 % en moles, o al menos 90 % en moles y, para muchas aplicaciones, al menos 95 %. Se prefiere que el componente de diácido sea el ácido tereftálico y que el componente de diol sea etilenglicol. El porcentaje de moles para todos los componentes diácido asciende a 100 % moles y el porcentaje molar para todos los componentes de tipo diol suma 100 % en moles.

- 5 Las composiciones en gránulos de poliéster pueden incluir adiciones de poli(tereftalato de alquileo), PEN, o mezclas con ellos, junto con otros polímeros termoplásticos, como policarbonatos y poliamidas. En muchos casos se prefiere que la composición de poliéster comprenda una mayoría de polímeros de poli(tereftalato de alquileo) o polímeros PEN, o bien en una cantidad de al menos 80 % en peso o al menos 95 % en peso, sobre la base del peso de los polímeros (excluyendo cargas o rellenos, partículas o compuestos inorgánicos, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). Además de las unidades derivadas del ácido tereftálico, el componente ácido del presente poliéster se puede modificar con o sustituir por unidades derivadas de uno o más ácidos dicarboxílicos distintos, como ácidos dicarboxílicos que tienen preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de unidades de ácidos dicarboxílicos útiles para el componente ácido son unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico o similares, siendo preferibles los ácidos isoftálico, naftalen-2,6-dicarboxílico y ciclohexanodicarboxílico.

20 Debería entenderse que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos se incluye en el término "ácido dicarboxílico".

Además de unidades derivadas del etilenglicol, el componente de diol del presente poliéster se puede modificar con o reemplazar por unidades de otros dioles entre los que se incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y dioles alifáticos que tienen preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono. Entre los ejemplos de tales dioles se incluyen: dietilenglicol (DEG), trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 3-metil-pentanodiol-(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-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

30 Las composiciones de poliéster de la invención se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización tradicionales, bien conocidos en la técnica, que son suficientes para efectuar la esterificación y la policondensación. Los procedimientos de fabricación en fase fundida de poliésteres incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con un diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación en la zona de esterificación, seguida de la policondensación en las zonas de prepolímero y de acabado, en presencia de un catalizador de policondensación; o bien un intercambio de ésteres normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación, en la zona de esterificación, seguida de prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación y en cada caso se puede pasar a una fase de estado sólido, de acuerdo con los métodos conocidos. Tras la policondensación en estado de fase fundida y/o en estado sólido las composiciones de polímero de poliéster tienen típicamente una viscosidad intrínseca (lt.V.) que varía de 0,55 dl/g a aproximadamente 0,70 dl/g como precursor de gránulos y una lt.V. que varía de aproximadamente 0,70 dl/g a aproximadamente 1,1 dl/g para gránulos de estado sólido.

40 Como ejemplo con detalles adicionales, se pueden alimentar una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados suyos que pueden formar ésteres, y uno o más dioles a un reactor de esterificación que funciona a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 300 °C, típicamente entre 240 °C y 290 °C, y a una presión de aproximadamente 1 psig (6,9 KPa) hasta aproximadamente 70 psig (482,6 KPa). El tiempo de residencia de los reactivos varía típicamente entre 45 aproximadamente una hora y cinco horas. Normalmente, el ácido dicarboxílico se esterifica directamente con diol(es) a temperaturas elevadas de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 270 °C. La reacción de esterificación se continúa hasta que se alcanza un grado de esterificación de al menos 60 %, pero más generalmente hasta que se alcanza un grado de esterificación de al menos 85 %, para obtener el monómero deseado. Típicamente, la reacción de obtención del monómero por esterificación no es catalizada en el procedimiento de esterificación directo y si lo es (catalizada) en los procedimientos de transesterificación. Opcionalmente se pueden añadir catalizadores de policondensación en la zona de esterificación junto con catalizadores de esterificación/transesterificación.

55 Entre los catalizadores de esterificación y transesterificación típicos que se pueden usar se incluyen: alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño, usados por separado o juntos, opcionalmente con acetatos o benzoatos de zinc, magnesio o manganeso y/o otros materiales catalizadores que son bien conocidos por las personas que dominan la técnica. También pueden estar presentes en la zona de esterificación compuestos que contienen fósforo y compuestos de cobalto. Los productos formados resultantes en la zona de esterificación incluyen el monómero bis(2-hidroxietiltereftalato) (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG y agua como subproducto de condensación, junto con otras impurezas a nivel de trazas formadas por la reacción del catalizador y de otros compuestos, como colorantes y compuestos que contienen fósforo. Las cantidades relativas de BHET y de las especies oligoméricas variarán dependiendo de si el procedimiento es un procedimiento de esterificación directo, en cuyo caso las especies oligoméricas son significativas e incluyen están presentes como las especies principales, o de si es un procedimiento

de transesterificación, en cuyo caso la cantidad relativa de BHET es mayor que la de las especies oligoméricas. El agua se elimina a medida que el proceso de la reacción de esterificación progresa y el etilenglicol se retira para proporcionar condiciones favorables de equilibrio. Típicamente, la zona de esterificación produce el monómero y la mezcla de oligómeros (si existen) de manera continua en una serie de uno o más reactores. De forma alternativa, el monómero y la mezcla de oligómeros se pueden producir en un o más reactores por lotes.

Debe entenderse, sin embargo, que en el proceso para obtener PEN la mezcla de reacción contendrá especies monoméricas como el naftalato de bis(2-hidroxietilo) y sus oligómeros correspondientes. Una vez que se ha producido el monómero éster hasta el grado de esterificación deseado, se transporta desde los reactores de esterificación de la zona de esterificación a la zona de policondensación que comprende una zona de prepolímero y una zona de acabado.

Las reacciones de policondensación se inician y se continúan en fase fundida en una zona de prepolimerización y se acaban en fase fundida en una zona de acabado, después de la cual el fundido se puede solidificar para obtener sólidos precursores en forma de lascas, gránulos o cualquier otra. Por conveniencia, nos referimos en el texto a los sólidos como gránulos ("*pellets*"), pero debe entenderse que un gránulo puede tener cualquier forma, estructura o consistencia. Si se desea, la reacción de policondensación puede continuarse pasando a estado sólido los gránulos precursores en una zona de paso a estado sólido.

Aunque se hace referencia a una zona de prepolímero y a una zona de acabado, debe entenderse que cada zona puede comprender una serie de uno o más reactores diferentes que pueden funcionar en distintas condiciones, o bien que las zonas se pueden combinar en un único reactor utilizando una o más subetapas que funcionan en distintas condiciones en un único reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede involucrar el uso de uno o más reactores que funciona en continuo, uno o más reactores por lotes o incluso uno o más pasos o subetapas que se llevan a cabo en un único reactor. En algunos diseños de reactores, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en términos de tiempo de reacción, mientras que la zona de acabado representa la segunda mitad de la policondensación. Si bien otros diseños de reactor pueden ajustar el tiempo de residencia en una proporción de aproximadamente 2:1 entre el de la zona de prepolimerización y la zona de acabado, una diferencia entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado común a todos los diseños es que la última opera a una mayor temperatura, menor presión y una tasa de renovación superficial más alta comparadas con las condiciones de la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprende un reactor o una serie de más de un reactor y los reactores de prepolimerización y de acabado forman parte de una secuencia de reactores como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como "bajo polimerizador", los monómeros de bajo peso molecular y cantidades poco importantes de oligómeros se polimerizan mediante policondensación para formar el poliéster poli(tereftalato de etileno) (o el poliéster PEN) en presencia de un catalizador. Si el catalizador no se añade en la etapa de esterificación del monómero, el catalizador se añade en esta etapa para catalizar la reacción entre los monómeros y los oligómeros de bajo peso molecular para formar el prepolímero y separa el diol como un subproducto. Si se ha añadido un catalizador de policondensación en la zona de esterificación, típicamente se mezcla con el diol y se alimenta en el reactor de esterificación como corriente de alimentación del diol. También se pueden añadir en la zona de polimerización otros compuestos tales como compuestos que contienen fósforo, compuestos de cobalto y colorantes. Sin embargo, estos compuestos se pueden añadir en la zona de acabado en vez de en la zona de prepolimerización o además de en ella.

En un procedimiento típico a base de DMT, las personas expertas en la técnica se darán cuenta de que se pueden variar, respecto del procedimiento de esterificación directa típico, los materiales catalizadores empleados, los puntos de adición del material catalizador y otros ingredientes.

Entre los catalizadores de policondensación típicos se incluyen compuestos de antimonio, titanio, germanio, zinc y estaño, en cantidades que varían de 0,1 ppm a 1000 ppm, tomando como base el peso de polímero de poliéster resultante. Un catalizador de polimerización común añadido a la zona de prepolimerización es un catalizador de polimerización a base de antimonio. Entre los catalizadores a base de antimonio adecuados se incluyen compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) reconocidos en la técnica y, en particular, compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) solubles en dioles, siendo los más comúnmente usados los compuestos de antimonio (III). Otros compuestos adecuados son los compuestos de antimonio que reaccionan con dioles, aunque no sean necesariamente solubles en ellos; un ejemplo de tales compuestos es el óxido de antimonio (III). Ejemplos concretos de catalizadores de antimonio adecuados son óxido de antimonio (III) y acetato de antimonio (III), glicolatos de antimonio (III), etilenglicóxido de antimonio (III) y sus mezclas, siendo el preferido el óxido de antimonio (III). La cantidad preferida de catalizador de antimonio añadido es la que es eficaz para proporcionar un nivel de entre aproximadamente 75 pppm y aproximadamente 400 ppm de antimonio en peso, respecto del peso del poliéster resultante.

Generalmente, esta etapa de policondensación del prepolímero emplea una serie de dos o más reactores y se realiza a una temperatura de entre aproximadamente 250 °C y 305 °C, durante un tiempo entre aproximadamente una hora y cuatro horas. Durante esta etapa, la lt.v. de los monómeros y oligómeros aumenta típicamente hasta un

máximo de aproximadamente no más de 0,35 dl/g. El subproducto diólico se retira del fundido del prepolímero utilizando un vacío aplicado que varía de 1999,23 Pa (15 torr) a 9352, 54 Pa (70 torr) para conducir el avance de la reacción hasta terminarla. En este sentido, típicamente se agita el fundido del polímero para favorecer la liberación del diol del fundido del polímero y para ayudar al altamente viscoso fundido del polímero a moverse a través de los reactores de polimerización.

A medida que el polímero fundido se alimenta a reactores sucesivos, el peso molecular y, en consecuencia, la viscosidad intrínseca del fundido del polímero, aumentan. Generalmente, se aumenta la temperatura de cada reactor y se disminuye la presión con el fin de permitir que aumente el grado de polimerización en cada reactor sucesivo. Sin embargo, para facilitar la eliminación de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos y otros productos de reacción, se hacen funcionar los reactores típicamente bajo vacío o se purgan con un gas inerte. Gas inerte es cualquier gas que no produce reacciones o características de los productos indeseadas en las condiciones de la reacción. Entre los gases adecuados se incluyen: dióxido de carbono, argón, helio y nitrógeno, si bien las posibilidades no se limitan a ellos.

Una vez que se obtiene típicamente una lt.v. no mayor de 0,35 dl/g, el prepolímero se alimenta desde la zona de prepolímero a una zona de acabado en la cual se continúa la segunda mitad de la policondensación en uno o más reactores de acabado nivelados a temperaturas más altas que las presentes en la zona de prepolimerización, en un valor en el intervalo de 280 °C a 305 °C, hasta que la lt.v. del fundido aumenta desde valores de la lt.v. del fundido en la zona de prepolimerización (típicamente 0,30 dl/g, pero normalmente no más de 0,35 dl/g) hasta valores de lt.v. en el intervalo de aproximadamente 0,50 dl/g hasta aproximadamente 0,70 dl/g. El reactor final, conocido generalmente en la industria como "polimerizador alto", "acabador" o "policondensador", se hace funcionar a una presión más baja que la usada en la zona de prepolimerización, típicamente dentro de un intervalo comprendido entre aproximadamente 106 Pa (0,8 torr) y 533 Pa (4,0 torr). Aunque típicamente la zona de acabado involucra la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que el tamaño de las moléculas y, por tanto, su viscosidad, difieran, significa que las condiciones de reacción son también diferentes. Sin embargo, al igual que el reactor del prepolímero, cada uno de los reactores de acabado están conectados a un reactor flash y típicamente, cada uno se agita, para facilitar la eliminación del etilenglicol.

El tiempo de residencia en los reactores de policondensación y la velocidad de alimentación del etilenglicol y del ácido tereftálico en la zona de esterificación en un proceso continuo están determinados y basados en parte en el peso molecular objetivo del poliéster de poli(tereftalato de etileno). Debido a que el peso molecular se puede determinar fácilmente a partir de la viscosidad intrínseca del polímero fundido, generalmente se usa la viscosidad intrínseca del fundido de polímero para determinar las condiciones de polimerización, como son la temperatura, la presión, la velocidad de alimentación de las corrientes de reactivos y el tiempo de residencia dentro de los reactores de policondensación.

Una vez que se obtiene la lt.v. deseada en el finalizador, el fundido se alimenta a una zona de granulado en la que se filtra y se extrude para darle la forma deseada. Los polímeros de poliéster de la presente invención se filtran para eliminar materia particulada de un tamaño determinado y luego se extruden en fase de fundido para formar láminas, filamentos o gránulos de polímero. Aunque esta zona se denomina "zona de granulado" debe entenderse que esta zona no está limitada a solidificar el fundido en forma de gránulos, sino que se incluye la solidificación para dar cualquier forma que se desee. Preferentemente, el fundido de polímero se extrude inmediatamente después de la policondensación. Después de la extrusión, los polímeros se enfrían para favorecer la solidificación, rociándolos con agua o bien haciéndolos pasar, sumergidos, en un baño de agua. Los polímeros de condensación solidificados se cortan en cualquier forma deseada, incluyendo gránulos.

Como es bien conocido por las personas diestras en la técnica, los gránulos formados a partir de los polímeros de condensación, en algunas circunstancias, se pueden someter a tratamiento en una zona de estado sólido en la que los sólidos primero se cristalizan y luego se someten a una polimerización en estado sólido (SSP, por sus siglas en inglés) para aumentar aún más la lt.v. de los sólidos de la composición de poliéster desde los valores de lt.v. cuando se sale de la fase de fundido hasta los valores deseados de lt.v. útiles para uso final pretendido. Típicamente, la lt.v. de los sólidos de poliéster en el tratamiento de estado sólido varía desde 0,70 dl/g hasta 1,15 dl/g. En un proceso típico de SSP, los gránulos cristalizados se someten a un flujo contracorriente de nitrógeno gaseoso calentado a temperaturas de 180 °C a 220 °C, durante el período de tiempo que sea necesario para aumentar la lt.v. hasta los valores objetivo.

Después de ello, los sólidos de polímero de poliéster, ya hayan sido tratados en estado sólido o no, se vuelven a fundir y a extrudir de nuevo para formar piezas como envases (por ejemplo, botellas para bebidas), filamentos, películas u otras aplicaciones. En esta etapa, típicamente, se alimentan los gránulos en una máquina de moldeo por inyección adecuada para obtener preformas que luego se ensanchan en botellas mediante moldeo por soplado.

Como se ha señalado, las partículas de titanio se pueden añadir en cualquier punto de tratamiento de la fase fundida o después, como en la zona de esterificación, en la zona de prepolimerización, en la zona de acabado o en la zona de granulado, o en cualquier punto situado entre estas zonas, como en contadores, tuberías y mezcladores. Las partículas de titanio metálico se pueden añadir también a los gránulos en la zona de estado sólido dentro de dicha zona o bien a medida que los gránulos salen del reactor de estado sólido. Además, las partículas de titanio metálico se pueden añadir a los gránulos en combinación con otras corrientes de alimentación a la máquina de moldeo por

inyección o bien se pueden alimentar de manera independiente a la máquina de moldeo por inyección.

Si las partículas de titanio metálico se añaden a la fase del fundido, es conveniente utilizar partículas que tengan un tamaño de partícula d_{50} lo suficientemente pequeño como para que pasen a través de los filtros en la fase del fundido y, en especial, en la zona de granulado. De esta manera, las partículas no atascarán los filtros, como se detectaría mediante un aumento en la presión de las bombas necesaria para conducir el fundido a través de los filtros. Sin embargo, si se desea, las partículas de titanio metálico se pueden añadir después del filtro de la zona de granulado y antes del extrusor o en él.

De este modo, se pueden añadir partículas de titanio metálico con un amplio intervalo de tamaños de partícula d_{50} , ya sea junto con un compuesto que contienen fósforo en la zona de esterificación, en la zona de prepolímero o en cualquier punto entre dichas zonas, o después de la adición de un compuesto de fósforo a la zona de esterificación antes de completar la reacción de esterificación en el grado deseado, o después de la adición del compuesto de fósforo en cualquier zona y a una mezcla de reacción que contiene un compuesto de fósforo activo. No están limitados el punto en el cual se añaden las partículas de titanio metálico ni la presencia o ausencia de tales otros compuestos activos en el fundido, puesto que las partículas de titanio metálico funcionan para aumentar la velocidad de recalentamiento. La función de las partículas de titanio metálico como aditivo que mejora el recalentamiento permite una amplia ventana de posibilidades de operación y la flexibilidad de añadir las partículas de titanio metálico en cualquier punto que resulte conveniente, incluso en presencia de compuestos activos que contienen fósforo en la fase del fundido.

Así, las partículas de titanio metálico se pueden añadir junto con los compuestos de fósforo bien como una mezcla en una corriente de alimentación en las zonas de esterificación o de prepolímero o bien como corrientes de alimentación separadas pero añadidas a la mezcla de reacción dentro de la zona, simultáneamente. De forma alternativa, las partículas de titanio metálico se pueden añadir a una mezcla de reacción dentro de la zona de esterificación después de que se haya añadido un compuesto de fósforo a la misma zona y antes de que haya finalizado la reacción de esterificación.

Entre los compuestos que contienen fósforo típicos añadidos en la fase del fundido se incluyen compuestos que contienen fósforo ácidos conocidos en la técnica. Entre los ejemplos adecuados de tales aditivos se incluyen: ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos y cada uno de sus derivados, incluyendo ésteres de fosfato ácidos, como mono y di-ésteres de fosfato y ésteres de fosfato no ácidos, como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributioxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, fosfonato de dimetilmetilo, metilendifosfonato de tetraisopropilo, mezclas de mono, di y triésteres del ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol y 2-etilhexanol o mezclas de cada uno de ellos, entre otros.

Además de añadir partículas de titanio metálico al polímero virgen, ya sea para preparar un concentrado o añadidas tal cual a una fase de fundido después de los reactores de prepolimerización o en la zona de moldeo por inyección, las partículas de titanio metálico se pueden también añadir a polímeros reciclados después de su uso por el consumidor (polímeros PCR, como se abrevian). Se añade PCR que contiene partículas de titanio metálico a polímeros a granel vírgenes mediante mezclas sólido/sólido o bien alimentando ambos sólidos a un extrusor. De forma alternativa, los polímeros PCR que contienen partículas de titanio metálico se añaden ventajosamente a la fase del fundido para producir polímero virgen, entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado. La It.V. de la fase fundida virgen después de la zona de prepolimerización es suficientemente alta en ese punto como para permitir que se mezcle bien el PCR fundido con el fundido virgen. De forma alternativa, se puede añadir el PCR al finalizador. En cualquier caso, el PCR añadido a la fase fundida virgen puede contener las partículas de titanio metálico. Las partículas de titanio metálico se pueden combinar con PCR mediante cualquiera de los métodos indicados previamente o se pueden alimentar de forma separada y mezclarse con el fundido en un reactor calentado, y después añadir el fundido de PCR que contiene las partículas de titanio metálico a la fase del fundido virgen en esos puntos de adición.

Se pueden añadir otros componentes a las composiciones de recipientes para envasado de la presente invención para aumentar las propiedades del rendimiento de los polímeros de poliéster. Por ejemplo, se pueden incluir: sustancias de ayuda a la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desencajado, antioxidantes, agentes que absorben la luz ultravioleta, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes de nucleación, compuestos que reducen el acetaldehído, otros compuestos de ayuda para aumentar la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas adhesivas como talco y cargas y rellenos y similares. El polímero puede contener también cantidades pequeñas de agentes de ramificación como comonomeros tri o tetrafuncionales, anhídrido trimelítico, trimetilopropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol y otros poliácidos y dioles que forman poliésteres conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no necesitan una descripción detenida. Cualquiera de estos compuestos se puede usar en la presente composición. Es preferible que la presente composición comprenda esencialmente una mezcla de polímero termoplástico y partículas de titanio metálico, estando presente solo una cantidad modificadora de otros ingredientes.

Ejemplos de otros aditivos que aumentan la velocidad de recalentamiento que se pueden usar en combinación con

las partículas de titanio metálico son: negro de carbono, antimonio metálico, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro y similares, así como colorantes que absorben en el infrarrojo cercano, incluyendo los descritos en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.197.851, que se incorpora aquí como referencia, si bien las posibilidades no se limitan a éstos.

5 Opcionalmente, las composiciones de recipientes para envasado de la presente invención pueden contener adicionalmente uno o más compuestos que absorben la luz UV. Un ejemplo incluye compuestos que absorben la luz UV que están unidos de forma covalente a la molécula de poliéster, bien como un comonomero, como un grupo lateral o como un grupo terminal. Los compuestos que absorben radiación UV adecuados son aquéllos que son estables térmicamente a las temperaturas de procesado del poliéster, que absorben en el intervalo de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm y que no se pueden extraer del polímero. Los compuestos que absorben radiación UV proporcionan preferentemente menos de aproximadamente 20 %, más preferentemente menos de aproximadamente 10 % de transmitancia de luz UV que tiene una longitud de onda de 370 nm a través de la pared de una botella de 305 µm de espesor. Compuestos que absorben la radiación UV químicamente adecuados reactivos son, por ejemplo, compuestos metínicos sustituidos.

15 Se describen con más detalle compuestos adecuados, sus métodos de obtención y su incorporación en poliésteres en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.617.374, el cual se incorpora como referencia a este texto. El compuesto o compuestos que absorben la radiación UV pueden estar presentes en cantidades entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 5000 ppm en peso, preferentemente entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 1500 ppm y más preferentemente entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 500 ppm en peso. También se pueden usar dímeros de los compuestos que absorben la radiación UV. Además, debido a que los compuestos que absorben la radiación UV reaccionan con el esqueleto del polímero o son copolimerizados en él, los polímeros resultantes presentan una capacidad de procesado mejorada, incluyendo una pérdida menor del compuesto que absorbe la radiación UV debida a contaminación superficial y/o volatilización y similares.

25 Las composiciones de poliéster de los recipientes para envasado de la presente invención son adecuadas para formar diversos artículos con forma determinada, como películas, láminas, tubos, preformas, artículos moldeados, recipientes y similares. Los procesos adecuados para formar los artículos son conocidos e incluyen: extrusión, moldeo por soplado, moldeo en fundido, moldeo por inyección, moldeo por soplado y expansión, termoformado y similares.

30 Los poliésteres de los envases de la presente invención pueden también, opcionalmente, contener estabilizantes del color, como ciertos compuestos de cobalto. Estos compuestos de cobalto se pueden añadir como acetatos de cobalto o como alcoholatos de cobalto (sales de cobalto de alcoholes superiores). Se pueden añadir en forma de disoluciones en etilenglicol. Las resinas de poliéster que contienen cantidades grandes de los aditivos de cobalto se pueden preparar como una mezcla madre para su adición al extrusor. La adición de los aditivos de cobalto como viradores de color es un procedimiento utilizado para minimizar o eliminar el color amarillo, b*, de la resina. También se pueden usar otros compuestos de cobalto como aluminato de cobalto, benzoato de cobalto, cloruro de cobalto y similares como estabilizantes de color. También es posible añadir ciertos inhibidores de dietilenglicol (DEG) para disminuir o evitar la formación de DEG en el producto de la resina final. Preferentemente, un tipo específico de inhibidor DEG comprendería una composición que contiene acetato de sodio para disminuir la formación de DEG durante la esterificación y la policondensación del diol aplicable con el ácido dicarboxílico o del ácido carboxílico sustituido con grupos hidroxialquilo o hidroxialcoxi. También es posible añadir inhibidores de fisuración por tensiones internas para mejorar la resistencia a la fisuración por esfuerzos latentes de las botellas o láminas fabricadas con esta resina.

45 En lo que respecta al tipo de poliéster que se puede utilizar, se puede emplear cualquier poliéster, copoliéster, etc de alta transparencia y tono natural, en forma de resina, polvo, lámina, etc, del cual se desee mejorar el tiempo de recalentamiento. Así, de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar poliésteres fabricados a partir de la ruta del tereftalato de dimetilo o del ácido tereftálico o de varios homólogos suyos, bien conocidos por las personas expertas en la técnica, junto con catalizadores tradicionales en cantidades tradicionales y utilizando procedimientos clásicos. Además, el tipo de poliéster se puede fabricar según polimerización en fundido, polimerización en estado sólido y similares. Además, la presente invención se puede utilizar para producir revestimientos en polvo de alta transparencia y baja turbidez. Se describe en este documento más adelante un ejemplo de un tipo preferido de resina de poliéster de alta transparencia en el que la resina de poliéster se produce utilizando cantidades específicas de catalizadores de antimonio, cantidades bajas de fósforo y un agente virador al azul que puede ser un compuesto de cobalto.

55 Como se especifica previamente, el poliéster se produce de manera clásica a partir de la reacción de un ácido dicarboxílico que tiene de 2 a 40 átomos de carbono con alcoholes polihídricos tales como glicoles o dioles que tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos pueden estar constituidos por un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo, o un grupo arilo con un sustituyente alquílico que tiene de 8 a 16 átomos de carbono. También se pueden utilizar un alquildióéster que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o un arildióéster con un grupo alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de carbono como sustituyente. 60 Convenientemente, los dioles pueden tener de 2 a 8 átomos de carbono y preferentemente se emplea etilenglicol. Además, también se pueden usar éteres de glicol que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Generalmente, la

mayoría de los poliésteres producidos comúnmente se obtienen a partir de tereftalato de dimetilo o de ácido tereftálico con etilenglicol. Cuando se obtienen revestimientos de resina en polvo, se usa a menudo neopentilglicol en cantidades sustanciales.

5 Entre las áreas específicas de uso del poliéster se incluyen situaciones en la cuales existen preformas que luego se calientan para formar un producto final, por ejemplo como en el uso de preformas que se moldean por soplado para formar botellas, por ejemplo botellas para bebidas o similares. Otros usos son en bandejas preformadas, vasos preformados y similares, que se calientan y estiran para formar el producto final. Todavía otro uso más se refiere a hilo de poliéster que se hace pasar a través de varias toberas de hilar que tienen alrededor anillos de bloqueo de infrarrojos. Adicionalmente, la presente invención es aplicable a revestimientos en polvo muy transparentes y de baja turbidez en los que se desea una película transparente o similar.

10 La invención se puede ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas.

EJEMPLOS

15 Las partículas metálicas de titanio (Ti) usadas en los ejemplos se obtuvieron del proveedor Argonide Nanomaterials Technologies. Las partículas tenían un tamaño de partículas d_{50} de aproximadamente 50 nm con una distribución de tamaños de partículas relativamente estrecha.

20 El polímero usado en los ejemplos fue PET Vordian™ CM01 Polymer de calidad comercial, que es un copolímero de PET que no contiene ningún aditivo de recalentamiento. Las partículas metálicas de titanio se añadieron al CM01 virgen mediante mezcla en fundido. Primero se preparó un concentrado que contenía 416 ppm de partículas de titanio metálico utilizando un extrusor de un único husillo de una pulgada con una cabeza mezcladora de tipo Saxton y piña. El extrusor tenía también la posibilidad de producir gránulos. Luego, el concentrado se cristalizó utilizando un cristizador de tambor giratorio a 170 °C durante una hora. A continuación se mezcló el concentrado con polímero virgen CM01 de forma que la concentración final de metal titanio en el CM01 variase de 2 ppm a 15,4 ppm. Durante el proceso de mezcla, se utilizó polímero virgen CM01 para purgar el tambor del extrusor, varias veces, a fin de asegurarse de que no se producía contaminación cruzada entre los diferentes lotes producidos. Finalmente, los polímeros obtenidos con diferentes niveles de partículas de metal titanio se moldearon por inyección en forma de preformas de botellas de veinte onzas utilizando una máquina de moldeo por inyección BOY (22D) que funcionaba en condiciones de moldeo estándar.

30 En los ejemplos, el recalentamiento de una composición dada de poliéster se midió mediante la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT, por sus siglas en inglés) de la preforma de la botella de veinte onzas. Con el fin de determinar la RIT de cada composición, todas las preformas se hicieron pasar a través de la batería de hornos de una unidad de moldeo por soplado Sidel SBO2/3 de manera similar, uniforme. Los ajustes de las lámparas de la máquina de moldeo por soplado Sidel se muestran en la tabla 1. El tiempo de recalentamiento fue de 38 segundos y la salida de potencia de los calentadores infrarrojos de cuarzo se fijó en 64 %. Se pasó una serie de cinco preformas frente a los calentadores infrarrojos de cuarzo y se midió la temperatura de la superficie de las preformas. Como se ha mencionado previamente, en los ejemplos, la velocidad de recalentamiento de una composición dada se midió mediante la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de la preforma. La temperatura de mejora de recalentamiento se calculó comparando la diferencia entre la temperatura superficial de las preforma de las muestras objetivo con las muestras de CM01 virgen. Cuanto mayor es el valor de RIT, mayor es la velocidad de recalentamiento de la composición.

40 La concentración de partículas metálicas de titanio en el CM01 se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES por sus siglas en inglés) utilizando un equipo Perkin-Elmer Optima 2000. Para las medidas del tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés). Utilizando un equipo Perkin Elmer Pyris 1 con helio como gas de purga se llevó a cabo un experimento de cinética de cristalización isoterma. El calorímetro se calibra empleando estándares de indio y estaño. Una muestra de 10 mg se calienta a 500 °C/min desde temperatura ambiente hasta 290 °C y se mantiene a esa temperatura durante 2 minutos. La muestra se enfría entonces bajo control a 500 °C/min hasta la temperatura de ensayo. El proceso de cristalización exotérmica se sigue en función del tiempo y se identifica el tiempo de la actividad exotérmica pico como tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$). Se usa la misma muestra para obtener los tiempos medios para todas las temperaturas que se deseen, en orden decreciente, en intervalos de 10 °C, entre 200 °C y 140 °C.

55 Las medidas de color se llevaron a cabo con un equipo HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA, Estados Unidos), que emplea geometría óptica de esfera con iluminación difusa y ángulo de visión de 8°. La escala de color empleada fue la escala CIE LAB con iluminante D65 y observador especificado de 10°. Se midieron preformas con un diámetro exterior medio de 2,15 cm (0,846 pulgadas) y un espesor de pared de 0,39 cm (0,154 pulgadas) en el modo de transmisión normal, utilizando el método ASTM D1746 "Método de ensayo estándar para la transparencia de láminas plásticas". Las preformas se colocaron en el lugar adecuado en el instrumento utilizando un soporte para preformas, disponible en HunterLab y se realizaron medidas por triplicado que se promediaron; la muestra se giraba 90° alrededor de su eje central entre cada medida.

El color en transmisión a cualquier espesor se puede recalculer mediante la expresión siguiente:

$$T_h = T_0 \cdot 10^{-\beta h}$$

$$\beta = \log_{10} (T_0/T_d) / d$$

en la cual:

5 T_h = transmitancia con el espesor objetivo

T_0 = transmitancia sin absorción

β = coeficiente de absorción

T_d = transmitancia medida para la muestra

h = espesor del objetivo

10 d = espesor de la muestra

La tabla 2 y la figura 1 muestran la correlación entre la concentración de partículas de titanio metálico y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT); a partir de ambas se puede ver que, para conseguir una RIT de 14,8 °C, se necesita una concentración de 15,4 ppm de titanio.

15 TABLA 2. Impacto de las partículas metálicas de titanio sobre el color y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas de botellas de veinte onzas.

Muestra número	Sistema	Ti d ₅₀ (µm)	Concentración de Ti medida (ppm)	RIT de la preforma (°C)	L*	a*	b*
1	CM01	NA	0	0,0	83,3	-0,5	2,5
2	Ti + CM01	0,05	2	2,8	79,7	-0,4	2,3
3	Ti + CM01	0,05	4,2	5,7	77,6	-0,3	2,4
4	Ti + CM01	0,05	15,4	14,8	62,5	0,1	2,6

La figura 1 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de las preformas de botellas de veinte onzas.

20 En las figuras 2 a 4 se muestran las correlaciones entre la concentración de partículas metálicas de titanio y las propiedades de color de las preformas; en cada una de ellas puede verse que las partículas metálicas de titanio conducen a valores de L*, a* y B* satisfactorios en las preformas.

La figura 2 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el valor de L* de preformas de botellas de veinte onzas.

25 La figura 3 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el valor de a* de preformas de botellas de veinte onzas.

La figura 4 representa la correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el valor de b* de preformas de botellas de veinte onzas.

30 El impacto de las partículas metálicas de titanio sobre la ItV de las preformas se muestra también en la tabla 3; en ella se puede ver que no se produce un cambio significativo en la ItV de las preformas debido a la adición de partículas metálicas de titanio.

TABLA 3. Impacto de las partículas metálicas de titanio sobre la ItV de preformas de botellas de veinte onzas.

Muestra número	Sistema	Concentración de Ti medida (ppm)	ItV de la preforma
5	CM01	0	0,767
6	Ti + CM01	2	0,764
7	Ti + CM01	4,2	0,758
8	Ti + CM01	15,4	0,729

5 El impacto de las partículas de titanio metálico sobre la cinética de cristalización se muestra en la tabla 4 y la figura 5. Sobre la base de estos análisis, resulta claro que la adición de estas partículas ha cambiado solo ligeramente la cinética de cristalización del PET virgen. Este resultado indica que la adición de las partículas metálicas de titanio no aumentará de manera significativa la cinética de cristalización de la preforma durante el proceso de recalentamiento, lo que permitirá soplar una botella con un nivel bajo de opacidad.

TABLA 4. Correlación entre la concentración de partículas metálicas de titanio y el tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$)

Muestra número	Sistema	Concentración de Ti medida (ppm)	$t_{1/2}$ medido por DSC (minutos)						
			200 °C	190 °C	180 °C	170 °C	160 °C	150 °C	140 °C
9	CM01	0	-	-	2,08	1,83	1,80	2,28	4,28
10	Ti + CM01	2	3,99	2,34	1,49	1,19	1,13	1,39	2,94
11	Ti + CM01	4,2	5,89	3,22	2,14	1,87	1,82	1,98	3,47
12	Ti + CM01	15,4	4,4	2,56	1,83	1,28	1,12	1,37	2,28

10 La figura 5 representa los resultados del tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) para sistemas con diferentes niveles de partículas metálicas de titanio.

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente para envasado que se puede obtener a partir de una preforma fabricada a partir de una composición de poliéster que tiene una capacidad de recalentamiento mejorada, que comprende:
un polímero de poliéster y
- 5 partículas de titanio metálico, que tienen un tamaño de partícula mediano de 0,005 μm a 100 μm , medido según el método que se describe en la descripción, dispersas en el polímero de poliéster.
2. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico tienen un tamaño de partícula mediano de 0,01 μm a 10 μm , medido según el método que se describe en la descripción.
3. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico tienen un
10 tamaño de partícula mediano de 0,01 μm a 5 μm , medido según el método que se describe en la descripción.
4. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico están presentes en una cantidad de 0,5 ppm a 1000 ppm, según se determina por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, respecto del peso total de la composición de poliéster.
5. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico están
15 presentes en una cantidad de 1 ppm a 500 ppm, según se determina por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, respecto del peso total de la composición de poliéster.
6. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico están presentes en una cantidad de 5 ppm a 50 ppm, según se determina por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, respecto del peso total de la composición de poliéster.
7. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliéster comprende
20 poli(tereftalato de etileno).
8. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, que es una botella de bebidas.
9. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, que es un artículo moldeado.
10. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico comprenden
25 partículas revestidas de titanio.
11. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico comprenden esferas huecas de titanio.
12. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico comprenden una aleación de titanio, en la que el titanio está presente en un cantidad de al menos 30 % en peso, respecto del
30 peso total de la aleación de titanio.
13. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico comprenden una aleación de titanio, en la que el titanio está presente en un cantidad de al menos 50 % en peso, respecto del peso total de la aleación de titanio.
14. El recipiente para envasado de la reivindicación 13, en el que la aleación de titanio comprende además uno
35 o más de los siguientes metales: aluminio, estaño o zirconio.
15. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico comprenden una aleación de titanio que incluye aluminio, presente en una cantidad de 0,5 % en peso a 7,5 % en peso.
16. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico tienen una
40 distribución de tamaño de partículas en la cual el recorrido S varía de 0 a 10, donde $S = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$, fórmula en la que d_{90} representa un tamaño de partícula para el cual el 90 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho d_{90} y d_{10} representa un tamaño de partícula para el cual el 10 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho d_{10} y d_{50} representa un tamaño de partícula para el cual el 50 % del volumen está compuesto por partículas mayores de dicho valor d_{50} y el 50 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho valor d_{50} .
17. El recipiente para envasado de la reivindicación 1, en el que las partículas de titanio metálico tienen una
45 distribución de tamaño de partículas en la cual el recorrido S varía de 0,01 a 2, donde $S = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$, fórmula en la que d_{90} representa un tamaño de partícula para el cual el 90 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho d_{90} y d_{10} representa un tamaño de partícula para el cual el 10 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que dicho d_{10} y d_{50} representa un tamaño de partícula para el cual el 50 % del volumen está compuesto por partículas mayores de dicho valor d_{50} y el 50 % del volumen está compuesto por partículas más
50

pequeñas que dicho valor d_{50} .

Fig. 1

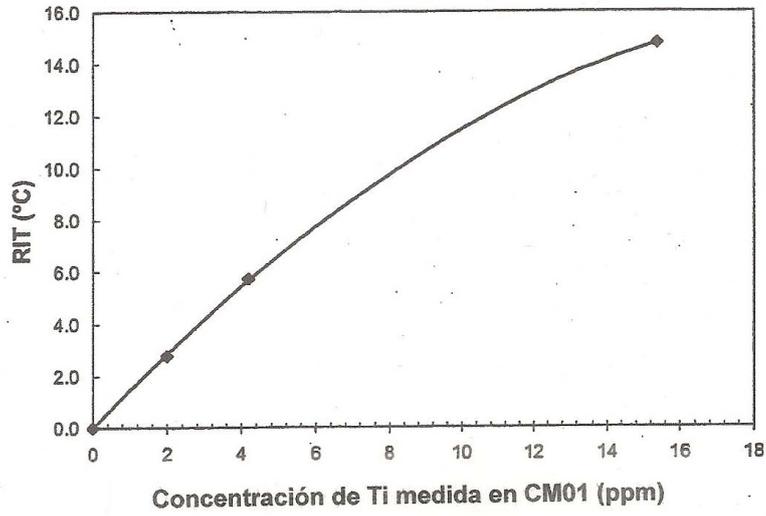


Fig. 2

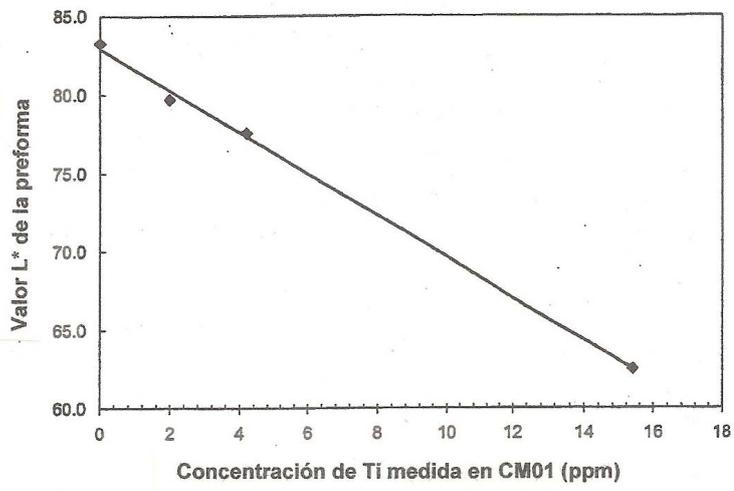


Fig. 3

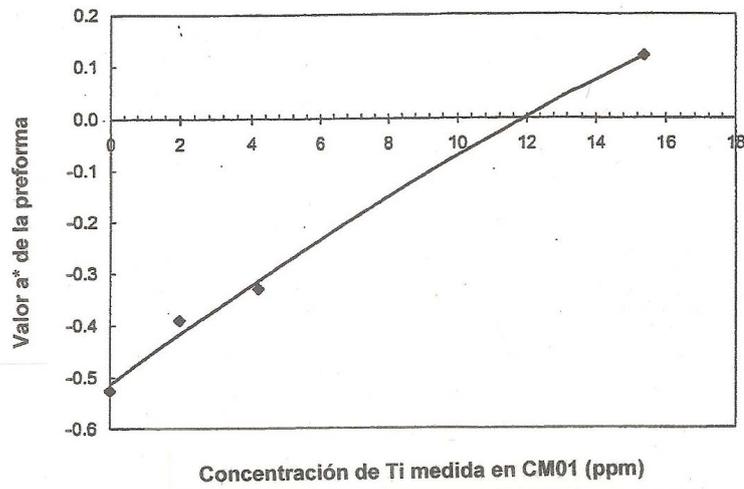


Fig. 4

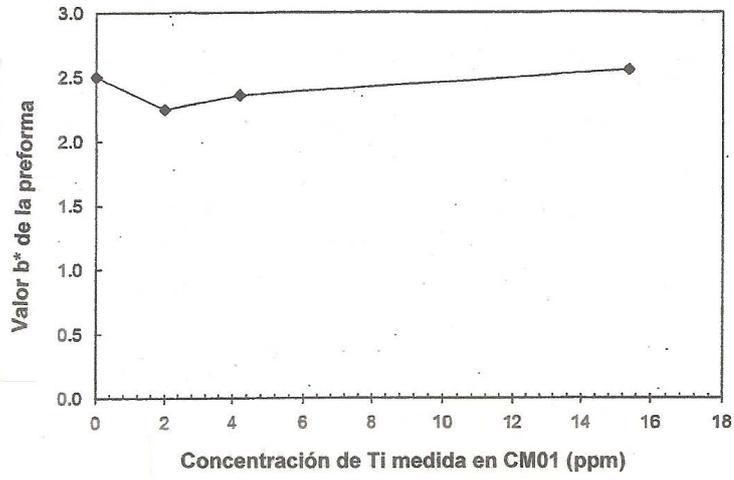


Fig. 5

