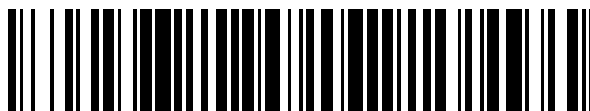


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 128**

51 Int. Cl.:

C08K 3/08

(2006.01)

C08L 67/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05791478 .0**

96 Fecha de presentación: **29.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1784447**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

54 Título: **Composiciones de polímeros y copolímeros de poliéster que contienen partículas metálicas de tungsteno**

30 Prioridad:
03.09.2004 US 934897
24.11.2004 US 997040

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

73 Titular/es:
GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V.
Ricardo Margain No. 444Torre sur, Piso 16Col.
Valle del Campestre66265 San Pedro Garza
Garcia,
Nuevo Leon (81) 8748-1500 , MX

72 Inventor/es:
XIA, Zhiyong y
QUILLEN, Donna Rice

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 383 128 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polímeros y copolímeros de poliéster que contienen partículas metálicas de tungsteno

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de poliéster, adecuadas para el moldeo, que son útiles en el envasado, tal como en la fabricación de recipientes para bebidas mediante moldeo por soplado con recalentamiento, u otros procedimientos de conformación en caliente en los que se recalienta el poliéster. Las composiciones presentan un recalentamiento mejorado, manteniendo a la vez una apariencia visual aceptable, tal como claridad y color.

Antecedentes de la invención

- 10 Muchos envases plásticos, tales como los fabricados de poli(tereftalato de etileno) (PET) y usados en recipientes para bebidas, se forman por moldeo por soplado con recalentamiento, u otras operaciones que requieren un reblandecimiento térmico del polímero.

- 15 En el modelo por soplado con recalentamiento, las preformas de botellas, que se han moldeado por extrusión con forma de tubo de ensayo, se calientan por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero y a continuación se sitúan en un molde de tipo botella para recibir aire presurizado a través de su extremo abierto. Esta tecnología se conoce bien en la materia, tal como se muestra, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N° 3.733.309. En una operación de moldeo por soplado típica, se usa generalmente la energía de radiación de calentadores infrarrojos de cuarzo para recalentar las preformas.

- 20 En la preparación de los recipientes de envasado que usan las operaciones que requieren el reblandecimiento térmico del polímero, el tiempo de recalentamiento, o el tiempo necesario para que la preforma alcance la temperatura apropiada para el moldeo por soplado y estirado (denominado también el tiempo de calentamiento), afecta a la productividad y a la energía requeridas. Puesto que se ha mejorado el equipo de procesamiento, ha sido posible producir más unidades por unidad de tiempo. De esta manera, es deseable suministrar composiciones de poliéster que proporcionen propiedades de recalentamiento mejoradas, con un recalentamiento más rápido (velocidad de recalentamiento aumentada), o con menos energía de recalentamiento (eficacia de recalentamiento aumentada), o ambos, en comparación con las composiciones de poliéster convencionales.

- 25 Las propiedades de recalentamiento anteriormente mencionadas varían con las características de absorción del propio polímero. Las lámparas térmicas usadas para que las preformas poliméricas se recalienten son normalmente calentadores de infrarrojos, tales como lámparas infrarrojas de cuarzo, que tienen un amplio espectro de emisión de luz, con longitudes de onda que varían desde aproximadamente 500 nm a más de 1.500 nm. Sin embargo, los poliésteres, especialmente el PET, absorben mal en la región desde 500 nm a 1500 nm. De esta manera, con el fin de maximizar la absorción de energía procedente de las lámparas y aumentar la velocidad de recalentamiento de la preforma, se añaden algunas veces al PET materiales que aumenten la absorción de la energía infrarroja. Desafortunadamente, estos materiales tienden a tener un efecto negativo sobre la apariencia visual de los recipientes de PET, aumentando, por ejemplo el nivel de turbidez y/o haciendo que el artículo tenga una apariencia oscura. Además, puesto que los compuestos con absorbanza en el intervalo de 400-700 nm aparecen coloreados al ojo humano, los materiales que absorben en este intervalo de longitudes de onda impartirán color al polímero.

- 30 Se han usado una variedad de compuestos con propiedades absorbentes de cuerpo negro y cuerpo gris como agentes de recalentamiento para mejorar las características de recalentamiento de las preformas de poliéster en lámparas de recalentamiento. Estos aditivos de recalentamiento incluyen negro de humo, grafito, antimonio metálico, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, compuestos de hierro inerte, pigmentos de espinela, y colorantes absorbentes 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, tales como el brillo, que se puede expresar como un valor L^* , y el color, que se mide y expresa como un valor a^* y un valor b^* , tal como se describe adicionalmente a continuación.

- 35 El documento JP 2003-306601 da a conocer una composición de poliéster que comprende pequeños fragmentos de un poliéster que tiene una unidad repetitiva principal de tereftalato de etileno y 0,1-500 ppm de un poliéster de granulometría fina. El poliéster contiene al menos un tipo de compuesto metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Si, Mg, Fe, Co, Zn, Ga, Sr, Zr, Sn, W y Pb. El poliéster de granulometría fina muestra una temperatura de fusión punta $\leq 265^\circ\text{C}$ en el lado de mayor temperatura de la temperatura de fusión punta en el caso de realizar la medición mediante DSC.

- 45 El documento JP 2001-226474 da a conocer un poliéster producido en presencia de un compuesto de germanio como catalizador, caracterizado por contener un compuesto que contiene al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Si, Fe, Sr, Zr, Sn, W y Pb en una cantidad elemental de 0,001 a 0,5% en moles basándose en el componente ácido del poliéster y que tiene una cantidad creciente de un trómero cíclico de $\leq 0,30\%$ en peso cuando se funde a una temperatura de 290°C durante 60 min.

- 55 El documento US 6.300.399 da a conocer una composición de moldeo de poliéster relleno que, basada en el peso de la composición total, comprende entre aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso de una resina de

poliéster; entre aproximadamente 60 y aproximadamente 95 por ciento de un metal de adaptación de tungsteno, y entre 0 a 20 por ciento de un modificador de impacto con un peso específico de más de aproximadamente 3,0 g/cm³.

Para conservar un nivel aceptable de brillo y color en la preforma y en los artículos de soplado resultantes, se puede disminuir la cantidad de aditivo de recalentamiento, lo que a la vez disminuye las velocidades de recalentamiento. De esta manera, el tipo y la cantidad de aditivo de recalentamiento añadidos a una resina de poliéster se ajusta para dar con el equilibrio deseado entre el aumento de la velocidad de recalentamiento y la retención de niveles de brillo y color aceptables. Sería ideal aumentar simultáneamente la velocidad de recalentamiento y disminuir la velocidad a la cual el color y el brillo se degradan a medida que se aumenta la concentración del aditivo de recalentamiento en una composición termoplástica.

Sigue existiendo una necesidad en la técnica de las composiciones de poliéster, adecuadas para el moldeo, que contienen aditivo de recalentamiento que mejoren el recalentamiento sin los problemas asociados con los aditivos de recalentamiento conocidos, tales como reducciones inaceptables en el brillo, la claridad y el color.

Resumen de la invención

La invención se refiere a composiciones de poliéster, adecuadas para el moldeo, que comprenden polímeros o copolímeros de poliéster, y especialmente polímeros o copolímeros de poliéster termoplástico, que tienen incorporados en los mismos partículas metálicas de tungsteno mediante las que se suministra tungsteno metálico en estado elemental lo que mejora las propiedades de recalentamiento de las composiciones. Las partículas de tungsteno se pueden incorporar en el poliéster mediante composición en fundido, o se pueden añadir en cualquier etapa de la polimerización, tal como durante la fase de fundido de la polimerización. Se puede usar un intervalo de tamaños de partículas, así como un intervalo de distribuciones de tamaños de partículas.

Las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención son adecuadas para el moldeo, y son particularmente adecuadas para el uso en el envasado en el que es deseable o necesaria una etapa de recalentamiento, y se suministran con partículas metálicas de tungsteno en las que el tungsteno metálico se suministra en el estado elemental para mejorar la eficacia de recalentamiento. Se pueden proporcionar estas composiciones como preformas fundidas en forma sólida tales como para moldeo por soplado, como láminas adecuadas para la termoformación, como concentrados, y como botellas, las composiciones comprenden un polímero de poliéster, con partículas metálicas de tungsteno dispersas en el poliéster. Los poliésteres adecuados incluyen tereftalatos de polialquileño y naftalatos de polialquileño.

La invención se refiere también a los procedimientos para la fabricación de composiciones de poliéster en las que se suministran partículas metálicas de tungsteno en las que el tungsteno metálico que se proporciona en el estado elemental se puede añadir a cualquier etapa de un procedimiento de polimerización de poliéster, tal como durante la fase de moldeo para la fabricación de polímeros de poliéster. Se pueden añadir también partículas metálicas de tungsteno al polímero de poliéster que están en forma de aglomerados en estado sólido, o a una máquina de moldeo por inyección para la fabricación de preformas a partir de polímeros de poliéster.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 representa gráficamente la distribución del tamaño de partículas del tungsteno de la muestra usada en los Ejemplos 1 a 3 tal como se reveló mediante microscopio electrónico de barrido;

La Fig. 2 representa gráficamente la relación entre el índice de recalentamiento y la concentración de partículas metálicas de tungsteno usadas como un aditivo de recalentamiento;

La Fig. 3 representa gráficamente el impacto del índice de recalentamiento sobre el valor L* de un poliéster que contiene partículas metálicas de tungsteno;

La Fig. 4 representa gráficamente el impacto del índice de recalentamiento sobre la turbidez de un poliéster que contiene partículas metálicas de tungsteno;

La Fig. 5 representa gráficamente la relación entre el índice de recalentamiento y un valor a* de un poliéster que contiene partículas metálicas de tungsteno;

La Fig. 6 representa gráficamente la relación entre el índice de recalentamiento y un valor b* de un poliéster que contiene partículas metálicas de tungsteno;

La Fig. 7 representa gráficamente el efecto de la concentración de aditivo sobre el índice de recalentamiento de partículas metálicas de tungsteno añadidas durante el procedimiento de polimerización del poliéster;

La Fig. 8 representa gráficamente la relación entre el valor L* y el índice de recalentamiento del poliéster que contiene partículas metálicas de tungsteno añadidas durante el procedimiento de polimerización del poliéster;

La Fig. 9 representa gráficamente la relación entre la turbidez y el índice de recalentamiento de los poliésteres que contienen partículas metálicas de tungsteno añadidas durante el procedimiento de polimerización del poliéster;

La Fig. 10 representa gráficamente la relación entre el valor L^* y el índice de recalentamiento de las partículas metálicas de tungsteno añadidas mediante dos procedimientos diferentes: adición al procedimiento de polimerización (pzn) y composición en fundido en un poliéster (cmpd).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención, que incluye las figuras adjuntas, y a los ejemplos proporcionados. Debe entenderse que esta invención no está limitada a los procedimientos y condiciones específicas descritos, debido a que los procedimientos y condiciones de procedimientos específicos para el procesamiento de los artículos de plástico pueden variar. Debe entenderse también que la terminología usada es a fines de describir únicamente las formas de realización y no se pretende que sea limitante.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, las formas singulares "un" "uno" y "el" incluyen los referentes plurales a no ser que el contexto dicte claramente otra cosa. Por ejemplo, en referencia al procesamiento de una "preforma", "recipiente" o "botella" termoplásticos, se pretende incluir el procesamiento de una pluralidad de preformas, artículos, recipientes, o botellas termoplásticos.

Por "comprender" o "contener", los inventores entienden que al menos el compuesto, elemento, partícula, etc, nombrados debe estar presente en la composición o artículo, pero no excluye la presencia de otros compuestos, materiales, partículas, etc, incluso si los otros dichos compuestos, materiales, partículas, etc tienen la misma función que el que se ha nombrado.

Tal como se usa en el presente documento, un "tamaño de partícula d_{50} " es el diámetro promedio, en el que el 50% del volumen está compuesto de partículas más grandes que el valor d_{50} expresado, y el 50% del volumen está compuesto de partículas más pequeñas que el valor d_{50} expresado. Tal como se usa en el presente documento, el tamaño promedio de partículas es el mismo que el tamaño d_{50} de partículas.

De acuerdo con la invención, se usan partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona tungsteno metálico en el estado elemental. Estas partículas se van a distinguir de los compuestos o complejos de tungsteno. Los compuestos de tungsteno se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 24, 4ª ed., (1995) pp. 588-600. El tungsteno y las aleaciones de tungsteno adecuadas para el uso de acuerdo con la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical-Technology, Vol. 24, 4ª ed., (1995) pp. 572-588.

Las partículas metálicas de tungsteno útiles de acuerdo con la invención reivindicada pueden comprender predominantemente, en términos de porcentaje en peso, tungsteno metálico elemental, con impurezas típicas, en el que el tungsteno metálico puede ser predominantemente tungsteno elemental, o una aleación de tungsteno metálico en la que el tungsteno puede estar aleado con uno o más de otros metales, semimetales, y/o no metales, siempre que las aleaciones retengan sustancialmente las propiedades metálicas del tungsteno.

Además, la fase o fases presentes en las partículas metálicas de la aleación de tungsteno de acuerdo con la invención pueden incluir fases amorfas, fases de solución sólida, o soluciones sólidas de fases de compuestos intermetálicos, y de esta manera se pueden distinguir de las composiciones comprendidas predominantemente de compuestos de tungsteno tales como aquellas en las que el tungsteno tiene un mayor estado de oxidación, aunque las aleaciones pueden, por supuesto, incluir compuestos de tungsteno que son el resultado del procedimiento de aleación, de nuevo siempre que las aleaciones retengan sustancialmente sus propiedades metálicas.

Las aleaciones útiles de acuerdo con la invención incluyen aquellas en las que el tungsteno y uno o más de otros metales o no metales se mezclan íntimamente con tungsteno, tal como cuando se funden, de tal manera que se fusionan juntas y se disuelven entre sí para formar, al menos en parte, una solución sólida. Los inventores no pretenden, por supuesto, excluir las aleaciones de tungsteno que tengan cantidades medibles de compuestos de tungsteno presentes, de hasta aproximadamente 50% en peso, siempre que dichas aleaciones retengan sustanciales propiedades metálicas, y en cualquier caso, que el tungsteno presente retenga sustancialmente sus propiedades metálicas, a pesar de la presencia de compuestos de tungsteno en la aleación.

De esta manera, las aleaciones son adecuadas para el uso de acuerdo con la invención siempre que dichas aleaciones comprendan al menos un 20% en peso de metal de tungsteno, o al menos un 30% en peso de tungsteno, o al menos un 50% en peso de tungsteno, o al menos un 60% en peso de tungsteno, o al menos un 90% en peso de tungsteno, o al menos un 95% en peso de tungsteno, tal como se determina, por ejemplo, mediante el análisis elemental, principalmente cuando el tungsteno es el elemento principal de la aleación. Sin pretender quedar ligado por teoría alguna, los inventores piensan que la eficacia del tungsteno como un aditivo de recalentamiento puede ser una función de las propiedades de absorción del propio tungsteno tales como las constantes ópticas en la longitud de onda de interés, de forma que las aleaciones de tungsteno son también adecuadas para el uso de acuerdo con la invención, siempre que dichas aleaciones tengan una cantidad significativa de tungsteno, tales como las cantidades mínimas de tungsteno que se han descrito ya.

Las partículas metálicas de níquel pueden ser por tanto de tungsteno elemental, o pueden ser una aleación metálica de tungsteno en la que el tungsteno está aleado con uno o más materiales, tal como otros metales, siempre que dichos

otros materiales no afecten sustancialmente la capacidad de las partículas para aumentar las propiedades de recalentamiento de las composiciones poliméricas.

Los inventores señalan que se pueden producir partículas metálicas de tungsteno por numerosas técnicas. Algunos de estos procedimientos se describen en la entrada de Pulvimetalurgia de la en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 16, 4ª ed., (1995) pp. 353 - 392. Por ejemplo, las partículas metálicas de tungsteno de acuerdo con la invención se pueden formar mediante atomización, reducción, descomposición, deposición electrolítica, precipitación, giro de electrodo, impacto de alta energía, dilaceración mecánica, condensación, descomposición de hidruros metálicos, o tecnología de solidificación rápida. De acuerdo con las referencias procedentes de la Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer, Vol 24, 4ª ed., 1995 pp. 588 - 600), se puede obtener polvo metálico de tungsteno a partir de paratungstato de amonio mediante reducción por etapas con carbono o hidrógeno.

Las formas del polvo metálico de tungsteno que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, lo siguiente: polvo acicular, polvo angular, polvo dendrítico, polvo equiaxial, polvo en copos, polvo fragmentado, polvo granular, polvo irregular, polvo nodular, polvo en plaquetas, polvo poroso, polvo redondeado, y polvo esférico. Las partículas pueden ser de una estructura filamentosas, en la que las partículas individuales pueden ser agregados sueltos de partículas más pequeñas unidos para formar una perla o estructura de tipo cadena. El tamaño total de las partículas puede ser variable, debido a una variación en la longitud de la cadena y en el grado de ramificación.

Las partículas metálicas de tungsteno útiles de acuerdo con la invención para la mejora del recalentamiento y el color en las composiciones de poliéster incluyen las que tienen un intervalo de tamaños de partículas y distribuciones de tamaños de partículas, aunque los inventores han encontrado diversos tamaños de partículas y distribuciones de tamaños de partículas relativamente estrechas que son especialmente adecuadas en algunas aplicaciones. Por ejemplo, en algunas formas de realización, especialmente aquellas en las que el poliéster comprende PET, son ventajosas las partículas metálicas de tungsteno que tienen un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 0,15 micrómetros (μm), y una distribución de tamaño de partículas relativamente estrecha.

El tamaño de las partículas metálicas de tungsteno puede por tanto variar dentro de un amplio intervalo dependiendo del procedimiento de producción, y los valores numéricos de los tamaños de partículas pueden variar de acuerdo con la forma de las partículas y el procedimiento de medida. Los tamaños de partículas útiles de acuerdo con la invención pueden ser de aproximadamente 0,005 μm a aproximadamente 10 μm , o de 0,05 μm a 1 μm , o de 0,05 μm a 0,9 μm . Cuando la composición de poliéster comprende PET, los inventores han encontrado que los tamaños de partículas de 0,08 μm a 1,1 μm son especialmente adecuados.

Las partículas metálicas de tungsteno pueden por tanto ser de tungsteno elemental, o pueden incluir otros materiales, tales como otros metales, siempre que dichos otros materiales no afecten sustancialmente la capacidad de las partículas de aumentar la eficacia de recalentamiento de las composiciones poliméricas.

Las partículas útiles de acuerdo con la invención pueden igualmente ser esferas huecas de tungsteno o esferas revestidas de tungsteno, en las que el núcleo está comprendido de tungsteno, de mezclas de tungsteno con otros materiales, o de otros materiales en ausencia sustancial de tungsteno. Las partículas de tungsteno pueden estar también revestidas por una capa delgada de óxido de tungsteno siempre que el revestimiento de óxido no afecte sustancialmente a la capacidad de las partículas de aumentar las propiedades de recalentamiento de las composiciones poliméricas. De nuevo, sin pretender quedar ligado por ninguna teoría, los inventores piensan que es probable que la eficacia del tungsteno como aditivo de recalentamiento sea una función de las propiedades de absorción del propio tungsteno, de tal manera que las partículas revestidas de tungsteno son adecuadas para el uso de acuerdo con la invención, siempre que el espesor del revestimiento sea suficiente para proporcionar propiedades de recalentamiento adecuadas. De esta manera en varias formas de realización, el espesor del revestimiento puede ser de aproximadamente 0,005 μm a aproximadamente 10 μm , o de 0,01 μm a 5 μm , o de 0,10 μm a 0,5 μm . Dichos revestimientos de tungsteno pueden comprender también aleaciones de tungsteno, tal como ya se ha descrito.

Las partículas metálicas, que tienen un tamaño promedio de partículas adecuado para la invención, pueden tener formas irregulares y formar estructuras de tipo cadena, aunque se pueden preferir partículas aproximadamente esféricas. El tamaño de partículas y la distribución del tamaño de partículas se pueden medir por procedimientos tales como los descritos en la entrada acerca de la Medida del Tamaño de Partículas de la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed., vol 22, pp. 256 - 278. Por ejemplo, el tamaño de partículas y las distribuciones de los tamaños de partículas se pueden determinar usando un Dimensionador Fisher Subsieve o un Analizador del Tamaño de Partículas Microtrac fabricados por Leeds y Northrop Company, o mediante técnicas microscópicas, tales como microscopía de barrido de electrones o microscopía de transmisión de electrones.

La cantidad de partículas metálicas de tungsteno presentes en las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención puede variar dentro de un amplio intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 ppm hasta aproximadamente 1.000 ppm, o de 1 ppm a 450 ppm, o de 1 ppm a 400 ppm, o de 1 ppm a 300 ppm, o de 5 ppm a 250 ppm, o de 5 ppm a 200 ppm. Los concentrados termoplásticos de acuerdo con la invención pueden, por supuesto, tener cantidades superiores que estas, tal como se describe adicionalmente en cualquier parte del presente documento.

Las partículas metálicas de tungsteno de acuerdo con la invención reivindicada pueden ser de tungsteno puro, o pueden

ser partículas revestidas con tungsteno, o puede ser tungsteno aleado con uno o más de otros metales. Los metales que se pueden alea con el tungsteno en cantidades de hasta 50% en peso o más incluyen germanio, hierro, cromo, níquel, molibdeno, titanio, vanadio, carbono y tántalo. Los metales que pueden estar presentes en cantidades inferiores, por ejemplo, de hasta aproximadamente 10% en peso o más, incluyen oro, plata, cobre, aluminio, manganeso, y silicio.

- 5 Las partículas metálicas de tungsteno pueden por tanto ser de tungsteno elemental, o pueden incluir otros materiales, tales como otros metales, siempre que dichos otros materiales no afecten sustancialmente la capacidad de las partículas de aumentar las propiedades de recalentamiento de las composiciones poliméricas.

Las partículas metálicas de tungsteno pueden estar revestidas con una fina capa de óxido de tungsteno u otro revestimiento, siempre que el revestimiento de óxido no afecte sustancialmente la capacidad de las partículas de tungsteno de aumentar la eficacia de recalentamiento de las composiciones poliméricas.

10

Un intervalo de distribuciones de tamaños de partículas puede ser útil de acuerdo co la invención. La distribución del tamaño de partículas, tal como se usa en el presente documento, se puede expresar mediante "separación (S)", en la que S se calcula mediante la siguiente ecuación

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

- 15 en la que d_{90} representa un tamaño de partículas en el que el 90% del volumen está compuesto de partículas más pequeñas que el d_{90} expresado; y d_{10} representa un tamaño de partículas en el que el 10% del volumen está compuesto de partículas más pequeñas que el d_{10} expresado; y d_{50} representa un tamaño de partículas en el que el 50% del volumen está compuesto de partículas más grandes que el valor del d_{50} expresado, y el 50% del volumen está compuesto por partículas menores que el valor de d_{50} declarado.

- 20 De esta manera, pueden usarse las distribuciones de los tamaños de partículas en las que la separación (S) es de 0 a 10, o de 0 a 5, o de 0,01 a 2, de acuerdo con la invención. Con el fin de obtener una buena dispersión de las partículas metálicas de tungsteno en las composiciones de poliéster, se puede preparar un concentrado que contenga por ejemplo aproximadamente 500 ppm de partículas metálicas de tungsteno, usando un poliéster tal como un PET de calidad comercial. El concentrado se puede dejar estar a continuación en un poliéster a la concentración deseada, que varía, por
- 25 ejemplo, entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 500 ppm, o entre aproximadamente 1 y aproximadamente 450 ppm.

- La cantidad de partículas metálicas de tungsteno usadas en el poliéster dependerá de la aplicación concreta, la reducción deseada en el tiempo de recalentamiento, y el nivel de tolerancia en la reducción de a^* y b^* alejándose de cero junto con el movimiento de los valores L^* del brillo alejándose de 100. Por tanto, en diversas realizaciones, la cantidad de partículas metálicas de tungsteno puede ser al menos de 1 ppm, o al menos de 5 ppm, o al menos de 50 ppm. En
- 30 muchas aplicaciones, la cantidad de partículas metálicas de tungsteno puede ser al menos de 50 ppm, en algunos casos al menos de 60 ppm, e incluso al menos de 100 ppm. La cantidad máxima de partículas metálicas de tungsteno puede estar limitada por una o más de la velocidad deseada de recalentamiento, o el mantenimiento en L^* , b^* y la turbidez, que puede variar entre aplicaciones o las necesidades del usuario. En algunas formas de realización, la cantidad puede ser inferior de 500 ppm, o puede estar a o por debajo de 450 ppm, o a o por debajo de 400 ppm, o puede no exceder de 300
- 35 ppm. En aquellas aplicaciones en las que el color, la turbidez, y el brillo no son características importantes para la aplicación, sin embargo, la cantidad de partículas metálicas de tungsteno usadas puede ser de hasta 1.000 ppm, o de hasta 5.000 ppm, o incluso de hasta 10.000 ppm. La cantidad puede exceder de 10.000 ppm cuando se formula un concentrado con partículas metálicas de tungsteno tal como se discute posteriormente en esta invención.

- 40 El procedimiento por el cual se incorporan partículas metálicas de tungsteno en la composición de poliéster no está limitado. Se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno al sistema del reactivo polimérico, durante o después de la polimerización, para fundir el polímero, o para moldear el polvo lo los aglomerados o el poliéster fundido en la máquina de moldeo por inyección a partir de la cual se forman las preformas de las botellas. Se pueden añadir en localizaciones que incluyen, pero no se limitan a, próximas a la entrada del reactor de esterificación, próximas a la salida del reactor de esterificación,
- 45 en un punto entre la entrada y la salida del reactor de esterificación, en cualquier parte a lo largo del bucle de recirculación, próximas a la entrada en el reactor de prepolímero, próximas a la salida en el reactor de prepolímero, en un punto entre la entrada y la salida del reactor de prepolímero, próximas a la entrada en el reactor de policondensación, o en un punto entre la entrada y la salida del reactor de policondensación.

- Se pueden añadir las partículas metálicas de tungsteno a un polímero de poliéster, tal como PET, y alimentarse a una máquina de moldeo por inyección mediante cualquier procedimiento, incluyendo la alimentación de las partículas metálicas de tungsteno al polímero fundido en la máquina de moldeo por inyección, o combinando las partículas metálicas de tungsteno con una alimentación de PET a la máquina de moldeo por inyección tanto mediante aglomerados mezclados en fundido como mezclados en seco.

- 55 Alternativamente, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno a un reactor de esterificación, tal como con y mediante la alimentación de etilenglicol opcionalmente combinada con ácido fosfórico, a un reactor de prepolímero, a un

reactor de policondensación, o a aglomerados sólidos en un reactor de polimerización en estado sólido o en algún punto entre cualquiera de estas etapas. En cada uno de estos casos, se pueden combinar las partículas metálicas de tungsteno con PET o sus precursores puros, como un concentrado que contiene PET, o diluirse con un vehículo. El vehículo puede ser reactivo al PET o puede ser no reactivo. Las partículas metálicas de tungsteno, tanto puras como en un concentrado o en un vehículo, y el poliéster a granel, pueden secarse antes de mezclarse juntos. Se pueden secar estos en una atmósfera de aire seco o otra de gas inerte, tal como nitrógeno, y si se desea, a presión subatmosférica.

Se puede juzgar el impacto de un aditivo de recalentamiento sobre el color del polímero usando una escala de color triestímulo, tal como la escala CIE $L^*a^*b^*$.

El valor L^* varía desde 0 a 100 y mide desde la oscuridad a la claridad. El valor a^* mide desde el rojo al verde siendo el rojo los valores positivos y el verde los valores negativos. El valor b^* mide desde el amarillo al azul teniendo el amarillo los valores positivos y el azul los valores negativos.

La teoría y la práctica de la medida del color se discuten con mayor detalle en Principles of Color Technology, pp. 25-66 by Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, Nueva York (1981).

Los valores L^* de las composiciones de poliéster tal como se han medido en las preformas de botellas de veinte onzas (567 gramos) descritas en el presente documento deben ser por lo general mayores de 60, más preferiblemente al menos 65, y lo más preferible aún al menos 70. Especificar un brillo L^* concreto no implica que se use realmente una preforma que tenga un espesor concreto de la sección transversal de la pared lateral, sino solo que en el caso en que se mide la L^* , la composición de poliéster usada realmente es, a fines del ensayo y la evaluación de la L^* de la composición, moldeada por inyección para preparar una preforma que tenga un espesor de 0,154 pulgadas (0,391 cm).

El color de una composición de poliéster deseable, tal como se ha medido en preformas de botellas de veinte onzas (567 gramos) teniendo un espesor nominal de la sección transversal de la pared lateral de 0,154 pulgadas (0,391 cm), se indica generalmente por un valor de la coordenada a^* que varía preferiblemente desde aproximadamente menos 2,0 a aproximadamente más 1,0, o desde aproximadamente menos 1,5 a aproximadamente más 0,5. Con respecto a un valor de la coordenada b^* , se desea generalmente preparar una preforma de botella que tenga un valor de la coordenada b^* que varíe desde menos 3,0 a un valor positivo de menos de más 5,0, o menos de más 4,0, o menos de más 3,8.

Los poliésteres de acuerdo con la invención que tienen una turbidez aceptable de la pared lateral de la botella tienen generalmente un valor de turbidez, tal como se ha medido en muestras que tienen un espesor de la sección transversal de aproximadamente 0,0125 pulgadas (0,03175 cm), de menos de un 6,0%, o menos de un 5,0%, o menos de un 4,0, o 3,0% o menos.

Las medidas de los valores de color L^* , a^* y b^* se han llevado a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento. El instrumento usado para medir el color b^* debe tener las capacidades de un HunterLab UltraScan XE, modelo U3350, usando la Escala CIE Lab (L^* , a^* , b^*), iluminante D65 (norma ASTM), observador a 10° y una geometría de integración esférica. Placas, películas, preformas, botellas transparentes, y se ensayan en el modo transmisión bajo la norma ASTM D1746 "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting". El instrumento para medir el color se configura bajo la norma ASTM E1164 "Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation".

Más concretamente, se pueden usar los siguientes procedimientos de ensayo, dependiendo de si la muestra es una preforma, o una botella. Deben llevarse a cabo medidas del color usando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emplea geometría esférica de óptica difusa/a 8° (iluminación/ángulo de visión), o equipo equivalente con estas mismas capacidades básicas. La escala de color empleada es la escala CIE $L^*a^*b^*$ con iluminante D65 y un observador especificado a 10° .

Las preformas que tienen un diámetro externo promedio de 0,846 pulgadas (2,148 cm) y secciones de la pared lateral de la botella teniendo un espesor de la pared de 0,0115 pulgadas (0,0292 cm) a 0,012 pulgadas (0,0304 cm) se miden en modo de transmisión regular usando la norma ASTM D1746, "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting". Las preformas se mantienen en su lugar en el instrumento usando un soporte de preformas disponible de HunterLab, y las medidas por triplicado se promedian, mientras que la muestra se gira 90° en torno a su eje central entre cada medida.

Los valores de la viscosidad intrínseca (lt.V.) descritos a lo largo de esta memoria se muestran en unidades dUg tal como se ha calculado a partir de la viscosidad inherente (lh.V.) medida a 25°C en una solución 60/40 p/p de fenol/tetracloroetano. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad en solución medida. Las siguientes ecuaciones describen estas medidas de viscosidad en solución, y los posteriores cálculos de lh.V y desde lh.V. a lt.V:

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_0)]/C$$

en la que

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

ln = logaritmo neperiano

t_s = Tiempo de flujo de la muestra a través de un tubo capilar

t_o = Tiempo de flujo del disolvente-blanco a través de un tubo capilar

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

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

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

en la que

η_{int} = viscosidad intrínseca

- 10 η_r = viscosidad relativa = t_s/t_o

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

Las calibración del instrumento implica el ensayo por replicado de material de referencia normalizado y a continuación aplicar las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores I.V. "aceptados".

Factor de Calibración = Material Aceptado IV de Referencia / Promedio de Determinaciones por Replicado

- 15 IhV Corregido = IhV Calculado x Factor de Calibración

La viscosidad intrínseca (IhV o η_{int}) se puede estimar usando la ecuación de Billmeyer como sigue:

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

- 20 De esta manera, una característica beneficiosa proporcionada por las composiciones de poliéster que contienen partículas metálicas de tungsteno es que las composiciones y preformas preparadas a partir de estas composiciones tienen una velocidad de recalentamiento mejorada, tal como se ha expresado por la temperatura superficial en preformas de botellas de veinte onzas (567 gramos) (PST), con respecto a un control sin un aditivo de recalentamiento. El valor PST superior, la velocidad de recalentamiento superior.

- 25 En algunas formas de realización, las composiciones de poliéster que contienen partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona tungsteno metálico en el estado elemental, y las preformas preparadas a partir de estas composiciones, pueden tener un color b^* de menos de 5,0, o menos de 3,8, o menos de 3,7, y en ningún caso superior de menos 3,0, incluso a cargas que varían desde 100 ppm a 200 ppm. De manera similar, las preformas procedentes de las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención pueden tener un brillo L^* de al menos 60, o al menos 65, o al menos 70. Las composiciones pueden dar como resultado también un aumento en el porcentaje de turbidez de la pared lateral de la botella que es mucho menor que las composiciones que contienen otros tipos de aditivos de recalentamiento a los mismos niveles de la velocidad de recalentamiento. El valor de la turbidez de la pared lateral de la botella medido a un espesor de 0,0125 pulgadas (+/- 0,004) (0,0317 cm) (+/- 0,0101) puede ser 6,0% o menos, o 5,0% o menos, o incluso 4,0% o menos.

- 35 De acuerdo con la invención, en diversas formas de realización, se proporcionan por tanto composiciones de concentrado que comprenden partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona tungsteno metálico en el estado elemental en una cantidad de al menos 0,05% en peso, o al menos 2% en peso, y hasta aproximadamente 20% en peso, o hasta 35% en peso, y un polímero termoplástico normalmente sólido a 25°C y 1 atm (101,3 kN/m²) tal como poliéster, poliolefina, o policarbonato en una cantidad de al menos 65% en peso, o al menos 80% en peso, o hasta 99% en peso o más, basado cada uno en el peso de la composición del concentrado. El concentrado puede estar en estado fundido líquido, o en forma sólida. El convertidor del polímero a las preformas tiene la flexibilidad de añadir partículas metálicas de tungsteno al poliéster a granel en la etapa de moldeo por inyección de manera continua, o intermitentemente, en forma fundida líquida o como una mezcla sólida, y ajustar adicionalmente la cantidad de partículas metálicas contenidas en la preforma midiendo la cantidad de concentrado para ajustar el uso final de la aplicación y las necesidades del cliente

- 45 El concentrado puede prepararse mezclando partículas metálicas de tungsteno con un polímero tal como un policarbonato, un poliéster, una poliolefina, o mezclas de estas, en una extrusora de único o doble husillo, y opcionalmente componerlo con otros aditivos de recalentamiento. Un policarbonato adecuado es policarbonato de

bisfenol A. Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, polietileno y polipropileno, y sus copolímeros. Las temperaturas de fusión deben ser al menos tan altas como el punto de fusión del polímero. Para un poliéster, tal como PET, las temperaturas de fusión están normalmente en el intervalo de 250°-310°C. Preferiblemente, la temperatura del compuesto fundido se mantiene tan baja como sea posible. El extrudido puede ser retirado de cualquier forma, tal como una forma de cadena, y recuperarse de acuerdo con la manera normal tal como cortando.

Se puede preparar el concentrado en un poliéster similar tal como se usa en el artículo final. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso usar otro polímero en el concentrado, tal como una poliolefina. En el caso en el que se mezclan una poliolefina/concentrado de partículas metálicas de tungsteno con el poliéster, la poliolefina se puede incorporar como un aditivo que crea núcleo para el poliéster a granel.

El concentrado se puede añadir a un poliéster a granel o donde quiera que sea a lo largo de las diferentes etapas de la fabricación del PET, de tal manera que el concentrado sea compatible con el poliéster a granel o sus precursores. Por ejemplo, el punto de adición de la It.V del concentrado puede escogerse de tal manera que la It.V del tereftalato de polietileno y la It.V del concentrado sean similares, por ejemplo, +/- 0,2 de la It.V., medida a 25°C en una solución 60/40 p/p de fenol/tetracloroetano. Se puede preparar un concentrado con una It.V., que varía desde 0,3 dUg a 1,1 dUg que corresponde a la It.V., típica de un tereftalato de polietileno bajo fabricación en la etapa de policondensación. Alternativamente, se puede preparar un concentrado con una It.V., similar a la de los aglomerados en estado sólido usados en la etapa de moldeo por inyección (por ejemplo, la It.V. desde 0,6 dUg a 1,1 dUg).

Se pueden añadir otros componentes a las composiciones poliméricas de la presente invención para potenciar las propiedades de rendimiento de la composición de poliéster. Se pueden incluir, por ejemplo, adyuvantes de la cristalización, modificadores del impacto, lubricantes superficiales, agentes desmoldantes, estabilizantes, antioxidantes, agentes absorbentes de la luz ultravioleta, desactivadores de la catalización, colorantes, agentes de nucleación, compuestos reductores de acetaldehído, otros adyuvantes potenciadores del recalentamiento, cargas, aditivos antiabrasión, y similares. La resina puede contener también pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, trimetilol propano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles formadores de poliéster generalmente conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica. Se pueden usar cualquiera de estos compuestos en la presente composición.

Las composiciones de poliéster de la presente invención son adecuadas para el moldeo, y se pueden usar para conformar preformas utilizadas para preparar recipientes de envasado. La preforma se calienta normalmente por encima de la temperatura de transición vítrea de la composición polimérica pasando la preforma a través de un banco de lámparas térmicas infrarrojas de cuarzo, situando la preforma en un molde de botella, y a continuación soplando aire presurizado a través del extremo abierto del molde.

Se puede preparar una variedad de diferentes artículos a partir de las composiciones de poliéster de la invención. Los artículos incluyen láminas, películas, botellas, bandejas, otros tipos de envases, varillas, tubos, cubiertas, y artículos moldeados por inyección. Se puede preparar cualquier tipo de botella a partir de las composiciones de poliéster de la invención. De esta manera, en una forma de realización, se proporciona una botella de bebida preparada a partir de un PET adecuado para contener agua. En otra forma de realización, se proporciona una botella de bebida termoformada adecuada para contener bebidas que se introducen en caliente en la botella. En otra realización más, la botella es adecuada para contener bebidas gaseosas.

Los aditivos de recalentamiento de partículas metálicas de tungsteno usados en la invención afectan a la velocidad de recalentamiento, al brillo, y al color de las preformas y al valor de turbidez de las botellas preparadas a partir de estas preformas. Se pueden ajustar una cualquiera o más de estas características de comportamiento variando la cantidad de aditivo de recalentamiento usado, o cambiando el tamaño de partículas, o la distribución del tamaño de partículas.

La invención proporciona también procedimientos para preparar preformas de poliéster que comprenden alimentar un poliéster líquido o sólido a granel y una composición de concentrado de poliéster líquido, fundido o sólido a una máquina para la fabricación de la preforma, siendo el concentrado tal como se ha descrito en otra parte del presente documento. De acuerdo con la invención, no solo puede añadirse el concentrado a la etapa de preparación de las preformas, sino que en otras formas de realización, se proporcionan procedimientos para la fabricación de composiciones de poliéster que comprenden añadir una composición de concentrado de poliéster a una fase fundida para la fabricación de polímeros de poliéster vírgenes, comprendiendo el concentrado partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona tungsteno metálico en el estado elemental y al menos un 65% en peso de un polímero de poliéster. Alternativamente, se pueden añadir partículas de tungsteno a PET reciclado.

Las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención tienen una buena velocidad de recalentamiento con índices L* y b* mejorados, y una baja turbidez de la pared lateral de la botella. Los polímeros resultantes tienen también una excelente estabilidad en estado sólido.

En otra forma de realización más de la invención, se proporciona una botella de bebida de poliéster preparada a partir de una preforma, en la que la preforma tiene una PST de 112°C o más y un valor L* de 60 o más.

En cada una de las formas de realización descritas, se proporcionan también formas de realización adicionales que abarcan los procedimientos de fabricación de cada una, y las preformas y los artículos, y en botellas concretas, moldeadas por soplado a partir de las preformas, así como sus composiciones que contienen partículas metálicas de tungsteno.

5 Las composiciones de poliéster de esta invención pueden ser cualquier polímero termoplástico, que contenga opcionalmente cualquier número de ingredientes en cualquier cantidad, con la condición de que el componente de poliéster del polímero esté presente en una cantidad de al menos un 30% en peso, o al menos un 50% en peso, o al menos un 80% en peso, o incluso un 90% en peso o más, en base al peso del polímero, el esqueleto del polímero incluye normalmente unidades de repetición de tereftalato o naftalato.

10 Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen uno o más de: PET, naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de poli (1,4-ciclo-hexilendimetileno) (PGT), poli (tereftalato de etilen-co-1,4-ciclohexanodimetileno) (PETG), copoli (tereftalato de 1,4-ciclohexileno dimetileno/etileno) (PCGT) y sus mezclas o sus copolímeros. La forma de la composición de poliéster no está limitada, e incluye una fusión en el procedimiento de fabricación o en el estado fundido después de la polimerización, tal como se puede encontrar en una máquina de moldeo por inyección, y en la forma de un líquido, aglomerados, preformas, y/o botellas. Se pueden aislar los aglomerados de poliéster como un sólido a 25°C y 1 atm (101,3 kN/m²) con el fin de facilitar el transporte y el procesamiento. La forma del aglomerado de poliéster no está limitada, y está tipificada por partículas discretas con forma regular o irregular y se puede distinguir de una lámina, película, o fibra.

20 Debe también entenderse que tal como se usa en el presente documento, se pretende que el término poliéster incluya derivados de poliéster, incluyendo, pero sin limitarse a, polieterésteres, poliesteramidas, y polieteresteramidas. Por tanto, por simplicidad, a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos poliéster, polieteréster, poliesteramida, y polieteresteramida se pueden usar indistintamente y se denominan normalmente como poliéster, pero se entiende que la especie concreta de poliéster es dependiente de los materiales de partida, es decir, los reactivos y/o componentes precursores de poliéster.

25 La localización de las partículas metálicas de tungsteno comprendidas dentro de las composiciones de poliéster no está limitada. Las partículas metálicas de tungsteno se pueden disponer en cualquier parte en o dentro del polímero de poliéster, aglomerado, preforma, o botella. Preferiblemente, el polímero de poliéster en la forma de un aglomerado forma una fase continua. Por distribuirse dentro de la fase continua, los inventores entienden que las partículas metálicas de tungsteno se encuentran al menos dentro de una porción de un corte de la sección transversal del aglomerado. Las partículas metálicas de tungsteno se pueden distribuir dentro de polímero de poliéster aleatoriamente, distribuirse dentro de regiones discretas, o distribuirse solo dentro de una porción del polímero. En una forma de realización preferida, las partículas metálicas de tungsteno se disponen aleatoriamente a través de la composición del polímero de poliéster mediante la adición de partículas metálicas de tungsteno a un fundido, o mezclando las partículas metálicas de tungsteno con una composición de poliéster sólido seguido por fusión o mezcla.

35 Las partículas metálicas de tungsteno se pueden añadir en una cantidad con el fin de conseguir una temperatura superficial de la preforma de al menos 112°C, o al menos 115°C, o al menos 120°C, manteniendo a la vez un brillo L* de 60 o más, cuando se mide a una PST de 112°C.

40 Las cantidades adecuadas de partículas metálicas de tungsteno en las composiciones de poliéster (diferentes que las composiciones de concentrado de poliéster tal como se ha discutido en otra parte del presente documento), preformas, y recipientes, pueden variar por tanto entre aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 ppm, en base al peso del polímero en las composiciones de poliéster, o tal como ya se ha descrito. La cantidad de las partículas metálicas usada puede depender del tipo y la calidad de las partículas metálicas de tungsteno, el tamaño de partículas, el área superficial, la morfología de la partícula, y el nivel de mejora deseado de la velocidad de recalentamiento.

45 El tamaño de partículas puede medirse con un medidor de la distribución del tamaño de partículas de tipo difracción por rayo laser, o por procedimientos con microscopía de barrido o transmisión de electrones. Alternativamente, el tamaño de partículas puede estar correlacionado con un porcentaje de partículas cribadas a través de un tamiz. Las partículas metálicas de tungsteno que tienen una distribución del tamaño de partículas en la que al menos un 80%, preferiblemente al menos un 90%, más preferiblemente al menos un 95% de los artículos pasan a través de un tamiz de malla 140 según la norma ASTM-E11 son adecuadas para el uso como agentes de recalentamiento. Las partículas metálicas de tungsteno que tienen una distribución del tamaño de partículas en la que al menos un 80%, preferiblemente al menos un 90%, más preferiblemente al menos un 95% de las partículas pasan a través de un tamiz de malla 325 según la norma ASTM-E11 son también adecuadas para el uso como agentes de recalentamiento.

55 Las partículas metálicas de tungsteno usadas en la invención no solo aumentan la velocidad de recalentamiento de una preforma, sino que tienen solo un impacto mínimo sobre el brillo de las preformas y botellas pero sin reducir los niveles aceptables por debajo de L*. Se considera 60 o más un valor de L* aceptable de las preformas o las botellas cuando se mide a una PST de 112°C.

En otras diversas formas de realización, se proporcionan composiciones de poliéster, ya sea en forma de un fundido, aglomerados, láminas, preformas, y/o botellas, que comprenden al menos 0,5 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100

ppm de partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona el tungsteno metálico en estado elemental, teniendo un tamaño de partículas d_{50} de menos de 100 μm , o menos de 50 μm , o menos de 1 μm o menos, en el que las composiciones de poliéster tienen un valor de L^* de 65 o más, o de 68 o más, o incluso de 70 o más, cuando se miden a una PST de 112°C, o 115°C, o 120°C....

5 De acuerdo con diversas formas de realización de la invención, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona tungsteno metálico en estado elemental en cualquier punto durante la polimerización, lo que incluye en la zona de esterificación, en la zona de policondensación comprendida de la zona de prepolímero y de la zona de acabado, a o antes de la zona de aglomeración, y en cualquier punto entre o entre estas zonas. Las partículas metálicas de tungsteno se pueden añadir a aglomerado en estado sólido ya que presentan el reactor de polimerización en estado sólido. Además, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno a los aglomerados de PET en combinación con otras alimentaciones para la máquina de moldeo por inyección, o se pueden alimentar separadamente a la máquina de moldeo por inyección. Para la clarificación, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno en la fase de fundido o a una máquina de moldeo por inyección sin solidificación y aislando la composición de poliéster en aglomerados. De esta manera, se pueden añadir también partículas metálicas de tungsteno en un procedimiento de fundido para moldeo en cualquier punto en el procedimiento de preparación de las preformas. En cada caso en un punto de la adición, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno como un polvo puro, o en un líquido, o en un concentrado polimérico, y se pueden añadir a un PET virgen o reciclado, o añadirse como un concentrado polimérico usando PET virgen o reciclado tal como el vehículo del polímero de PET.

20 En otras formas de realización, la invención se refiere a procedimientos para la fabricación de composiciones de poliéster que contienen partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona tungsteno metálico en el estado elemental, tal como polímeros de tereftalato o naftalato de polialquileno preparados transesterificando un tereftalato de dialquilo o un naftalato de dialquilo o esterificando directamente ácido tereftálico o ácido naftaleno dicarboxílico.

25 De esta manera, se proporcionan procedimientos para preparar composiciones poliméricas de tereftalato o naftalato de polialquileno o esterificando directamente un ácido tereftálico o un ácido naftaleno dicarboxílico con un diol, añadiendo partículas metálicas de tungsteno a la fase fundida para la producción de un tereftalato o naftalato de polialquileno después de la zona de prepolímero, o a tereftalato o naftalato de polialquileno sólidos, o a una máquina de moldeo por inyección para la fabricación de botellas de preformas.

Cada una de estas formas de realización de procedimientos, junto con una descripción de los polímeros de poliéster, se explica ahora en detalle a continuación.

30 El polímero de poliéster adecuado para el moldeo puede ser PET, PEN, o, copolímeros, o sus mezclas. Un polímero de poliéster preferido es tereftalato de polietileno. Tal como se usa en el presente documento, un polímero de tereftalato de polialquileno o polímero de naftalato de polialquileno significa un polímero que tiene unidades de tereftalato de polialquileno o unidades de naftalato de polialquileno en una cantidad de al menos 60% en moles basándose en los moles totales de unidades en el polímero, respectivamente. De esta manera, el polímero puede contener unidades de tereftalato o naftalato de etileno en una cantidad de al menos un 85% en moles, o al menos un 90% en moles, o al menos un 92% en moles, o al menos un 96% en moles, tal como se mide por el % en moles de ingredientes añadidos a la mezcla de reacción. De esta manera, un polímero de tereftalato de polietileno puede comprender un copoliéster de unidades de tereftalato de etileno y otras unidades derivadas de un alquilenglicol o arilglicol con un ácido alifático o aril dicarboxílico.

40 Aunque se hace referencia en algunos casos a tereftalato de polietileno, se debe entender que el polímero puede ser también un polímero de naftalato de polialquileno u otro poliéster descrito en el presente documento.

45 Se puede fabricar tereftalato de polietileno haciendo reaccionar un componente diácido o diéster que comprenda al menos un 60% en moles de ácido tereftálico o dialquil C_1 - C_4 tereftalato, o al menos un 70% en moles, o al menos un 85% en moles, o al menos un 90% en moles, y para muchas aplicaciones, al menos un 95% en moles, y un componente diol que comprenda al menos un 60% en moles de etilenglicol, o al menos un 70% en moles, o al menos un 85% en moles, o al menos un 90% en moles, y para muchas aplicaciones, al menos un 95% en moles. Es preferible que el componente diácido sea ácido tereftálico y el componente diol sea etilenglicol. El porcentaje de moles para todos los componentes(s) diácidos totaliza 100% en moles, y el porcentaje de moles para todos los componente(s) diol totaliza un 100% en moles.

50 Las composiciones de aglomerados de poliéster pueden incluir premezclas de tereftalatos de polialquileno, PEN, o sus mezclas, junto con otros polímeros termoplásticos, tales como policarbonatos (PC) y poliamidas. Se prefiere en muchos casos que la composición de poliéster comprenda una mayoría de polímeros de tereftalato de polialquileno o polímeros PEN, o en una cantidad de al menos un 80% en peso, o al menos un 95% en peso, en base al peso de los polímeros (excluyendo rellenos, compuestos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto, u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). Además de las unidades derivadas de ácido tereftálico, el componente ácido del presente polímero puede estar modificado con, o sustituido por, unidades derivadas de uno o más ácidos dicarboxílicos adicionales, tales como ácidos dicarboxílicos aromáticos que tengan preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tengan preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tengan preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de unidades de ácido dicarboxílico útiles para el componente ácido son unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4' dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y similares, siendo preferible ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico.

- 5 Debe entenderse que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres, y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en el término "ácido dicarboxílico".

Además de la unidades derivadas de etilenglicol el componente diol del presente poliéster puede estar modificado con, o sustituido por, unidades de otros dioles que incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono y dioles alifáticos que tienen preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos dioles incluyen dietilenglicol (DEG); trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3), 2,2-dietil-propano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

15 Las composiciones del poliéster de la invención se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización convencionales bien conocidos en la materia, suficientes para efectuar la esterificación y la policondensación. Los procedimientos de fabricación de la fase de poliéster fundido incluyen la condensación directa del ácido dicarboxílico con un diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de la esterificación en la zona de esterificación, seguido por la policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en presencia de un catalizador de policondensación; u otro intercambio de ésteres normalmente en presencia de un catalizador de policondensación en la zona de esterificación, seguido por la prepolimerización y el acabado en presencia de un catalizador de policondensación y cada uno puede estar posteriormente en estado sólido de acuerdo con procedimientos conocidos. Tras la fase de fundido y/o la policondensación en estado sólido, las composiciones de polímero de poliéster tienen normalmente una viscosidad intrínseca (lt.V.) que varía desde 0,55 dUg a aproximadamente 0,70 dUg como aglomerados precursores, y una lt.V., que varía desde aproximadamente 0,70 dUg a aproximadamente 1,1 dUg para los aglomerados en estado sólido.

25 Para ilustrar adicionalmente, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o sus derivados formadores de ésteres, y uno o más dioles, se alimentan de manera continua a un reactor de esterificación operado a una temperatura de entre 200°C y 300°C, normalmente entre 240°C y 290°C, y a una presión de aproximadamente 1 psig (6895 N/m²) a aproximadamente 70 psig (4,82x10⁵ N/m²). El tiempo de residencia de los reactivos varía normalmente desde entre aproximadamente una a cinco horas. Normalmente, el ácido dicarboxílico se esterifica directamente con diol(es) a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240°C a aproximadamente 270°C. La reacción de esterificación se continúa hasta que se consigue un grado de esterificación de al menos un 60%, pero más normalmente hasta que se consigue un grado de esterificación de al menos un 85% para preparar el monómero deseado. La reacción de esterificación del monómero es normalmente no catalizada en el procedimiento directo de esterificación y catalizada en los procedimientos de transesterificación. Los catalizadores de policondensación se pueden añadir opcionalmente en la zona de esterificación junto con catalizadores de esterificación/transesterificación.

Los catalizadores de esterificación/transesterificación típicos que se pueden usar incluyen alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutil estaño, usados por separado o en combinación, opcionalmente con acetato o benzoatos de cinc, manganeso, o magnesio y/u otros de dichos materiales catalizadores que conocen bien los expertos en la materia. Pueden estar también presentes en la zona de esterificación compuestos que contienen fósforo y compuestos de cobalto. Los productos resultantes formados en la zona de esterificación incluyen el monómero de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG, y agua como subproducto de la condensación, junto con otras impurezas de trazas formadas por la reacción del catalizador y otros compuestos tales como colorantes o los compuestos que contienen fósforo. Las cantidades relativas de BHET y especies oligómeras variarán dependiendo de si el procedimiento es un procedimiento directo de esterificación, en cuyo caso la cantidad de especies oligómeras es significativa e incluso presente como especies principales, o un procedimiento de transesterificación, en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina sobre las especies oligómeras. El agua se retira ya que procede de la reacción de esterificación y se elimina el etilenglicol en exceso para proporcionar condiciones de equilibrio favorables. La zona de esterificación produce normalmente el monómero y, si acaso, una mezcla de oligómeros, continuamente, en una serie de uno o más reactores. Alternativamente, el monómero y la mezcla de oligómeros se podrían producir en uno o más reactores discontinuos.

Se entiende, sin embargo, que en un procedimiento para preparar PEN, la mezcla de reacción contendrá especies monoméricas tales como naftalato de bis (2-hidroxietilo) y sus correspondientes oligómeros. Una vez que se prepara el monómero del éster con el grado deseado de esterificación, se transporta desde los reactores de esterificación en la zona de esterificación a la zona de policondensación comprendida por una zona de prepolímero y una zona de acabado.

Las reacciones de policondensación se inician y continúan en la fase de fundido en una zona de prepolimerización y se finalizan en la fase de fundido en la zona de acabado, después de lo cual el fundido se solidifica en sólidos precursores en forma de obleas, aglomerados, o cualquier otra forma. Por conveniencia, los sólidos se refieren a aglomerados, pero se entiende que un aglomerado puede tener cualquier forma, estructura, o consistencia. Si se desea, la reacción de policondensación puede continuarse mediante polimerización en estado sólido de los aglomerados precursores en una

zona de polimerización en 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 recipientes de reacción que operan en diferentes condiciones, o las zonas pueden combinarse en un recipiente de reacción que utiliza una o más subetapas que funcionan en diferentes condiciones en un único reactor. Esto es, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores operados en continuo, uno o más reactores discontinuos o incluso una o más etapas o subetapas de reacción llevadas a cabo en un único recipiente 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. Aunque otros diseños de reactores pueden ajustarse al tiempo de residencia entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado a aproximadamente una relación de 2:1, una distinción común en todos los diseños entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado es que la última zona opera a superior temperatura, presión inferior y mayor velocidad de renovación superficial que las condiciones de operación en la zona de prepolimerización. Generalmente cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprende una o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se secuencian en serie como parte de un procedimiento continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

En la zona de prepolimerización, conocida también en la industria como el polimerizador inferior, los monómeros de bajo peso molecular y cantidades menores de oligómeros se polimerizan mediante condensación para formar el poliéster tereftalato de polietileno (o poliéster PEN) en presencia de un catalizador. Si el catalizador no se ha añadido en la etapa de esterificación del monómero, se añade el catalizador en esta etapa para catalizar la reacción entre los monómeros y los oligómeros de bajo peso molecular para formar el prepolímero y dividir el diol como un subproducto. Si se ha añadido un catalizador de policondensación a la zona de esterificación, éste se mezcla normalmente con el diol y se alimenta en el reactor de esterificación como el diol alimentado. Otros compuestos tales como los compuestos que contienen fósforo, compuestos de cobalto, y colorantes, se pueden añadir también en la zona de prepolimerización. Estos compuestos pueden, sin embargo, añadirse en la zona de acabado en vez de o además de a la zona de prepolimerización.

En un procedimiento típico basado en DMT, los expertos en la técnica reconocen que otros materiales catalizadores y puntos de adición del material catalizador y otros ingredientes varían de un procedimiento típico de esterificación directa.

Los catalizadores de policondensación típicos incluyen los compuestos de antimonio, titanio, germanio, cinc y estaño en una cantidad que varía entre 0,1 y 1.000 ppm en base al peso del polímero de poliéster resultante. Un catalizador de polimerización común añadido a la zona de prepolimerización es un catalizador de polimerización basado en antimonio. Los catalizadores basados en antimonio adecuados incluyen los compuestos de antimonio (III) y de antimonio (V) reconocidos en la técnica, y en particular, los compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) solubles en diol, usándose más comúnmente los compuestos con antimonio (III). Otros compuestos adecuados incluyen los compuestos de antimonio que reaccionan con, pero que no son necesariamente solubles en, los dioles, incluyen los ejemplos de dichos compuestos el óxido de antimonio (III). Los ejemplos específicos de catalizadores de antimonio adecuados incluyen óxido de antimonio (III) y acetato de antimonio (III), glicolatos de antimonio (III), etilenglicóxido de antimonio (III) y sus mezclas, prefiriéndose óxido de antimonio. La cantidad preferida de catalizador de antimonio añadido es la eficaz para proporcionar un nivel de entre aproximadamente 75 y aproximadamente 400 ppm de antimonio en peso del poliéster resultante.

Esta etapa de policondensación del prepolímero emplea generalmente una serie de dos o más reactores y se opera a una temperatura de entre aproximadamente 250°C y 305°C durante entre aproximadamente una y cuatro horas. Durante esta etapa, la lt.v. de los monómeros y de los oligómeros aumenta normalmente hasta aproximadamente no más de 0,35 dUg. El subproducto de diol se elimina del prepolímero fundido usando un vacío aplicado que varía entre 15 y 70 torr para impulsar la reacción hasta el agotamiento. A este respecto, el polímero fundido se agita normalmente para promover el escape del diol desde el polímero fundido y para ayudar al polímero fundido muy viscoso en el movimiento a través de los reactores de polimerización. Ya que el polímero fundido se alimenta en reactores sucesivos, el peso molecular y por tanto la viscosidad intrínseca del polímero fundido aumenta. La temperatura de cada reactor aumenta generalmente y la presión disminuye para permitir un mayor grado de polimerización en cada reactor sucesivo. Sin embargo, para facilitar la eliminación de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos, y otros productos de reacción, los reactores se hacen funcionar normalmente a vacío o se purgan con un gas inerte. El gas inerte es cualquier gas que no produce reacción no deseada o las características del producto en las condiciones de reacción. Los gases adecuados incluyen, pero no se limitan a, dióxido de carbono, argón, helio, y nitrógeno.

Una vez que se obtiene una lt.v. de normalmente no más de 0,35 dUg, el prepolímero se alimenta desde la zona de prepolímero a una zona de acabado, en la que se continúa la segunda mitad de la policondensación en uno o más reactores de acabado escalando gradualmente hasta temperaturas superiores que las presentes en la zona de prepolimerización, hasta un valor dentro de un intervalo de entre 280°C a 305°C hasta que la lt.v. del fundido aumenta desde la lt.v. del fundido en la zona de prepolimerización (normalmente 0,30 dl/g, pero usualmente no más de 0,35 dl/g) hasta una lt.v. en el intervalo de entre aproximadamente 0,50 dUg a aproximadamente 0,70 dUg. El reactor final, conocido generalmente en la industria como el "polimerizador alto", "finalizador", o "policondensador" está operado a una presión inferior que la usada en la zona de prepolimerización, normalmente dentro de un intervalo de entre aproximadamente 0,8 y 4,0 torr. Aunque la zona de acabado implica normalmente la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que el tamaño de las moléculas, y por tanto la viscosidad, difiera, significa que las

condiciones de reacción difieren también. Sin embargo, a diferencia del reactor de prepolímero, cada uno de los reactor(es) de acabado está conectado a un reactor instantáneo y cada uno está agitado normalmente para facilitar la eliminación del etilenglicol.

El tiempo de residencia en los reactores de policondensación y la velocidad de alimentación del etilenglicol y el ácido tereftálico en la zona de esterificación en un procedimiento continuo se determinan en parte en base al peso molecular objetivo del poliéster tereftalato de polietileno. Debido a que el peso molecular se puede determinar fácilmente basándose en la It.V. del polímero fundido, la It.V. del polímero fundido se usa generalmente para determinar las condiciones de polimerización, tal como la temperatura, la presión, la velocidad de alimentación de los reactivos, y el tiempo de residencia dentro de los reactores de policondensación.

Una vez que se obtiene la It.V. deseada en el finalizador, el fundido se alimenta a una zona de aglomeración en la que se filtra y extrude en la forma deseada. Los polímeros de poliéster de la presente invención se filtran para eliminar las partículas a un tamaño designado, seguido por la extrusión en la fase de fundido para formar láminas, filamentos, o aglomerados de polímeros. Aunque esta zona se denomina "zona de aglomeración", debe entenderse que esta zona no está limitada a la solidificación del fundido en la forma de los aglomerados, sino que incluye la solidificación en cualquier forma deseada. Preferiblemente, el polímero fundido se extrude inmediatamente después de la policondensación. Tras la extrusión, los polímeros se inactivaron rápidamente, pulverizándolos preferiblemente con agua o sumergiéndolos en agua, para promover la solidificación. Los polímeros de condensación solidificados se cortan en cualquier forma deseada, incluyendo aglomerados.

Tal como conocen las personas normalmente expertas en la técnica, los aglomerados formados a partir de los polímeros de condensación, en algunas circunstancias, pueden estar sometidos a una zona de polimerización en estado sólido en la que los sólidos se cristalizan en primer lugar seguido por la polimerización en estado sólido (SSP) para aumentar adicionalmente la It.V. de los sólidos de la composición de poliéster a partir de la It.V. que presenta la fase fundida con la It.V. deseada útil para el uso final previsto. Normalmente, la It.V. de los sólidos polimerizados en estado sólido varía desde 0,70 dl/g hasta 1,15 dl/g. En un procedimiento SSP típico, los aglomerados cristalizados se someten a un flujo contracorriente de nitrógeno gas calentado de 180°C a 220°C, durante un periodo de tiempo según sea necesario para aumentar la It.V. hasta el objetivo deseado.

Posteriormente, los sólidos de polímero de poliéster, polimerizados tanto en estado sólido como no, se vuelven a fundir o se vuelven a extrudir para formar elementos tales como recipientes (por ejemplo, botellas de bebida), filamentos, películas, u otras aplicaciones. En esta etapa, los aglomerados se alimentan normalmente en una máquina de moldeo por inyección adecuada para preparar preformas que se moldean por soplado con estiramiento en botellas.

Tal como se ha señalado, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno en cualquier punto en la fase de fundido o posteriormente, tal como en la zona de esterificación, en la zona de prepolimerización, en la zona de acabado, o en la zona de aglomeración, o en cualquier punto entre cada una de estas zonas, tal como en los dispositivos de medición, tuberías, y mezcladores. Se pueden añadir también partículas metálicas de tungsteno a los aglomerados en una zona de polimerización en estado sólido dentro de la zona de polimerización en estado sólido o a medida que los aglomerados salen del reactor de polimerización en estado sólido. Además, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno a los aglomerados en combinación con otras alimentaciones en la máquina de moldeo por inyección o alimentar por separado a la máquina de moldeo por inyección.

Si se añaden partículas metálicas de tungsteno a la fase de fundido, es deseable usar las partículas teniendo un tamaño de partículas d_{50} suficientemente pequeño para pasar a través de los filtros en la fase de fundido, y en particular la zona de aglomeración. De esta manera, no se observarán partículas coaguladas en los filtros mediante un aumento en la presión de impulsión de la bomba para impulsar el fundido a través de los filtros. Sin embargo, si se desea, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno después del filtro de la zona de aglomeración y antes o en la extrusora.

De esta manera, de acuerdo con la invención, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno, en las que se proporciona tungsteno metálico en el estado elemental de un amplio intervalo de tamaños de partículas d_{50} , tanto junto con un compuesto que contiene fósforo en la zona de esterificación, la zona de prepolímero, como en cualquier punto entre, o después de la adición de un compuesto de fósforo en la zona de esterificación antes de completar la reacción de esterificación hasta el grado deseado, o después de la adición del compuesto de fósforo a cualquier zona y a una mezcla de reacción que contiene un compuesto de fósforo activo. El punto en el cual se añaden las partículas metálicas de tungsteno, o la presencia o ausencia de los mencionados compuestos activos en el fundido, no están limitados ya que las partículas metálicas de tungsteno funcionan para aumentar la velocidad de recalentamiento. La función de las partículas metálicas de tungsteno como un aditivo potenciador del recalentamiento permite una amplia ventana de funcionamiento y flexibilidad para añadir las partículas metálicas de tungsteno en cualquier punto conveniente, incluso en presencia de compuestos activos que contienen fósforo en la fase de fundido.

De esta manera, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno junto con los compuestos de fósforo tanto como una mezcla en una corriente de carga de alimentación en la zona de esterificación o de prepolímero, o como alimentaciones separadas, pero añadidas a la mezcla de reacción dentro de la zona simultáneamente. De manera alternativa, se pueden añadir partículas metálicas de tungsteno a una mezcla de reacción dentro de la zona de esterificación después que se ha añadido un compuesto de fósforo a la misma zona y antes de que se complete la

reacción de esterificación.

Los compuestos típicos que contienen fósforo añadidos en la fase de fundido incluyen los compuestos ácidos que contienen fósforo reconocidos en la técnica. Los ejemplos adecuados de dichos aditivos incluyen ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fitofosfórico, ácidos carboxifosfónicos, y cada uno de sus derivados incluyendo ésteres ácidos de fosfato tales como fosfato mono y diésteres, y ésteres no ácidos de fosfato tales como trimetil fosfato, trietil fosfato, tributil fosfato, tributoxietil fosfato, tris(2-etilhexil) fosfato, trioctil fosfato, trifenil fosfato, tritolil fosfato, etilenglicol fosfato, trietil fosfonoacetato, dimetilmetil fosfonato, tetraisopropil metilendifosfonato, mezclas de mono, di, y triésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, y 2-etilhexanol, o las mezclas de cada uno, entre otros.

Además de añadir partículas metálicas de tungsteno al polímero virgen, tanto para preparar un concentrado como para añadirlas puras a la fase de fundido después de los reactores de prepolimerización o a una zona de moldeo por inyección, se pueden añadir también partículas metálicas de tungsteno para el reciclado del polímero después del uso (PCR). Se añaden partículas metálicas de tungsteno que contienen PCR a polímeros vírgenes a granel mediante mezcla sólido/sólido o alimentando ambos sólidos en una extrusora. Alternativamente, se añaden ventajosamente partículas metálicas de tungsteno que contienen polímeros de PCR a la fase de fundido para preparar polímero virgen entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado. La It.V. de la fase de fundido después de la zona de prepolimerización es suficientemente elevada en este punto para permitir al PCR mezclarse en fundido con el fundido virgen. Alternativamente, Se puede añadir el PCR al finalizador. En cualquier caso, el PCR añadido a la fase de fundido virgen puede contener las partículas metálicas de tungsteno. Las partículas metálicas de tungsteno se pueden combinar con PCR mediante cualquiera de los procedimientos señalados anteriormente, o alimentarse por separado a y mezclarse en fundido en un reactor calentado, seguido por la adición del PCR fundido que contiene las partículas metálicas de tungsteno a la fase fundida virgen en estos puntos de adición.

Se pueden añadir otros componentes a las composiciones de la presente invención para potenciar las propiedades de rendimiento de los polímeros de poliéster. Se pueden incluir, por ejemplo, adyuvantes de la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes desmoldantes, compuestos, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes que crean núcleo, compuestos reductores de acetaldehído, otros adyuvantes potenciadores de la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas tales como talco y rellenos y similares. El polímero puede contener también pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, penta eritritol, y otros poliacidos o dioles formadores de poliésteres conocidos generalmente en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la materia y no requiere una extensa discusión. Cualquiera de estos compuestos se puede usar en la presente composición. Es preferible que la presente composición esté esencialmente comprendida por una mezcla de polímero termoplástico y partículas metálicas de tungsteno, estado solo presente una cantidad modificante de otros ingredientes.

Los ejemplos de otros aditivos de potenciación de la velocidad de recalentamiento que se pueden usar en combinación con las partículas metálicas de tungsteno incluyen negro de humo, antimonio metálico, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro, y similares, así como colorantes absorbentes del infrarrojo cercano, incluyendo, pero sin limitarse a, los dados a conocer en la Patente de los Estados Unidos Nº 6.197.851.

El óxido de hierro, que es preferiblemente negro, se puede usar en forma muy finamente dividida, por ejemplo, entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 200 μm , o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10,0 μm , o entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 5,0 μm . Las formas adecuadas de óxido de hierro negro incluyen, pero no se limitan a, magnetita y maghemita. Se prefiere menos el óxido de hierro rojo ya que imparte un matiz rojo indeseable al polímero resultante. Dichos óxidos se describen, por ejemplo, en las páginas 323-349 del Pigment Handbook, Vol. 1 (1973), John Wiley & Sons.

Las composiciones de la presente invención pueden contener opcionalmente de manera adicional uno o más compuestos absorbentes del UV. Un ejemplo incluye los compuestos absorbentes del UV que se unen covalentemente a la molécula de poliéster ya sea como un monómero, un grupo lateral, o un grupo terminal. Los compuestos absorbentes del UV adecuados son térmicamente estables a las temperaturas del procesamiento del poliéster, absorben en el intervalo de entre aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm, y no son extraíbles del polímero. Los compuestos absorbentes del UV, proporcionan preferiblemente menos de aproximadamente un 20%, más preferiblemente menos de aproximadamente un 10%, de transmitancia de la luz UV que tiene una longitud de onda de 370 nm a través de la pared de una botella de 305 μm de espesor. Los compuestos absorbentes del UV químicamente reactivos adecuados pueden incluir, por ejemplo, compuestos de metino sustituidos.

Los compuestos adecuados, sus procedimientos de fabricación y la incorporación en poliésteres se dan a conocer adicionalmente en la Patente de los Estados Unidos Nº 4.617.374. El(los) compuesto(s) absorbente(s) de UV puede(n) estar presente(s) en cantidades entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 5.000 ppm en peso, preferiblemente entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 1.500 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 ppm en peso. Se pueden usar también dímeros de compuestos absorbentes del UV. Se pueden usar las mezclas de dos o más compuestos absorbentes del UV. Además, debido a que los compuestos absorbentes del UV se hacen reaccionar con o copolimerizarse en el esqueleto del polímero, los polímeros resultantes muestran una procesabilidad mejorada que incluye una pérdida reducida del compuesto absorbente del ultravioleta debido a la

contaminación superficial y/o a la volatilización y similares.

Las composiciones de poliéster de la presente invención, adecuadas para el moldeo, se pueden usar para formar una variedad de artículos conformados, que incluyen películas, láminas, tubos, preformas, artículos moldeados, recipientes, y similares. Se conocen los procedimientos adecuados para la formación de los artículos en incluyen la extrusión, el moldeo por soplado con extrusión, el moldeo por colada, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado con estiramiento, la termoformación, y similares.

Los poliésteres de esta invención pueden también, opcionalmente, contener estabilizantes del color, tales como algunos compuestos de cobalto. Estos compuestos de cobalto se pueden añadir como acetatos de cobalto o alcoholatos de cobalto (sales de cobalto o alcoholes superiores). Se pueden añadir como disoluciones en etilenglicol. Se pueden preparar resinas de poliéster que contengan cantidades elevadas de aditivos de cobalto como un lote maestro para la adición a una extrusora. La adición de aditivos de cobalto como tóners de color es un procedimiento usado para minimizar o eliminar el color amarillo, b*, de la resina. Otros compuestos de cobalto tales como el aluminato de cobalto, el benzoato de cobalto, el cloruro de cobalto y similares se pueden usar también como estabilizantes del color. Es también posible añadir algunos inhibidores de dietilenglicol (DEG) para reducir o evitar la formación de DEG en el producto final de resina. Preferiblemente, un tipo específico de inhibidor de DEG comprendería una composición que contiene acetato de sodio para reducir la formación de DEG durante la esterificación y policondensación del diol aplicable con el ácido dicarboxílico o hidroxialquilo, o ácido carboxílico sustituido con hidroxialcoxi. Es también posible añadir inhibidores de la rotura por agrietamiento para mejorar la resistencia a la rotura por agrietamiento de las botellas, o laminados, producidos a partir de esta resina.

Con respecto al tipo de poliéster que se puede utilizar, se puede utilizar cualquier poliéster, copoliéster, etc., de matiz neutro de elevada transparencia, en la forma de una resina, polvo, lámina, etc, para lo cual se desea mejorar el tiempo de recalentamiento o el tiempo de calentamiento de la resina. De esta manera, los poliésteres preparados tanto a partir de la ruta de tereftalato de dimetilo como de la ruta del ácido tereftálico o sus diversos homólogos como conocen bien los expertos en la técnica junto con catalizadores convencionales en cantidades convencionales y que utilizan procedimientos convencionales que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención. Además, se puede preparar el tipo de poliéster de acuerdo con la polimerización fundida, la polimerización en estado sólido, y similares. Adicionalmente, se puede utilizar la presente invención para preparar revestimientos en polvo de turbidez baja de elevada transparencia. Se muestra a continuación en el presente documento un ejemplo de un tipo preferido de resina de poliéster de elevada transparencia en el que se produce resina de poliéster utilizando cantidades específicas de catalizadores de antimonio, cantidades bajas de fósforo y un agente añil que puede ser un compuesto de cobalto.

Tal como se ha señalado anteriormente, el poliéster se produce de una manera convencional 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 contienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser un alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o un arilo, o arilo sustituido con alquilo que contiene de 8 a 16 átomos de carbono. Se puede utilizar también un diéster de alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o un diéster de arilo sustituido con alquilo que tiene de 10 a 20 átomos de carbono. De manera deseable, los dioles pueden contener de 2 a 8 átomos de carbono y preferiblemente es etilenglicol. Además, se pueden usar también glicoléteres que tengan de 4 a 12 átomos de carbono. Generalmente, la mayor parte de los poliésteres comúnmente producidos se preparan tanto de tereftalato de dimetilo como de ácido tereftálico con etilenglicol. Cuando se preparan revestimientos de resina en polvo, se usa a menudo neopentilglicol en cantidades sustanciales.

Las áreas específicas de uso del poliéster incluyen situaciones en las que existen preformas que se calientan a continuación para formar un producto final, por ejemplo, como en el uso de preformas que se moldean por soplado para formar una botella, por ejemplo, una botella de bebida, y similares. Otro uso está en las bandejas preformadas, copas preformadas, y similares, que se calientan y estiran para formar el producto final. Adicionalmente, la presente invención es aplicable a revestimientos en polvo de turbidez aún baja y claros y muy transparentes, en los que se desea una película transparente deseada o similar.

Esta invención se puede ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de las formas de realización preferidas, aunque deberá entenderse que estos ejemplos se incluyen meramente a fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención a no ser que se indique específicamente de otra manera.

Ejemplos

Ejemplo 1

En este ejemplo, se adquirieron partículas metálicas de tungsteno se Alfa Aesar (Número de depósito 44210) que tenían un tamaño de partículas establecido de menos de 1 μm . Se encontró que las partículas tenían una d_{50} de 0,42 μm , con un tamaño de partículas que variaba desde aproximadamente 0,20 μm a aproximadamente 0,72 μm , tal como se midió mediante microscopía de barrido electrónico.

Se añadieron partículas metálicas de tungsteno durante la composición fundida a una resina PET comercial, el Polímero VORIDIAN™ 9921 (un copolímero de PET que se ha cristalizado y que tiene una It.V. de 0,8 dUg, disponible de Eastman

Chemical Company, Kingsport, Tennessee). Se preparó un concentrado que contenía 479,9 ppm de tungsteno usando el Polímero VORIDIAN 9921 como la resina base. Se llevaron a cabo extrusiones usando una extrusora de un único husillo de una pulgada (2,54 cm) con un cabezal de mezcla Saxton y Pineapple. Se equipó también la extrusora con capacidad de agregación. A continuación los concentrados se dejaron caer en Polímero 9921 a diferentes concentraciones que variaban desde 5 ppm a 479,9 ppm. Durante el procedimiento de composición, se usó el Polímero 9921 para purgar varias veces el cilindro de la extrusora para asegurar que no se produzca contaminación cruzada entre los diferentes lotes.

Tras la composición del fundido, se moldearon discos con un diámetro de 3 cm y un espesor de 0,17 cm usando un Microcomponedor/Microinyector Daca®. Se prepararon también discos moldeados a partir del polímero 9921 como un control. A continuación se usaron los discos moldeados para las medidas del color (L^* , a^* , b^* y la turbidez) y el recalentamiento.

Se llevó a cabo la medida del color de los discos moldeados de la siguiente manera. Se usó un espectrofotómetro HunterLab UltraScan para medir L^* , a^* y b^* en los tres discos apilados juntos (aproximadamente 0,51 cm de espesor). Se hizo funcionar el instrumento usando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y una geometría esférica de integración. Las medidas del color se realizaron en el modo de transmisión total (TTRAN), en el que se midieron la luz transmitida directamente a través de la muestra y la luz que se dispersaba de manera difusa. Los discos se apilaron juntos usando un soporte en la parte frontal de la fuente de la luz, con la luz normalmente incidente sobre la superficie del disco. Se determinó la turbidez como la relación de la intensidad de la luz difusa a la intensidad total de luz transmitida por el espécimen. Se calculó la turbidez de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$Turbidez = \left(\frac{Y_{transmisión\ difusa}}{Y_{transmisión\ total}} \right) \times 100$$

donde Y representa la intensidad de la luz.

Se llevó a cabo la medida del recalentamiento en los discos moldeados tal como sigue. Se colocó el disco sobre un soporte que estaba en contacto con la muestra a lo largo solo de sus bordes. A continuación, un accionador movió automáticamente el disco por debajo de un pirómetro y midió la temperatura inicial (T_i). A continuación el disco se movió a una distancia fija por debajo de una carcasa de una lámpara equipada con un bulbo (bulbo de proyección GE DYH, 250 W, 120 V) que funcionaba a 60 V. La muestra se expuso a luz radiante durante 20 segundos. La temperatura de color de la lámpara fue aproximadamente de 2.200°C . Tras el calentamiento, el disco retornó automáticamente hasta el pirómetro en el que la temperatura superficial (T_f) del área central del lado que se enfrentó a la lámpara (lado frontal) se registró dos segundos después que la lámpara se apagara. Se utilizó un ciclo de enfriamiento de 90 segundos entre ensayos consecutivos, durante el cual un ventilador enfrió la carcasa de la lámpara antes de introducir la muestra siguiente. A continuación se calculó el índice de recalentamiento (conocido como RHI) comparando la diferencia de temperatura de una muestra de ensayo con la de la muestra del control tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$RHI = \frac{(T_f - T_i)_{muestra}}{(T_f - T_i)_{control}}$$

Tal como se muestra en la Figura 1, Tablas 1 y 2 siguientes, el tamaño de partículas del polvo de tungsteno estaba en el intervalo de $0,20\ \mu\text{m}$ a $0,72\ \mu\text{m}$ con un valor promedio de $0,42\ \mu\text{m}$, y una desviación estándar de $0,11\ \mu\text{m}$.

Tabla 1. Cuantiles del análisis del tamaño de partículas

Porcentaje acumulativo	Notación estadística	Diámetro de partículas (μm)
100,00%	máximo	0,71
99,50%		0,71
97,50%		0,68
90,00%		0,56
75,00%	cuartil	0,50
50,00%	mediana	0,42
25,00%	cuartil	0,33
10,00%		0,27

Porcentaje acumulativo	(continuación) Notación estadística	Diámetro de partículas (µm)
2,50%		0,22
0,50%		0,21
0,00%	mínimo	0,21

Tabla 2. Momentos del análisis del tamaño de partículas

Promedio	0,42
Desviación estándar	0,11
Error promedio estándar	0,01
Promedio superior del 95%	0,44
Promedio inferior del 95%	0,40
N	110

- 5 Se determinó la concentración final de tungsteno en los polímeros mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) usando un instrumento Optima 2000 de Perkin-Elmer. En la Tabla 3 se muestran los niveles de carga del tungsteno y los resultados del color y del recalentamiento.

Tabla 3. Resultado del color y del recalentamiento de las muestras compuestas fundidas con tungsteno como un aditivo de recalentamiento

Muestra	Aditivo de recalentamiento	Concentración medida de tungsteno (ppm)	RHI	L*	a*	b*	Turbidez	WI CIE
1	Ninguno	0	1,00	83,60	-0,80	4,20	2,26	41,98
2	W	479,9	1,38	54,65	-1,18	1,85	37,72	9,33
3	W	44,6	1,05	79,25	-0,92	4,53	6,64	31,31
4	W	91,2	1,09	76,31	-0,97	4,64	11,20	24,97
5	W	183,5	1,18	70,22	-1,11	4,00	18,55	17,60
6	W	410,7	1,39	54,80	-0,83	2,33	35,82	6,09
7	W	39,7	1,06	79,66	-0,87	4,44	6,70	32,63
8	W	14,1	1,03	82,52	-0,86	4,15	3,57	39,98
9	W	76,4	1,10	77,19	-0,86	3,78	9,94	31,37

10

La Figura 2 muestra la relación entre el RHI y la concentración de tungsteno (nota: en este ejemplo, el RHI se calcula usando el Polímero 9921 como la muestra de referencia). Estos resultados muestran que las partículas metálicas de tungsteno son muy eficaces en el aumento del RHI de la resina base.

15

En la Figura 3, se ilustra la relación entre el RHI y L* para un poliéster que contiene partículas metálicas de tungsteno. Los resultados muestran que cuando se compone en PET, las partículas metálicas de tungsteno proporcionan valores de L* satisfactorios.

La Figura 4 muestra la correlación entre el RHI y la turbidez para el Polímero 9921 que contiene partículas metálicas de tungsteno.

20

Las Figuras 5 y 6 muestran que la adición de partículas metálicas de tungsteno al Polímero 9921 produce solo cambios insignificantes en los resultados del color (a* y b*).

Ejemplo 2

25

En este ejemplo, el concentrado de Polímero 9921 que contiene 479,9 ppm de partículas de tungsteno tal como se describe en el Ejemplo 1, se usó para preparar preformas y botellas. Se concentró el combinado con Polímero Voridian™ CM01, que es un copolímero de PET que no contiene aditivo de recalentamiento, para dar concentraciones finales de tungsteno de 62 ppm y 100 ppm. Se prepararon preformas de botellas de veinte onzas (567 gramos) normalizadas usando una máquina de moldeo por inyección BOY (22D) operada a una temperatura de fusión de 280°C y un ciclo de

tiempo de 30s.

Se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos de moldeo por soplado usando la unidad de moldeo por soplado Sidel SB02/3 con el fin de comprobar el recalentamiento de cada composición. El primer conjunto de experimentos se llevó a cabo con el fin de evaluar las velocidades de recalentamiento, o la temperatura superficial de la preforma (PST), de las preformas que contenían partículas de tungsteno. Una serie de cinco preformas se pasaron en la parte frontal de los calentadores infrarrojos de cuarzo y se midió la PST de cada composición: El valor superior de la PST, el valor superior de la velocidad de recalentamiento (o RHI) de la composición. En la Tabla 4 se muestran las configuraciones de la lámpara infrarroja para la unidad de moldeo por soplado Sidel SB02/3. El tiempo de calentamiento de la preforma en los calentadores fue de 38 segundos, y la salida de energía de los calentadores infrarrojos de cuarzo se configuró a un 64%.

Tabla 4. Configuraciones de la lámpara SBO2/3 de Sidel. Señalar que las lámparas en las Zonas 6 a 8 no se encendieron

Zona de calentamiento	Lámparas ENCENDIDA=1 APAGADA=0			
	Configuración de energía 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	1	1
Zona 1	90	1	1	1

En el segundo conjunto de experimentos, se cambió la energía del horno para soplar las botellas de las diferentes composiciones a una PST similar para seguir siendo consistentes con la distribución del material en las botellas finales con diferentes niveles de partículas de tungsteno. La PST se ha controlado para que sea 115°C en este conjunto de experimentos.

Se llevaron a cabo las medidas del color en las preformas usando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emplea geometría esférica de óptica difusa/8° (iluminación/ángulo de visión). La escala de color empleada fue la escala CIE LAB con iluminante D65 y un observador especificado a 10°. Se midieron preformas de veinte onzas (567 gramos), que tenían un espesor de la pared lateral de 0,0154 pulgadas (0,391 cm), una altura total de 3,93 pulgadas (9,98 cm) y un diámetro externo de 0,846 pulgadas (2,148 cm), se midieron en un modo de transmisión regular usando la norma ASTM D1746, "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting". Se mantuvieron las preformas en su lugar en el instrumento usando un soporte de la preforma, disponible de HunterLab, y se promediaron las medidas por triplicado, a la vez que se giraba la muestra 90° alrededor de su eje central entre cada medida.

Se midió la turbidez de la pared lateral de la botella usando un equipo BYK-Gardner (Silver Spring, MD) Haze-Gard Plus de acuerdo con la norma ASTM D 1003 sobre las secciones de las paredes laterales de las botellas con un espesor de la pared lateral de 0,012 pulgadas (0,034 cm).

Los resultados que se muestran en la Tabla 5 muestran que las formulaciones que contienen partículas de tungsteno tuvieron una PST elevada en comparación con CM01, indicando que las partículas de tungsteno fueron muy eficaces en la absorción de la energía de los calentadores infrarrojos de cuarzo de la máquina de moldeo por soplado.

Tabla 5. Temperatura superficial de la preforma (PST) en una configuración de energía del horno del 64% y resultados de color de la preforma

Muestra	Resina	Aditivo de recalentamiento	Conc. medida de tungsteno (ppm)	PST (°C)	Preforma L*	Color a*	Resultados b*
10	CM01	ninguno	0	110	81,23	-0,4	2,79
11	CM01	W	62	119	75,52	-0,8	2,63
12	CM01	W	100	123	71,02	-0,89	2,55

Tal como se muestra en la Tabla 6, las formulaciones que contienen partículas de tungsteno (entradas 14 y 15) requirieron menor energía del horno a una PST de 115°C en comparación con la resina CM01 (entrada 13). Esto ilustra adicionalmente que las partículas de tungsteno producen solo un aumento insignificante en la turbidez de la pared lateral de la botella.

- 5 Tabla 6. Turbidez de la pared lateral para botellas sopladas a la misma temperatura superficial de la preforma (PST). Señalar que se proporciona también la energía del horno necesaria para alcanzar la misma PST en cada muestra

Muestra	Resina	Aditivo de recalentamiento	Concentración medida de tungsteno (ppm)	Energía del horno (%)	PST (°C)	Turbidez de la pared lateral de la botella (%)
13	CM01	ninguno	0	59	115	1,01
14	CM01	W	62	61	115	1,61
15	CM01	W	100	57	115	1,94

Ejemplo 3

- 10 Las partículas de tungsteno que se describen en el Ejemplo 1 se añadieron a un procedimiento de polimerización de PET con el fin de determinar su efecto sobre la velocidad de recalentamiento y el color. Se prepararon los polímeros de la siguiente manera.

- 15 En la primera etapa, se preparó un oligómero de PET cargando ácido tereftálico purificado (PTA), ácido isoftálico purificado (PIA), etilenglicol (EG), y un catalizador de trióxido de antimonio (ATO) en un autoclave de 2 l. La formulación fue como sigue: 651,0 de PTA, 13,0 g de PIA, 396,0 g de EG y 0,249 de ATO. Las materias primas se hicieron reaccionar a 245°C y 40 psig ($2,75 \times 10^5$ N/m²) durante 200 minutos. Al final de la reacción, se descargó el oligómero resultante desde el reactor y se le dejó solidificar a temperatura ambiente y a continuación se pulverizó en un polvo grueso.

- 20 En la segunda etapa, se preparó un polímero a partir del oligómero de la siguiente manera. Se cargó el oligómero (121 g) en un matraz de polimerización de 500 ml equipado con un cabezal polimérico, un agitador de hélice, una entrada de nitrógeno, una trampa de condensación en hielo seco, y una fuente de vacío. Se usó un baño metálico como la fuente de calentamiento. Se llevó a cabo la polimerización en tres etapas usando las siguientes condiciones:

Etapas 1 (prepolímero temprano): 272°C, 18665 N/m², 70 minutos

Etapas 2 (prepolímero): 275°C, 2667 N/m², 70 minutos

Etapas 3 (policondensación): 285°C, 333 N/m², 100 minutos

- 25 El polvo de tungsteno se dispersó en EG (hasta una concentración final de 4,2% en peso de tungsteno en EG) y a continuación se añadió una porción de la dispersión al procedimiento de polimerización durante el prepolímero. Se añadió fósforo como una disolución de ácido fosfórico en EG (1% de P) inmediatamente después de la carga. Se preparó una serie de polímeros con cargas de tungsteno de entre 0 ppm (control) a 287 ppm. Usando este procedimiento, se produjeron polímeros con una lt.v. de 0,62 dUg que contenían 220 ppm de antimonio como catalizador, 30 ppm de fósforo y 0-130 ppm de tungsteno. Se determinaron las concentraciones de antimonio y fósforo mediante fluorescencia de rayos X (XRF), y se determinó la concentración final de tungsteno en los polímeros mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

- 30 Se prepararon discos moldeados, y se prepararon el RHI y el color tal como se describe en el Ejemplo 1. En el caso de los polímeros lab, se calculó la velocidad de recalentamiento usando un polímero del control que contenía 0 ppm de aditivo de recalentamiento En la Tabla 7 se proporcionan los resultados.

Tabla 7. Resultados del recalentamiento y el color de las muestras lab polimerizadas con tungsteno como aditivo de recalentamiento

Muestra	Aditivo de recalentamiento	Concentración medida de tungsteno (ppm)	RHI	L*	a*	b*	Turbidez
16	ninguno	0	1,00	81,4	-0,9	4,1	4,1
17	W	22	0,99	79,5	-0,2	5,5	5,3
18	W	45	1,02	78,9	-1,0	5,1	6,8
19	W	105	1,06	75,5	-1,1	5,7	11,3

Muestra	Aditivo de recalentamiento	(continuación)					
		Concentración medida de tungsteno (ppm)	RHI	L*	a*	b*	Turbidez
20	ninguno	0	1,00	81,3	-0,8	4,4	4,6
21	W	86,6	1,04	78,1	-1,1	5,2	9,9
22	W	120,8	1,06	76,9	-1,3	5,5	11,6

5 La Figura 7 muestra en base a la concentración, partículas metálicas de tungsteno con un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 0,42 μm fueron eficaces en el aumento del recalentamiento del polímero. La Figura 8 muestra que los polímeros que contienen partículas metálicas de tungsteno tienen valores de L* elevados. La Figura 9 muestra la correlación entre la velocidad de recalentamiento y la turbidez de los polímeros que contienen partículas de tungsteno.

10 La Figura 10 compara los resultados de L* y RHI cuando se componen partículas metálicas de tungsteno en el Polímero 9921, tal como se describe en el Ejemplos 1, y los resultados obtenidos cuando se añaden partículas de tungsteno durante el procedimiento de polimerización, tal como se describe en el Ejemplo 2. La representación gráfica muestra que el modo preferido de adición es durante el procedimiento de composición, debido a que el impacto en L* es inferior.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de poliéster adecuada para el moldeo, que comprende:

un polímero de poliéster; y

5 partículas metálicas de tungsteno en las que se proporciona el tungsteno metálico en el estado elemental, teniendo un tamaño promedio de partículas de 0,005 μm a 10 μm , dispersadas en el polímero de poliéster en una cantidad de 0,5 ppm a 500 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

2.- La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tamaño promedio de partículas de las partículas metálicas de tungsteno es de 0,05 μm a 5 μm .

10 3.- La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tamaño promedio de partículas de las partículas metálicas de tungsteno es de 0,05 μm a 2 μm .

4.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en una cantidad de 1 ppm a 450 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

5.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en una cantidad de entre 1 ppm a 400 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

15 6.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en una cantidad de entre 1 ppm a 300 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

7.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en una cantidad de entre 5 ppm a 250 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

20 8.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en una cantidad de entre 5 ppm a 200 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

9.- La composición de poliéster de la reivindicación, en la que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en una cantidad menor de 500 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.

10.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que el polímero de poliéster comprende tereftalato de polietileno modificado con uno o más de entre ácido isoftálico o 1,4-ciclohexanodimetanol.

25 11.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que la composición de poliéster está en la forma de una preforma de botella para bebida.

12.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que la composición de poliéster está en la forma de una botella para bebida.

30 13.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que la composición de poliéster está en la forma de un artículo moldeado.

14.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que el polímero de poliéster comprende una fase continua, y en la que las partículas metálicas de tungsteno están dispersas dentro de la fase continua.

35 15.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno tienen un tamaño promedio de partículas de 0,08 μm a 1,1 μm , y proporcionan la composición de poliéster con un índice de velocidad de recalentamiento de al menos 1,05, manteniendo a la vez la composición de poliéster a un brillo L^* de 70 o más con un índice de velocidad de recalentamiento de 1,05.

16.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno comprenden partículas revestidas de tungsteno.

40 17.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno comprenden esferas huecas comprendidas por tungsteno.

18. La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que la partículas metálicas de tungsteno comprenden una aleación de tungsteno que incluye tungsteno y uno o más de: germanio, hierro, cromo, molibdeno, titanio, vanadio, carbono, o tántalo.

45 19.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno comprenden una aleación de tungsteno, en la que el tungsteno está presente en una cantidad de al menos 30% en peso, con respecto al peso total de la aleación de tungsteno.

20.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno comprenden una aleación de tungsteno, en la que el tungsteno está presente en una cantidad de al menos 50% en peso, con respecto al

peso total de la aleación de tungsteno.

21.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno comprenden una aleación de tungsteno que incluye tungsteno y uno o más de: germanio, hierro, cromo, níquel, molibdeno, titanio, vanadio, carbono, o tántalo.

5 22.- La composición de poliéster de la reivindicación 21, en la que la aleación comprende además, en una cantidad de no más de 10% en peso, uno o más de: oro, plata, cobre, aluminio, manganeso, o silicio.

23.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno tienen una distribución de tamaño de partículas en la que la separación (S) es de 0 a 10.

10 24.- La composición de poliéster de la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas de tungsteno tienen una distribución de tamaño de partículas en la que la separación (S) es de 0,01 a 2.

25.- La composición de poliéster de la reivindicación 1 que tiene recalentamiento mejorado, que comprende:

un polímero de poliéster en el que los restos de poli(tereftalato de etileno) comprenden al menos un 90% en peso del polímero de poliéster; y

15 partículas metálicas de tungsteno en las que el tungsteno metálico se proporciona en el estado elemental, teniendo un tamaño promedio de partículas de 0,05 μm a 2 μm , dispersadas aleatoriamente en el polímero de poliéster en una cantidad de 5 a 50 ppm, en la que la composición de poliéster tiene un índice de recalentamiento de 1,05 o más y un nivel de brillo L^* de 70 o más con el índice de velocidad de recalentamiento de 1,05.

26.- Un procedimiento para producir una composición de poliéster, que comprende:

20 una etapa de esterificación que comprende transesterificar un diéster de ácido carboxílico con un diol, o esterificar directamente un ácido dicarboxílico con un diol, para obtener uno o más de entre un monómero de poliéster o un oligómero de poliéster;

una etapa de policondensación que comprende hacer reaccionar el uno o más de un monómero de poliéster o un oligómero de poliéster en una reacción de policondensación en presencia de un catalizador de policondensación para producir un polímero de poliéster con una It.V de 0,50 dUg a 1,1 dUg;

25 una etapa de particulación en la que el polímero de poliéster se solidifica dando partículas;

una etapa opcional de polimerización en estado sólido en la que el polímero sólido se polimeriza con una It.V. de 0,70 dUg a 1,2 dUg; y

30 una etapa de adición de partículas que comprende añadir y dispersar partículas metálicas de tungsteno en las que el tungsteno metálico se proporciona en el estado elemental para proporcionar una cantidad de 5 ppm a 250 ppm en peso del polímero polimerizado en estado sólido, en el que la etapa de adición de partículas se produce antes, durante, o después de cualquiera de las etapas anteriores.

35 27.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el procedimiento comprende además una etapa de conformación, tras la etapa de polimerización en estado sólido, comprendiendo la etapa de conformación fundir y extrudir el polímero sólido resultante para obtener un elemento conformado con las partículas metálicas de tungsteno dispersadas en el anterior.

28.- E procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en el que la etapa de adición de partículas se produce durante o después de la etapa de polimerización en estado sólido y antes de la etapa de conformación.

40 29.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la etapa de adición de partículas comprende añadir las partículas metálicas de tungsteno como un concentrado termoplástico antes de, o durante, la etapa de conformación, comprendiendo el concentrado termoplástico las partículas metálicas de tungsteno en una cantidad de 50 ppm a 5.000 ppm, con respecto al peso del concentrado termoplástico.

30.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que las partículas metálicas de tungsteno tienen un tamaño promedio de partícula de 0,005 μm a 10 μm .

45 31.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la etapa de adición de partículas se lleva a cabo antes de, o durante, la etapa de policondensación.

32.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la etapa de adición de partículas se lleva a cabo antes de, o durante, la etapa de particulación.

33.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la etapa de adición de partículas se lleva a cabo antes de, o durante, la etapa de polimerización en estado sólido.

- 34.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la etapa de adición de partículas se lleva a cabo antes de, o durante, la etapa de conformación.
- 35.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el ácido dicarboxílico comprende ácido tereftálico.
- 5 36.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el diéster de ácido dicarboxílico comprende tereftalato de dimetilo.
- 37.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el diol comprende etilenglicol.
- 38.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el ácido dicarboxílico comprende ácido naftaleno dicarboxílico.
- 10 39.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que el ácido dicarboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático.
40. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el que el concentrado de polímero termoplástico comprende:
- partículas metálicas de tungsteno, en una cantidad que varía desde 0,15% en peso y hasta 35% en peso en base al peso del concentrado termoplástico; y
- 15 un polímero termoplástico, en una cantidad de al menos 65% en peso en base al peso del concentrado termoplástico
- 41.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 40, en el que el polímero termoplástico comprende uno o más de: un poliéster, una poliolefina, o un policarbonato.
- 20 42.- Un procedimiento para fabricar una preforma de poliéster, que comprende alimentar un poliéster a granel fundido o sólido y una composición de concentrado de poliéster líquida, fundida o sólida a una máquina para fabricar la preforma, comprendiendo la composición de concentrado partículas metálicas de tungsteno en las que el tungsteno metálico se proporciona en un estado elemental, teniendo un tamaño promedio de partículas de 0,005 μm a 10 μm , para obtener una preforma que tiene de 5 ppm a 250 ppm de partículas metálicas de tungsteno, en base al peso de la preforma de poliéster.
- 25 43.- El procedimiento de la reivindicación 42, en el que las partículas metálicas de tungsteno están presentes en la composición de concentrado en una cantidad de al menos 0,15% en peso.
- 44.- El procedimiento de la reivindicación 42, en el que el polímero de concentrado de poliéster comprende los mismos restos que el polímero de poliéster a granel.
- 45.- El procedimiento de la reivindicación 42, en el que el poliéster a granel y el concentrado de poliéster se alimentan a la máquina en corrientes separadas.
- 30 46.- El procedimiento de la reivindicación 42, en el que el concentrado de poliéster comprende el reciclado del poliéster posterior al consumo.
- 35 47.- El procedimiento de la reivindicación 26, que comprende añadir una composición de concentrado de poliéster a un procedimiento en fase fundida para la fabricación de polímeros de poliéster vírgenes, comprendiendo dicha composición de concentrado de poliéster partículas metálicas de tungsteno en las que el tungsteno metálico se proporciona en el estado elemental, teniendo un tamaño promedio de partículas de 0,005 μm a 10 μm , para obtener la composición de poliéster con 5 ppm a 250 ppm de partículas metálicas de tungsteno, en base al peso de la composición de poliéster.
- 48.- El procedimiento de la reivindicación 47, en el que el concentrado de poliéster se añade a la fase fundida cuando la fase fundida tiene una lt.V. que está comprendida dentro de +/- 0,2 lt.V. unidades de la lt.V. del concentrado de poliéster.

Figura 1

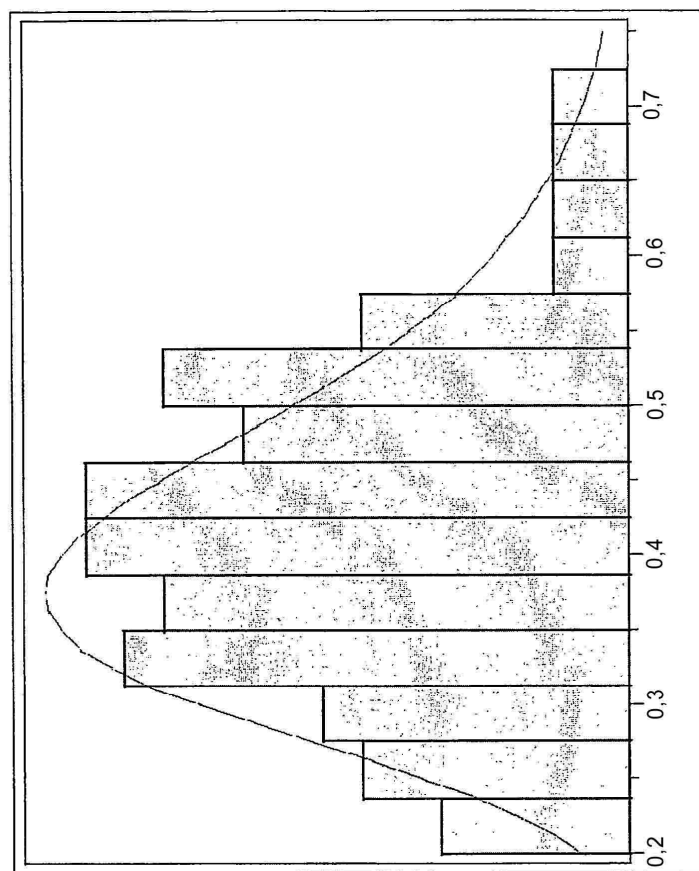


Figura 2

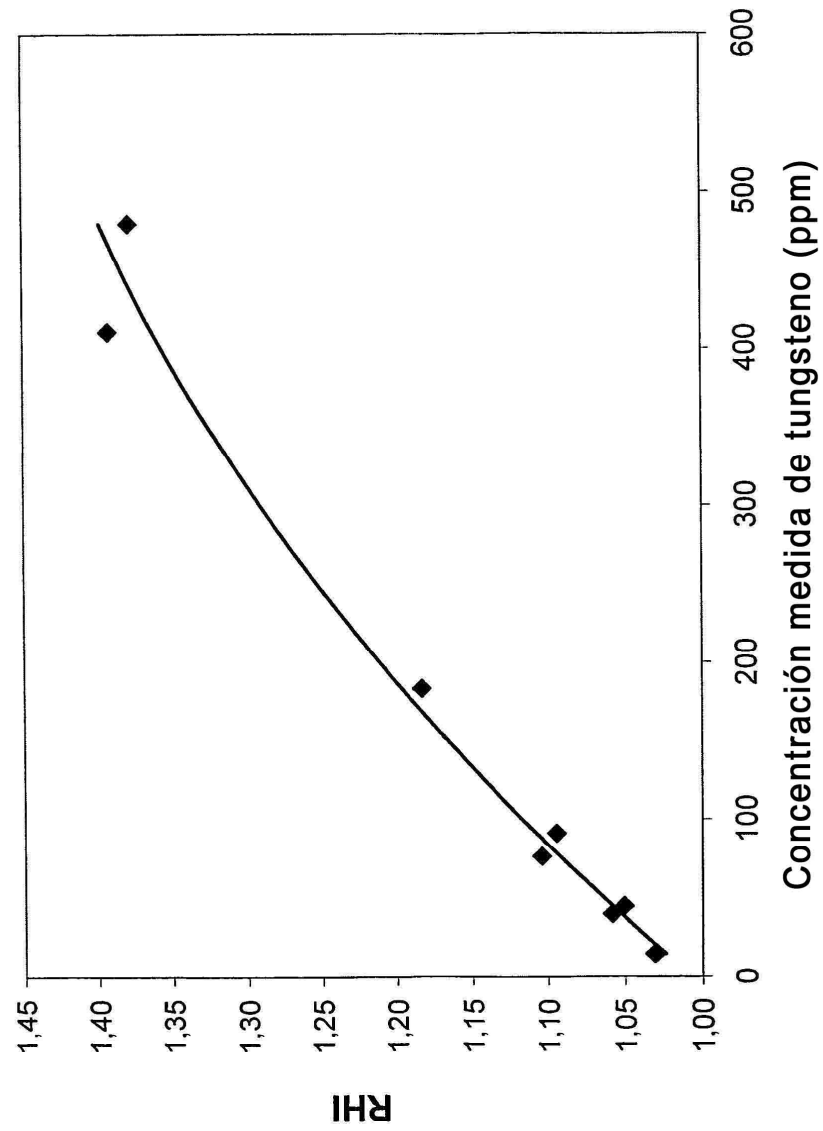


Figura 3

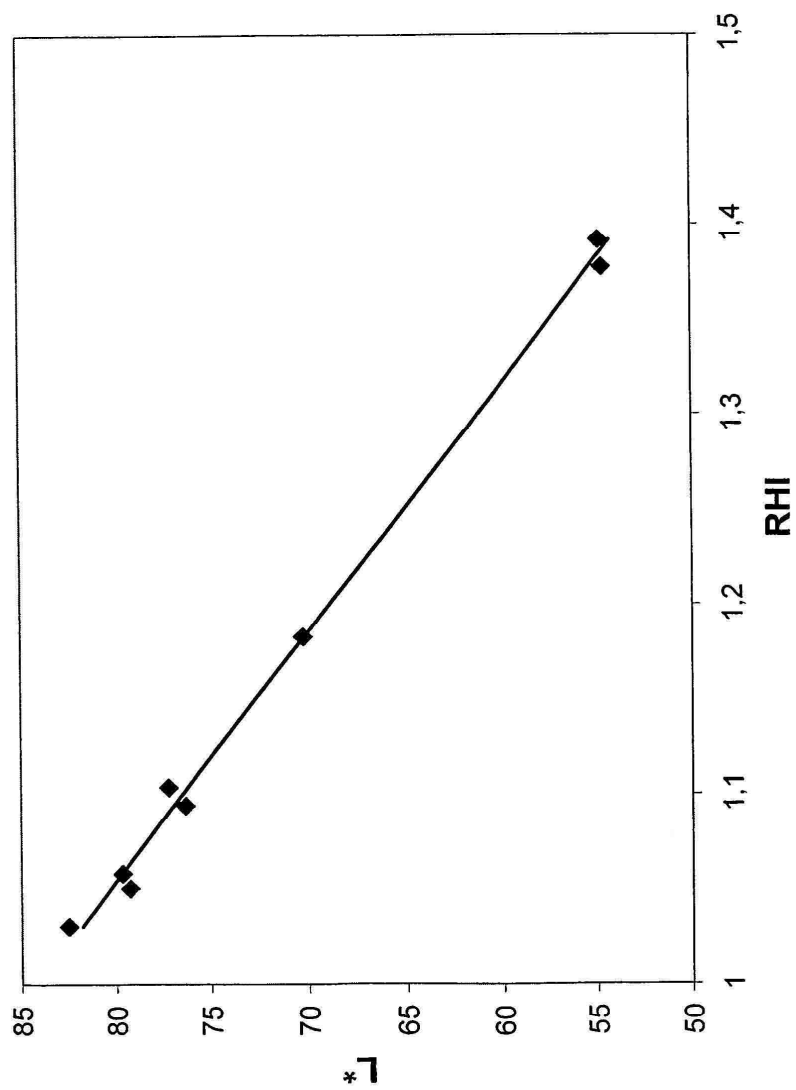


Figura 4

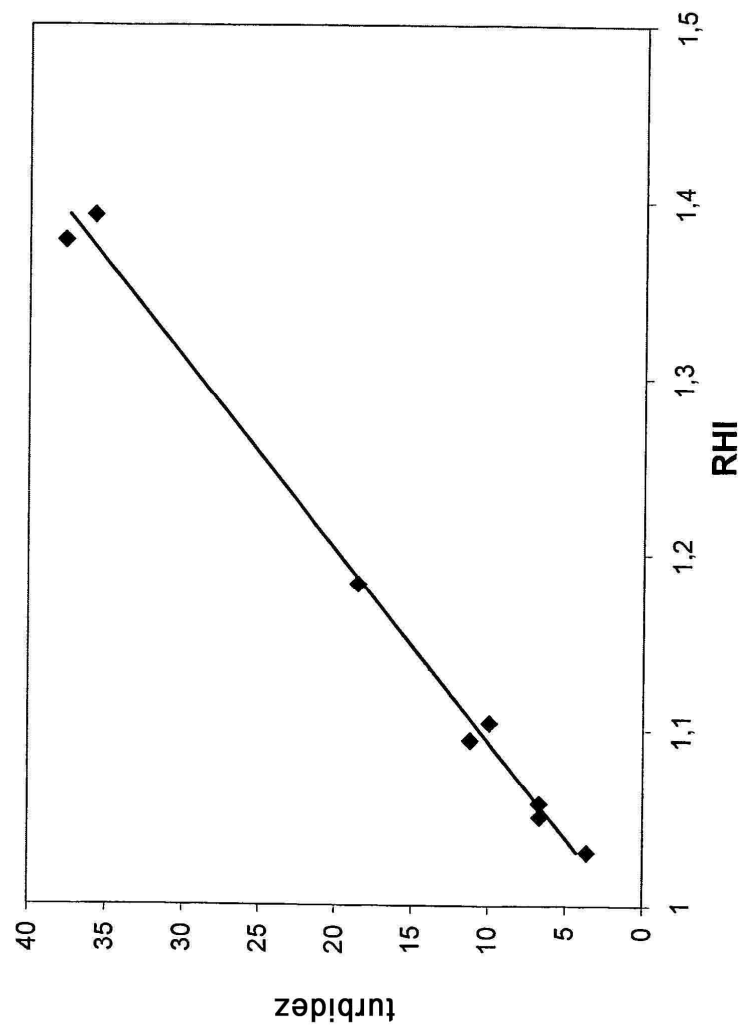


Figura 5

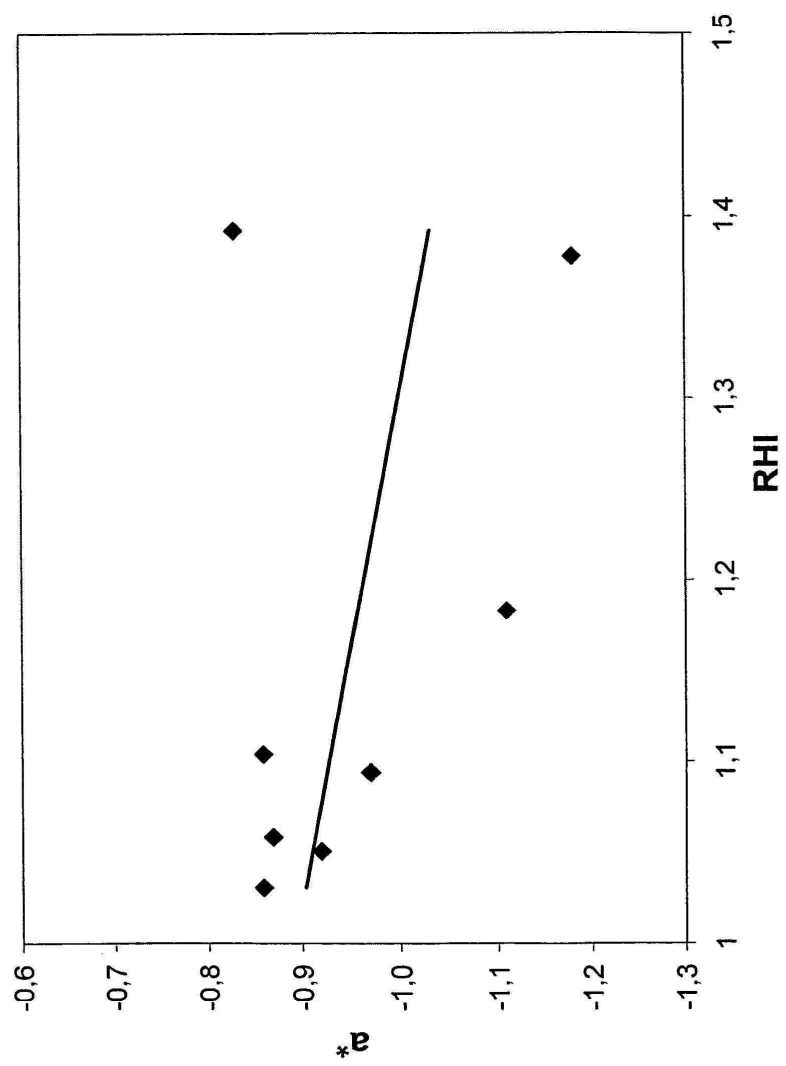


Figura 6

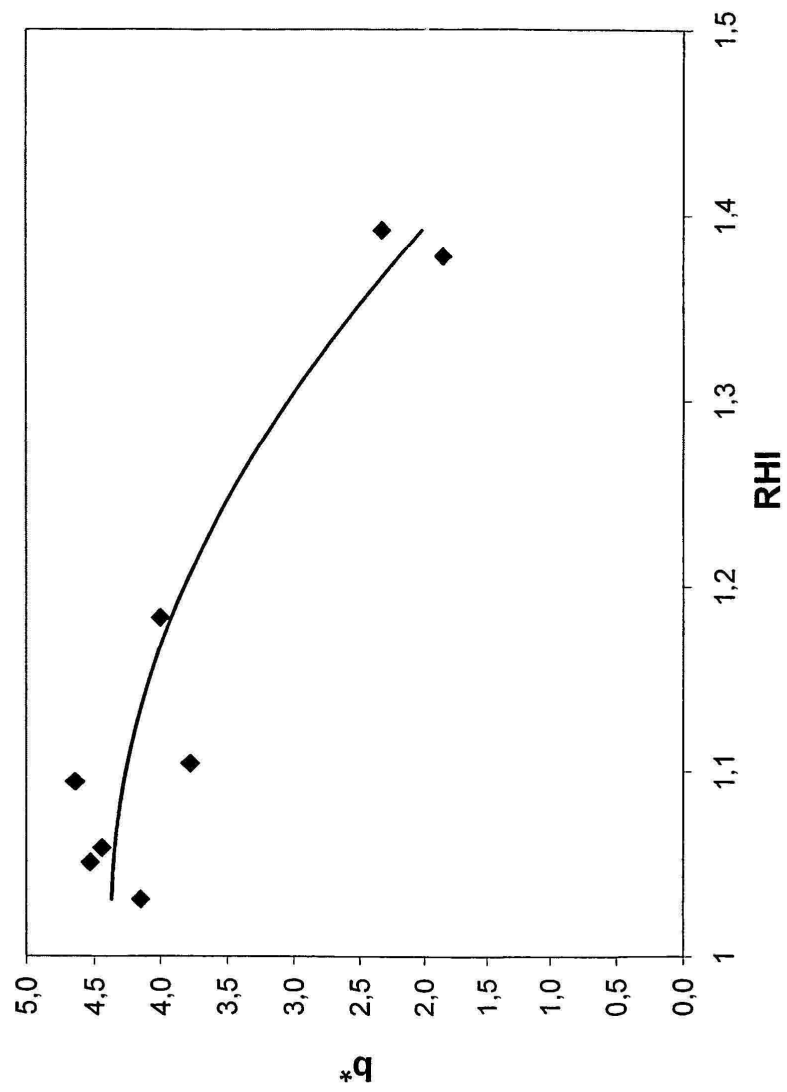


Figura 7

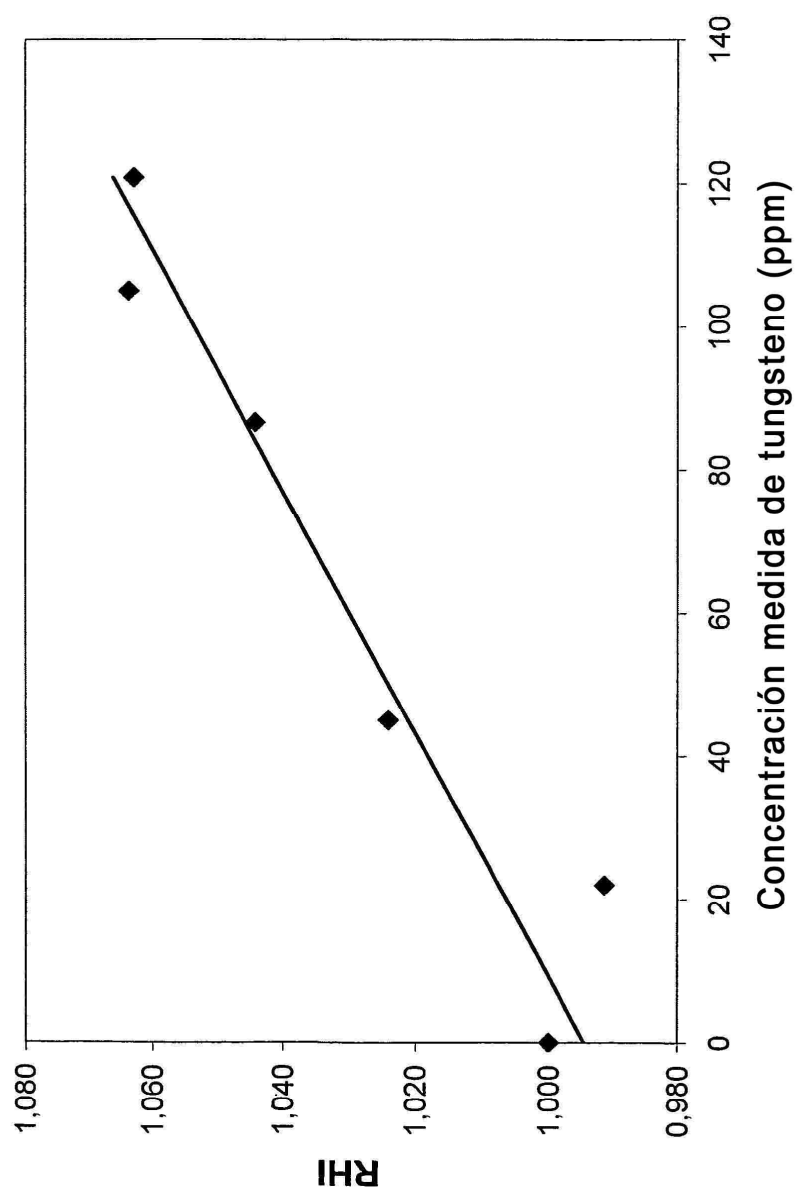


Figura 8

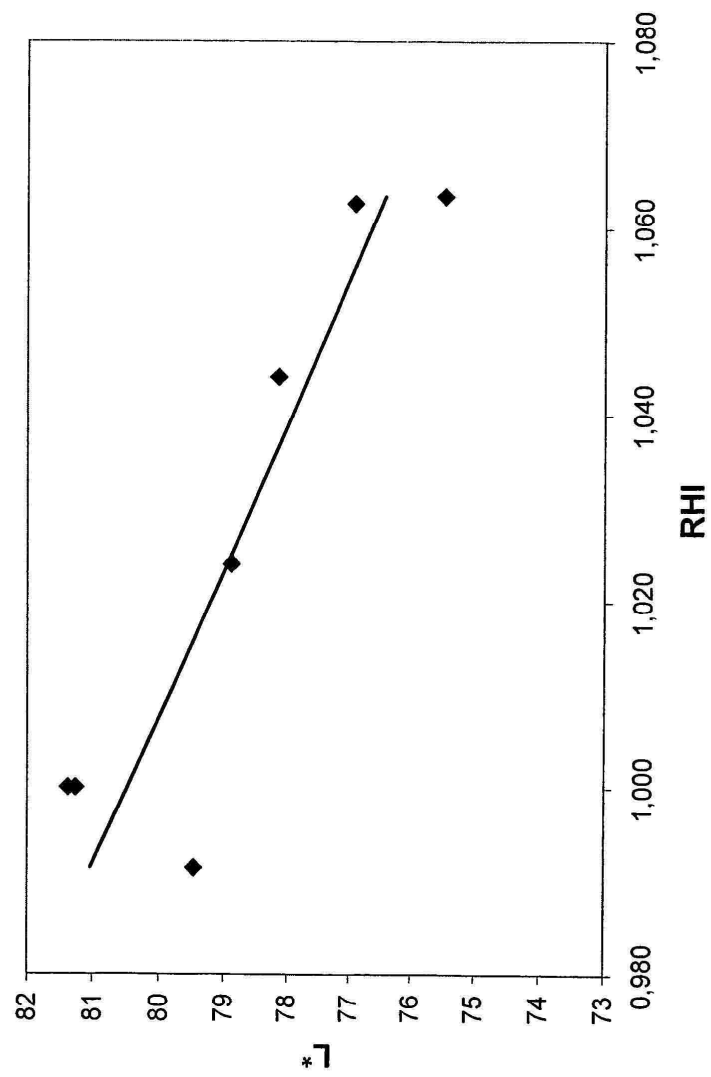


Figura 9

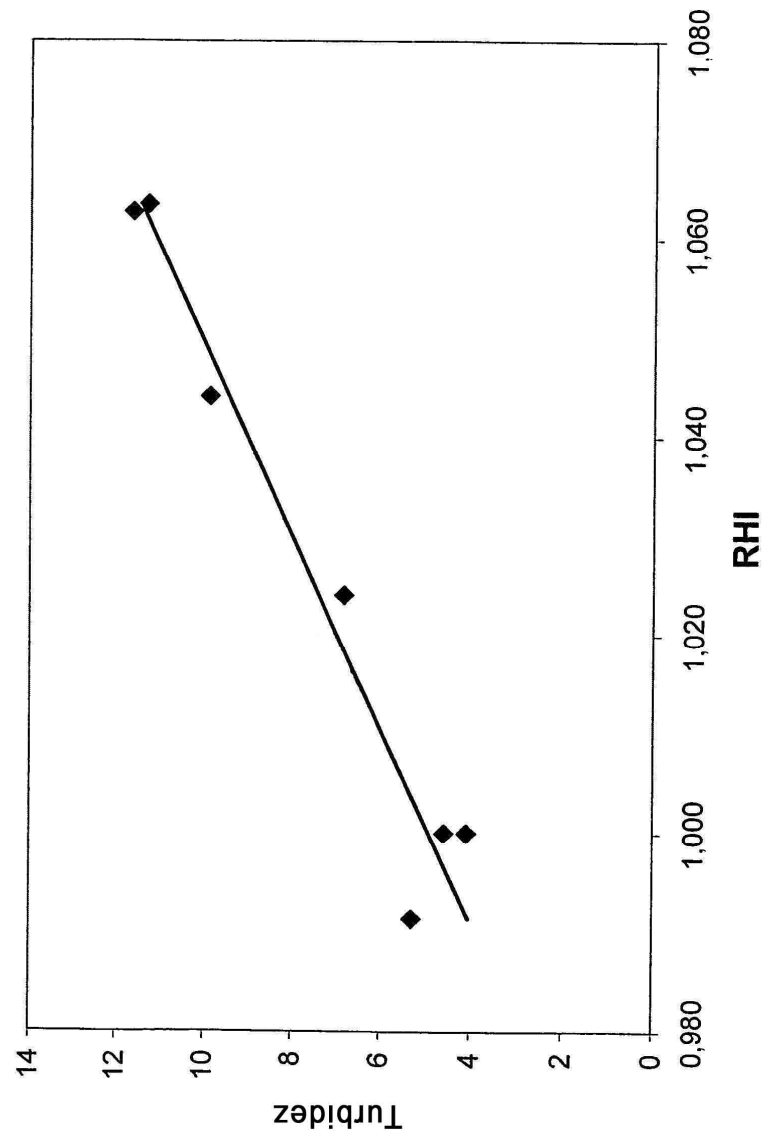


Figura 10

