

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 681**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2006 E 06773181 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1891130**

54 Título: **Polímeros de poliéster en fase fundida de alta viscosidad intrínseca con tasas de generación de acetaldehído aceptables**

30 Prioridad:

16.06.2005 US 154208

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

08.07.2013

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)
Ricardo Margain No. 444 Torre sur, Piso 16 Col.
Valle del Campestre
66265 San Pedro Garza García, Nuevo León , MX**

72 Inventor/es:

JERNIGAN, MARY, THERESE

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 411 681 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros de poliéster en fase fundida de alta viscosidad intrínseca con tasas de generación de acetaldehído aceptables

5

1. Campo de la invención

La invención se refiere a polímeros de poliéster que tienen una alta viscosidad intrínseca obtenida en la fase fundida, y más en particular a polímeros de poliéster de alta viscosidad intrínseca policondensados con un catalizador de antimonio en la fase fundida, que tienen un contenido aceptable de acetaldehído después del procesamiento en fundido sin la adición de un depurador de acetaldehído.

10

2. Antecedente de la invención

El polímero de poliéster hecho en un procedimiento de fabricación en fase fundida contiene acetaldehído, y dichos polímeros posteriormente refundidos generan cantidades adicionales de acetaldehído. El acetaldehído es indeseable porque imparte un sabor perceptible, problemático en el envasado de refrescos carbonatados y agua. La formación del acetaldehído es una reacción de dos etapas. En la primera etapa, la degradación térmica de la cadena de poliéster da como resultado la creación de precursores de acetaldehído. En la segunda etapa, los precursores del acetaldehído reaccionan para formar el acetaldehído. La presencia de acetaldehído ("AA") en preformas y botellas se puede rastrear hasta dos fuentes. La primera fuente de AA se produce en el procedimiento en fase fundida para fabricar el polímero. Esta clase de AA se llama AA residual o libre, y es la cantidad medible real de AA presente sobre o en los pelets de polímero de poliéster que han sufrido ambas etapas de reacción del AA en la fase fundida para hacer el polímero de poliéster. Sin embargo, en el procedimiento en fase fundida para fabricar el polímero, las cadenas de poliéster térmicamente degradadas (primera etapa) producen precursores de AA, p. ej., especies que tienen grupos terminales vinilo, y no todos estos precursores de AA avanzan a la segunda etapa de reacción para formar AA en la fabricación en fase fundida. Sin embargo, estos precursores de AA como se discute con más detalle a continuación, reaccionan para formar AA en un tiempo posterior tras el refundido de los pelets de polímero de poliéster para hacer los artículos moldeados.

15
20
25
30

Siendo todos los demás parámetros iguales, la cantidad de AA generada en la fabricación en fase fundida y el número de precursores de AA hechos en la fabricación en fase fundida aumenta considerablemente al aumentar la VI (o peso molecular) del polímero. Para prevenir la acumulación de AA y precursores de AA a niveles inaceptables, se continúa la policondensación del polímero hasta una extensión limitada de modo que el polímero se hace a una baja VI en la fase fundida, solidifica, y después polimeriza más en el estado sólido en condiciones de oxígeno bajo y temperaturas suficientemente bajas para prevenir que el polímero funda.

35

La segunda fuente de AA es la cantidad adicional de AA generada cuando los sólidos de poliéster se funden en una zona de procesamiento de la masa fundida (p. ej., extrusora o máquina de moldeo por inyección) por transformadores para hacer las preformas de botellas. Los precursores de AA presentes en los sólidos se convierten en AA en las condiciones de fusión para generar más AA que el que estaba originalmente presente en las partículas sólidas de poliéster alimentadas a la zona de procesamiento de la masa fundida (segunda etapa de reacción del AA). Además, la historia de la masa fundida adicional en la zona de procesamiento puede producir más degradación térmica de la cadena de poliéster (más de la primera etapa de reacción del AA); por lo tanto, se pueden formar precursores de AA adicionales y reaccionar para formar AA (más de la segunda etapa del AA). Este fenómeno se conoce como tasa de generación de AA. Por lo tanto, se puede reducir la cantidad de AA residual o libre presente de los pelets a un valor de 5 ppm o menos, o incluso 3 ppm o menos, y producir todavía una preforma, hecha en una máquina de moldeo por inyección con una temperatura del barril de 285°C y un tiempo de permanencia de la masa fundida de aproximadamente 108 segundos, que contiene niveles más altos de AA de 13 ppm. Cuando se forman las botellas por soplado de las preformas, los altos niveles de AA pueden impactar de forma adversa en el sabor de la bebida contenida en dichas botellas.

40
45
50

Hay varias causas para la formación de AA residual y precursores de AA que producen tasas de generación de AA altas. Una causa es que el catalizador de policondensación usado en la fase fundida no está adecuadamente estabilizado y/o desactivado en el polímero de poliéster sólido, y durante el refundido en la zona de procesamiento de la masa fundida puede continuar catalizando la conversión de precursores de AA presentes en el polímero para formar AA durante el procesamiento de la masa fundida. Por lo tanto, el estabilizar y/o desactivar adecuadamente el catalizador de policondensación, reduce la cantidad de AA generado durante el procesamiento de la masa fundida (reduce la tasa de generación de AA), incluso aunque los precursores de AA puedan estar presentes en la masa fundida. Aunque la estabilización y/o desactivación del catalizador reduce el AA generado en las posteriores etapas de procesamiento de la masa fundida, no obstante, parte del AA es generado en virtud del calor aplicado para fundir el polímero produciendo más degradación térmica y por el nivel

55
60

menor de actividad catalítica que puede permanecer para convertir algunas de las especies precursoras de AA en AA. Además, la facilidad con la que los catalizadores metálicos pueden desactivarse difiere de un metal a otro. Por ejemplo, los catalizadores basados en Sb metálico requieren ácidos más fuertes con niveles más altos para desactivarlos.

5

Otra causa de la formación de AA residual y precursores de AA es la degradación térmica de los polímeros de poliéster en la fase fundida que se hace más frecuente al aumentar la VI del polímero a temperaturas altas. Cuando no se usa la polimerización en estado sólido para aumentar el peso molecular, puede ser necesario un tiempo de permanencia de la fase fundida más largo para producir el peso molecular necesario para el soplado de botellas a partir de preformas que tengan las propiedades requeridas. Esta exposición de la fase fundida prolongada aumenta la extensión de la degradación térmica; por lo tanto, la producción de PET exclusivamente en la fase fundida con una tasa de AA libre y/o de generación de AA aceptable durante el posterior moldeo es mucho más difícil que el escenario convencional en el que una parte del aumento molecular se produce en un procedimiento en fase sólida. Junto con una etapa en fase fundida más corta que genera menos precursores de AA, los procedimientos convencionales tienen la ventaja añadida del gas de la polimerización en estado sólido que arrastra fuera la mayor parte del AA.

El problema de controlar la presencia de AA y precursores de AA producidos en la fabricación en fase fundida se ha discutido en el documento EP 1188783 A2, equivalente a la patente de EE.UU. nº 6.559.271 B2. Esta patente propone que la cantidad de AA y precursores de AA se pueda limitar manteniendo la temperatura de la reacción durante toda la etapa de policondensación por debajo de 280°C, usando un catalizador de titanio altamente activo con una dosificación baja para limitar el tiempo de permanencia del polímero en la fabricación en fase fundida, y usando un exceso de depurador de AA añadido en la fabricación en fase fundida. Observando que era particularmente importante usar catalizadores altamente activos a temperaturas de reacción bajas, se encontró que el uso de catalizadores de Sb era un compromiso entre reactividad y selectividad, mientras que se encontró que los catalizadores altamente activos tales como el Ti eran un mejor compromiso con dosificaciones bajas y temperatura de reacción bajas. Para controlar la generación de AA a partir de precursores de AA producidos en la fabricación en fase fundida, esta patente enseña la desactivación del catalizador con un compuesto de fósforo tarde hacia o después del final de la policondensación, para así permitir que el catalizador promueva el aumento de peso molecular a una viscosidad intrínseca (V.It.) de 0,63 dl/g y mayor. Finalmente, la cantidad del depurador de AA o ligante añadido debe estar en exceso para así unir no solo el AA residual o libre producido en la fabricación en fase fundida, sino también unir cualquier AA generado en posteriores etapas de procesamiento de la masa fundida.

El problema con el procedimiento de usar un depurador de acetaldehído es que son caros independientemente de cuando se añadan. El problema de añadir depuradores de acetaldehído a la fabricación en fase fundida es que una parte del depurador es consumida por el acetaldehído libre presente en la fabricación en fase fundida, requiriéndose así la adición de una cantidad en exceso de depurador para unir el acetaldehído formado posteriormente. Al aumentar la cantidad de depurador de acetaldehído añadida en la fabricación en fase fundida, aumenta el coste y el grado de color amarillo impartido al polímero por el depurador, en especial si se usa la clase de depuradores que contienen grupos amina. Además, la eficacia del depurador también puede estar deteriorada al sufrir dos historias térmicas cuando el poliéster se funde, en especial cuando una de las historias térmicas es en condiciones de alto vacío, alta temperatura y alta viscosidad (como en la policondensación en fase fundida) donde la estabilidad térmica de algunos tipos de depuradores puede estar comprometida y puede haber pérdidas debido a la volatilidad del depurador. Con algunos depuradores, la cantidad de color amarillo impartida por el depurador puede aumentar al aumentar el número de historias térmicas de la masa fundida. Sería deseable, por lo tanto, producir partículas de polímero de poliéster sólidas de alta VI que no contengan depuradores de acetaldehído añadidos en la fase fundida y que tengan todavía tanto una baja tasa de generación de AA como niveles bajos de acetaldehído residual cuando se alimenta a una zona de procesamiento de la masa fundida posterior.

La patente de EE.UU. 5.898.058 recomienda usar uno cualquiera de una serie grande de catalizadores de policondensación convencionales (con combinaciones de catalizadores de Sb y uno de catalizadores basados en Co, Zn, Mg, Mn o Ca ilustrados y/o reivindicados) en los que los catalizadores son desactivados tarde. Esta patente señala que el catalizador de policondensación de antimonio tradicional empezará a catalizar o promover la degradación del polímero, conduciendo a la formación de acetaldehído y al amarilleamiento del polímero. Una vez que la reacción de policondensación se ha completado esencialmente, la reacción adicional permite que el catalizador degrade el polímero y forme acetaldehído y un color amarillo. La patente describe la fabricación de precursores de poliéster con una V.It. de aproximadamente 0,64 y 0,62 dl/g, o 0,60 dl/g que se aumentó a una V.It. de 0,81 dl/g por polimerización en estado sólido. La patente señala que las técnicas de polimerización en estado sólido son útiles para aumentar la V.It. del poliéster a estos niveles más altos.

Se sabe que la producción de polímeros de poliéster de VI alta en la fase fundida es problemática porque a alta

temperatura la reacción de degradación conduce a la formación de acetaldehído y precursores de acetaldehído, y se hace más difícil eliminar el AA de la masa fundida al aumentar la viscosidad de la masa fundida. Por consiguiente, el aumento del peso molecular en la masa fundida en el pasado se ha limitado a un número razonablemente bajo (p. ej., V.It. de aproximadamente 0,63 o menos), seguido de más avance del peso molecular del polímero en el estado sólido.

El documento US 6384180 describe un procedimiento para producir poliésteres (en particular PET), que incluye el uso de un catalizador de antimonio y un aditivo de fósforo ácido. Un requisito principal para la etapa de polimerización de acuerdo con la enseñanza del documento US 6384180 es que dicha polimerización se realiza en presencia tanto de un catalizador adecuado como de un aditivo de fósforo. El punto exacto de introducción del catalizador no es crítico siempre que tanto el catalizador como el aditivo se introduzcan antes de empezar la etapa de polimerización.

El documento US 6489434 se refiere a un procedimiento de fabricación de copoliéster para botellas de PET con bajo contenido de acetaldehído. De acuerdo con la descripción del documento US 6489434, es esencial una etapa de policondensación en estado sólido.

El documento US 2002/128427 se refiere a un procedimiento para producir poliésteres con un contenido reducido de acetaldehído libre por una policondensación catalizada en la masa fundida. El procedimiento se basa en el uso de catalizadores de policondensación muy activos, y en la desactivación de estos catalizadores por la adición de inhibidores que contienen fósforo y por medio de la adición de sustancias que se unen al acetaldehído.

El documento US 6020421 se refiere a composiciones de poliéster de poli(tereftalato de etileno), en las que la cantidad de un trímero del tereftalato de etileno en la masa fundida ha disminuido. De acuerdo con el procedimiento del documento US 6020421, se usan compuestos de fósforo específicos.

En vista de la técnica, sería deseable obtener la alta VI enteramente en la fase fundida con eliminación de la etapa de polimerización en estado sólido, para así evitar los costes de equipamiento y conversión significativos asociados con esta etapa. Además, las partículas sólidas de alta VI producidas en la fase fundida deberían tener una tasa de generación de AA aceptable para la aplicación sin la presencia de una sustancia que se una al AA durante el procesamiento de la masa fundida para formar artículos. Preferiblemente, los sólidos alimentados a una zona posterior de procesamiento de la masa fundida deben tener un contenido de acetaldehído residual aceptable para la aplicación sin necesidad de añadir un exceso de un depurador de acetaldehído al procedimiento de producción en fase fundida.

3. Resumen de la invención

Ahora se proporciona un procedimiento resistente y sencillo para hacer un polímero de poliéster de alta VI sin la adición de depuradores de AA en la fase fundida, mientras que se proporciona una partícula adecuada como alimentación a una zona posterior de procesamiento de la masa fundida para hacer preformas que tengan una tasa de generación de acetaldehído aceptable para la aplicación, y que preferiblemente contengan acetaldehído residual aceptable para la aplicación. Ahora se proporciona un procedimiento para producir polímeros de poliéster sólidos que comprende añadir un estabilizante y/o un desactivante del catalizador de Sb a una masa fundida de polímero que tiene una V.It de al menos 0,68 dl/g, preferiblemente un compuesto que contiene fósforo; y posteriormente solidificar la masa fundida en partículas sólidas de polímero de poliéster o artículos moldeados que no contienen depuradores orgánicos de acetaldehído.

Específicamente, la presente invención de acuerdo con la reivindicación 1, proporciona un procedimiento para producir partículas sólidas de polímero de poliéster, que comprende:

- a) policondensación de una composición de polímero de poliéster fundida en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio;
- b) continuar la policondensación de la composición de polímero de poliéster fundida hasta una V.It. de 0,68 dl/g o más; y
- c) después de alcanzar una V.It. de 0,68 dl/g o más, preferiblemente 0,70 dl/g o más y más preferiblemente 0,72 dl/g o más, añadir un estabilizante y/o un desactivante del catalizador de Sb a la masa fundida del polímero, preferiblemente un compuesto que contiene fósforo; y
- d) después de alcanzar una V.It. de 0,68 dl/g o más, solidificar la masa fundida en partículas sólidas de polímero de poliéster que no contienen depuradores orgánicos de acetaldehído.

Comparadas con las partículas en las que se omite la adición del desactivante/estabilizante en la etapa c), las partículas producidas por este procedimiento preferiblemente tienen una reducción de la tasa de generación de AA de al menos 10% o más, preferiblemente al menos 20% o más, más preferiblemente al menos 30% o más, y lo más preferiblemente de al menos 40% o más cuando se hacen hasta una V.lt. de al menos 0,68 dl/g. La reducción de la tasa de generación de AA se calcula restando las tasas de generación de AA de las partículas con etapa c) de la tasa de las partículas con omisión de la adición de estabilizante/desactivante y siendo todo lo demás igual, y dividiendo esta diferencia entre la tasa con omisión de la etapa c) y multiplicando por 100.

10 Preferiblemente, también se proporciona una etapa adicional del procedimiento después de la solidificación del poliéster del procedimiento de policondensación en fase fundida, en el que:

e) la cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce a un nivel de 10 ppm o menos en el estado sólido sin aumentar la V.lt. de las partículas en más de 0,03 dl/g.

15

La invención tiene la ventaja de hacer polímero con alta VI en la fase fundida evitando la adición de un exceso de depuradores de acetaldehído a la fase fundida que son caros y contribuyen a la formación de cuerpos de color. En lugar de controlar la formación de acetaldehído en el procedimiento en fase fundida por adición de un exceso de depurador de acetaldehído o reducir la V.lt. a un nivel bajo, se producen sólidos de polímero de poliéster en la

20 fabricación en fase fundida para que tengan una tasa de generación de acetaldehído baja mientras que preferiblemente se reduce el AA residual formado en la fabricación en fase fundida en las partículas sólidas, sin recurrir a la polimerización del polímero en estado sólido. El procedimiento preferido proporciona partículas sólidas que tienen una VI alta obtenida en la fabricación en fase fundida sin depuradores de acetaldehído y que son adecuadas como alimentación para una zona posterior de procesamiento de la masa fundida para hacer preformas u otros artículos.

En realizaciones preferidas, otras ventajas que se pueden conseguir es el uso de un procedimiento robusto y sencillo que permite la flexibilidad de evitar la polimerización en estado sólido de modo que se pueden añadir niveles altos de fósforo para promover la estabilización y/o desactivación del catalizador, sin preocuparse del impacto en la velocidad de polimerización en estado sólido y también permite el uso de catalizadores que contienen antimonio que pueden producir composiciones de polímero adecuadas para hacer artículos que tienen un brillo bueno (color L* alto) y amarilleamiento aceptable (color b* bajo).

4. Descripción detallada de la invención

35

La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención.

Debe indicarse que, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias en plural salvo que el contexto indique claramente otra cosa. Por ejemplo, la referencia al procesamiento o a hacer un "polímero", una "preforma", un "artículo", "recipiente" o "botella" se pretende que incluya el procesamiento o hacer una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, recipientes o botellas. Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero, se pretende que incluyan otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado.

45

Por "que comprende" o "que contiene" se entiende que al menos el compuesto, elemento, partícula o etapa del procedimiento etc. nombrado debe estar presente en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas de procedimiento etc., incluso si dichos otros compuestos, materiales, partículas, etapas de procedimiento etc. tienen la misma función que el nombrado, salvo que se excluya expresamente en las reivindicaciones.

50

También debe entenderse que la mención a una o más etapas de procedimiento no excluye la presencia de etapas de procedimiento adicionales antes o después de las etapas citadas combinadas o etapas de procedimiento intermedias entre esas etapas expresamente identificadas. Además, el título de las etapas de procedimiento es una forma conveniente de identificar actividades o etapas discretas, y salvo que se especifique otra cosa, las etapas de procedimiento citadas se pueden ordenar en cualquier secuencia. Expresar un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. Expresar una temperatura o un intervalo de temperatura en un procedimiento o de una mezcla de reacción, o de un fundido o aplicada a un fundido, o de un polímero o aplicada a un polímero, significa en todos los casos que se cumple la limitación si la temperatura aplicada, la temperatura real de la masa fundida o del polímero, o ambas están a la temperatura especificada o dentro del intervalo especificado.

60

Los valores de V.lt. descritos a lo largo de esta memoria descriptiva se exponen en unidades de dl/g calculadas a

partir de la viscosidad inherente medida a 25°C en 60% de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano en peso. Las muestras de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 ml. La viscosidad de las disoluciones de polímero se determina usando un viscosímetro diferencial modificado Viscotek. Se puede encontrar una descripción del principio de funcionamiento de los viscosímetros diferenciales en la norma ASTM D 5225. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la disolución. Las siguientes ecuaciones describen estas mediciones de la viscosidad de la disolución y los posteriores cálculos para la V.Ih. y a partir de la V.Ih. la V. It.:

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

10 en la que

η_{inh} = viscosidad inherente a 25°C a una concentración de polímero de 0,5 g/100 ml de 60% de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano en peso.

15 ln = logaritmo natural

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

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

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

20 La viscosidad intrínseca es el valor límite a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Está definida por la siguiente ecuación:

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

25 en la que

η_{int} = viscosidad intrínseca

η_r = viscosidad relativa = t_s/t_o

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

30

La calibración de los instrumentos implica el ensayo por triplicado de un material de referencia patrón y después aplicar las ecuaciones matemáticas adecuadas para producir los valores "aceptados" de V.Ih. Los tres valores usados para la calibración deben estar dentro de un intervalo de 0,010; si no lo están, se corrigen los problemas y se repiten los ensayos del patrón hasta que se obtengan tres resultados consecutivos dentro de este intervalo.

35

Factor de calibración = V.Ih. aceptada del material de referencia / Media de las determinaciones por triplicado.

La viscosidad inherente (η_{inh}) sin corregir de cada muestra se calcula a partir del viscosímetro relativo Viscotek

40 Modelo Y501 usando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = [\ln(P_2/KP_1)]/C$$

en la que

45 P_2 = La presión en el capilar P_2

P_1 = La presión en el capilar P_1

ln = logaritmo natural

K = constante de viscosidad obtenida a partir de la lectura de línea de base

C = concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente

50

La V.Ih. corregida, basada en la calibración con materiales de referencia patrón, se calcula como sigue:

V.Ih. corregida = V.Ih. calculada x factor de calibración

55 La viscosidad intrínseca (V.It. o η_{inh}) se puede calcular usando la ecuación de Billmeyer como sigue:

$$\eta_{inh} = 0,5[e^{0,5 \times V.Ih. corregida} - 1] + (0,75 \times V.Ih. corregida)$$

La referencia para calcular la viscosidad intrínseca (relación de Billmeyer) es *J. Polymer Sci.*; 4, pág. 83-86 (1949).

- 5 El color L^* o b^* se puede medir de muestras trituradas a un polvo o hechas a partir de un disco o de una preforma o de una pared de botella como se explica más adelante. Se considera que una muestra está dentro del intervalo de color L^* o b^* especificado en las reivindicaciones adjuntas si el valor de L^* o b^* referido obtenido a partir de una muestra medida por uno de estos procedimientos de ensayo, está dentro de los intervalos expresados en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, un valor del color b^* fuera de un intervalo de b^* especificado medido por un procedimiento de ensayo pero dentro de un intervalo de b^* especificado medido por otro procedimiento de ensayo se considera que es un polímero dentro del intervalo especificado porque cumple el intervalo de color b^* especificado por uno de los procedimientos de ensayo.

- 15 Las mediciones de los valores de color L^* y b^* se llevan a cabo en muestras preparadas de acuerdo con uno cualquiera de los siguientes procedimientos. Alternativamente, los valores de color se miden en polímeros de poliéster triturados hasta un polvo que pasa un tamiz de 3 mm.

20 Para las muestras en polvo, las mediciones de color se llevaron a cabo por reflectancia (incluida la especular) usando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que usa geometría óptica de esfera de luz difusa/8° (iluminación/ángulo de visión). Los resultados se describieron usando la escala CIELAB con el iluminante D65 y observador de 10°. El espectrofotómetro se normaliza regularmente y se usó el control de UV y se mantuvo la calibración siguiendo las recomendaciones de HunterLab. Se instala una placa de vidrio de puerto opcional en el puerto de reflectancia para minimizar la contaminación de la esfera. Los polvos se ponen en una celda de vidrio óptico. El vidrio de calidad óptica se empotra desde la parte frontal de la celda 1,57 mm y el propio vidrio tiene 2,34 mm de grosor. El área de la muestra es 1,80 mm de profundidad, 48,77 mm de ancho y 59,69 mm de alto. Los polvos se dejan asentar vibrando la muestra durante 20 s usando un Mini-Vortexer de laboratorio (VWR International, West Chester, PA). La celda de vidrio se mantiene plana contra el puerto de reflectancia y cubierta con una cubierta negra opaca. Se evalúa un solo empaquetamiento en la celda y la celda se retira y se sustituye por tres mediciones por triplicado de cada muestra. El valor expuesto debe ser la media de las tres repeticiones.

La invención se refiere a un procedimiento para producir partículas sólidas de polímero de poliéster que comprende:

- 35 a) policondensación de una composición de polímero de poliéster fundida en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio;
- b) continuar la policondensación de la composición de polímero de poliéster fundida hasta una V.lt. de 0,68 dl/g o más; y
- 40 c) después de alcanzar una V.lt. de 0,68 dl/g o más, añadir un estabilizante y/o un desactivante del catalizador de Sb a la masa fundida del polímero, preferiblemente un compuesto que contiene fósforo; y
- d) después de alcanzar una V.lt. de 0,68 dl/g o más, solidificar la masa fundida en partículas sólidas de polímero de poliéster que no contienen depuradores orgánicos de acetaldehído, y opcional pero preferiblemente
- 45 e) el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce a un nivel de 10 ppm o menos en el estado sólido sin aumentar la V.lt. de las partículas en más de 0,03 dl/g.

50 El "polímero de poliéster" de esta invención es cualquier polímero de poliéster termoplástico. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención se distinguen de los polímeros cristales líquidos y polímeros termoestables en que los polímeros termoplásticos no tiene una estructura ordenada apreciable mientras están en la fase líquida (fundida), se pueden volver a fundir y volver a conformar en un artículo moldeado, y los polímeros cristales líquidos y polímeros termoestables no son adecuados para las aplicaciones previstas tales como el envasado o estiramiento en un molde para hacer un recipiente. El polímero de poliéster contiene convenientemente unidades que se repiten de tereftalato de alquileno o naftalato de alquileno en la cadena de polímero. Son más preferidos los polímeros de poliésteres que comprenden:

60 (i) un componente ácido carboxílico que comprende al menos 80% en moles de los restos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, y

(ii) un componente hidroxilo que comprende al menos 80% en moles de los restos de etilenglicol o propanodiol,

basados en 100 por cien en moles de restos de componente ácido carboxílico y 100 por cien en moles de restos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

- 5 Normalmente, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) se preparan haciendo reaccionar un diol como el etilenglicol con un ácido dicarboxílico en forma del ácido libre o su éster dialquílico C₁-C₄ para producir un monómero y/o oligómeros de éster, que después se policondensan para producir el poliéster. Se puede hacer reaccionar más de un compuesto que contenga grupo o grupos ácido carboxílico o derivados de los mismos durante el procedimiento. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo o grupos
- 10 ácido carboxílico o derivados de los mismos que forman parte de dicho producto de poliéster comprenden el "componente ácido carboxílico". El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo o grupos ácido carboxílico o derivados de los mismos que están en el producto suma hasta 100. Los "restos" del o de los compuestos que contienen grupo o grupos ácido carboxílico o derivados de los mismos que están en dicho producto de poliéster se refieren a la parte de dicho o dichos compuestos que permanece en dicho producto de
- 15 poliéster después de que dicho o dichos compuestos condensen con un compuesto o compuestos que contienen grupo o grupos hidroxilo y además policondensen para formar cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

- Más de un compuesto que contiene grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos pueden formar parte del
- 20 o de los productos del polímero de poliéster. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos que forman parte de dicho o dichos productos de poliéster comprenden el componente de hidroxilo. El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos que forman parte de dicho o dichos productos de poliéster suman hasta 100. Los "restos" del o de los compuestos funcionales de hidroxilo o derivados de los mismos que forman
- 25 parte de dicho producto de poliéster se refieren a la parte de dicho o dichos compuestos que permanece en dicho producto de poliéster después de que dicho o dichos compuestos condensan con un compuesto o compuestos que contienen grupo o grupos ácido carboxílico o derivados de los mismos y además policondensan para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.
- 30 El % en moles de los restos hidroxilo y restos ácido carboxílico en el o los productos se puede determinar por RMN de protón.

En otra realización preferida, el polímero de poliéster comprende:

- 35 (a) un componente ácido carboxílico que comprende al menos 90% en moles o al menos 92% en moles o al menos 96% en moles de los restos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende al menos 90% en moles o al menos 92% en moles, o al menos 96%
- 40 en moles de los restos de etilenglicol,

basado en 100 por cien en moles de los restos del componente ácido carboxílico y 100 por cien en moles de los restos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

- 45 La reacción del componente ácido carboxílico con el componente hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a los porcentajes en moles expuestos ya que se puede utilizar un gran exceso del componente hidroxilo si se desea, por ejemplo, del orden de hasta 200% en moles con respecto al 100% en moles del componente ácido carboxílico usado. Sin embargo, el polímero de poliéster preparado mediante la reacción contendrá las cantidades establecidas de restos de ácido dicarboxílico aromático y restos de etilenglicol.
- 50 Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftaleno-dicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo C₁-C₄ y naftalatos de dialquilo C₁-C₄, tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

- Pueden estar presentes modificadores en una cantidad hasta 40% en moles o hasta 20% en moles o hasta 10%
- 55 en moles o hasta 8% en moles o hasta 4% en moles, basada en los moles totales de su respectivo componente en el polímero. Los modificadores mono-, tri-funcionales y superiores preferiblemente están presentes en cantidades de solo hasta aproximadamente 8% en moles o hasta 4% en moles.

- Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-
- 60 dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, el o los componentes ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos ácidos carboxílicos modificadores adicionales. Dichos compuestos ácidos carboxílicos modificadores adicionales incluyen compuestos ácidos monocarboxílicos, compuestos ácidos dicarboxílicos y compuestos con un número superior de grupos ácido

carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que preferiblemente tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que preferiblemente tienen de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que preferiblemente tienen de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como un componente o componentes ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares, siendo los más preferidos el ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico. Debe entenderse que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en la expresión "ácido carboxílico".

10 También los agentes de ramificación compuestos tiocarboxílicos y compuestos con un número superior de grupos de ácido carboxílico pueden modificar el poliéster, junto con ácidos monocarboxílicos terminadores de la cadenas.

Además de un componente hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente hidroxilo del presente poliéster puede incluir monooles, dioles o compuestos con un número superior de grupos hidroxilo modificadores adicionales. Los ejemplos de compuestos hidroxilo modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que preferiblemente tienen de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que preferiblemente tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de estos dioles incluyen dietilenglicol; 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-trimetilpentanodiol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-diethyl-propanodiol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di(hidroxi)etoxi-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-trimetilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroximetoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferiblemente comonómeros tales como ácido isoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

25 Las composiciones de pelets de poliéster pueden incluir mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) y/o poli(naftalatos de alquileno) junto con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster comprende una mayoría de polímeros de poliéster, más preferiblemente en una cantidad de al menos 80% en peso, o al menos 95% en peso y lo más preferiblemente 100% en peso, basado en el peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo cargas, compuestos o partículas inorgánicas, fibras, modificadores de impacto, u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan cargas, fibras o modificadores de impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.

35 Las composiciones de poliéster se pueden preparar por procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para realizar la esterificación y policondensación. Los procedimientos de fabricación de poliéster en fase fundida incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con un diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido de la policondensación en las zonas de prepolímero y terminación en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio; o intercambio de éster normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolimerización y terminación en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio.

45 Para ilustrar mejor, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados de los mismos que forman éster, y uno o más dioles se alimentan de forma continua en un reactor de esterificación que funciona a una temperatura entre aproximadamente 200°C y 300°C, y a una presión superior a la atmosférica de entre aproximadamente 0,07 kg/cm² a aproximadamente 4,9 kg/cm². El tiempo de permanencia de los reaccionantes típicamente está en el intervalo entre aproximadamente 1 y 5 horas. Normalmente, el o los ácidos dicarboxílicos se esterifican directamente con diol o dioles a presión elevada y a 50 una temperatura de aproximadamente 240°C a aproximadamente 285°C.

La reacción de esterificación se continúa hasta que se alcanza una conversión de un grupo ácido o éster de al menos 70%, pero más típicamente hasta que se alcanza una conversión de un grupo ácido o éster de al menos 85% para hacer la mezcla de oligómeros deseada (o conocida también como el "monómero"). La reacción para hacer la mezcla de oligómeros normalmente no está catalizada en el procedimiento de esterificación directa y está catalizada en los procedimientos de intercambio de éster. El catalizador que contiene antimonio se puede añadir opcionalmente en la zona de esterificación junto con las materias primas. Los catalizadores de intercambio de éster típicos que se pueden usar en una reacción de intercambio de éster entre el tereftalato de dialquilo y un diol incluyen alcóxidos de titanio y dilaurato de dibutilestaño, compuestos de cinc, compuestos de manganeso, cada uno usado individualmente o en combinación entre sí. Son adecuados cualesquiera otros 60 materiales catalizadores bien conocidos por los expertos en la materia. Sin embargo, en una realización más preferida, la reacción de intercambio de éster avanza en ausencia de compuestos de titanio. Los catalizadores basados en titanio presentes durante la reacción de policondensación tienen un impacto negativo en el color b*

haciendo la masa fundida más amarilla. Aunque se puede desactivar el catalizador basado en titanio con un estabilizante después de completar la reacción de intercambio de éster y antes de empezar la policondensación, en una realización más preferida, es deseable eliminar el potencial de la influencia negativa del catalizador basado en titanio en el color b^* de la masa fundida, llevando a cabo las reacciones de esterificación directa o de intercambio de éster en ausencia de cualquier compuesto que contenga titanio. Algunos catalizadores de intercambio de éster alternativos adecuados incluyen compuestos de cinc, compuestos de manganeso o mezclas de los mismos.

La mezcla de oligómeros resultante formada en la zona de esterificación (que incluye los procedimientos de esterificación directa y de intercambio de éster) incluye el monómero tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG, y pequeñas cantidades de agua como subproducto de la condensación que no se ha eliminado en la zona de esterificación, junto con otras pequeñas impurezas de las materias primas y/o posiblemente formadas por reacciones secundarias catalizadas, y otros compuestos opcionalmente añadidos tales como pigmentos y estabilizantes. Las cantidades relativas de BHET y especies oligómeras variará dependiendo de si el procedimiento es un procedimiento de esterificación directa en cuyo caso la cantidad de las especies oligómeras es significativa e incluso están presente como la especie mayoritaria, o es un procedimiento de intercambio de éster en cuyo caso predomina la cantidad relativa de BHET frente a las especies oligómeras. El agua se elimina a medida que avanza la reacción de esterificación con el fin de conducir el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación típicamente produce las especies de monómero y oligómero, si las hay, de forma continua en una serie de uno o más reactores. Alternativamente, las especies de monómero y oligómero en la mezcla de oligómeros se podría producir en uno o más reactores discontinuos. Sin embargo, se entiende que en un procedimiento para hacer PEN, la mezcla de reacción contendrá la especie monómera 2,6-naftalato de bis(2-hidroxietilo) y sus correspondientes oligómeros. En esta etapa, la V.I.t. no es medible o es inferior a 0,1. El grado medio de polimerización de la mezcla de oligómeros fundida normalmente es menor que 15, y a menudo menor que 7,0.

Una vez que la mezcla de oligómeros está hecha con el porcentaje de conversión deseado de grupos ácido o éster, es transportada desde la zona de esterificación o reactores a la zona de policondensación. El inicio de la reacción de policondensación en general está marcado por una temperatura de funcionamiento existente más alta que la temperatura de funcionamiento en la zona de esterificación, o una notable reducción de la presión comparada con la zona de esterificación o ambos. En algunos casos, la reacción de policondensación está marcada por temperaturas de funcionamiento existentes superiores y presiones inferiores (normalmente por debajo de la atmosférica) que la temperatura de funcionamiento y presión existentes en la zona de esterificación. Las reacciones de policondensación típicas se producen a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 260°C a 300°C, y a presiones por debajo de la atmosférica entre aproximadamente 350 mm de Hg y 0,2 mm de Hg. El tiempo de permanencia de los reaccionantes típicamente está en el intervalo entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 h. En la reacción de policondensación, evoluciona una cantidad significativa de glicoles por la condensación de las especies de éster oligómeras y durante el transcurso del aumento del peso molecular.

La zona de policondensación típicamente está compuesta de una zona de prepolímero y una zona de terminación, aunque no es necesario tener zonas divididas dentro de una zona de policondensación. Las reacciones de policondensación se inician y continúan en la fase fundida en la zona de prepolimerización y terminan en la fase fundida en la zona de terminación, después de que el fundido solidifique para formar el producto de polímero de poliéster en fase fundida, en general en forma de virutas, pelets o cualquier otra forma.

Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción distintos que funcionan en diferentes condiciones, o se pueden combinar las zonas en un solo recipiente de reacción usando una o más subetapas de funcionamiento en diferentes condiciones en un solo reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores que funcionan de forma continua, uno o más reactores discontinuos, o incluso una o más etapas o subetapas de reacción realizadas en un solo recipiente del reactor. El tiempo de permanencia de la masa fundida en la zona de terminación respecto al tiempo de permanencia de la masa fundida en la zona de prepolimerización, no está limitado. Por ejemplo, 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 terminación representa la segunda mitad de la policondensación. Otros diseños de reactores pueden ajustar el tiempo de permanencia entre la zona de terminación y la zona de prepolimerización a una relación de aproximadamente 1,5:1 o mayor. Una diferencia común entre la zona de prepolimerización y la zona de terminación en muchos diseños es que esta última zona con frecuencia funciona a una temperatura mayor y/o presión menor que las condiciones de funcionamiento en la zona de prepolimerización. En general, cada una de las zonas de prepolimerización y terminación comprende uno o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y terminación están secuenciados en una serie como parte de un procedimiento continuo de fabricación del polímero de poliéster.

En la zona de polimerización, también conocida en la industria como el polimerizador inferior, los monómeros y

oligómeros de bajos peso molecular en la mezcla de oligómeros son polimerizados por policondensación para formar el poliéster poli(tereftalato de etileno) (o poliéster PEN) en presencia de un catalizador que contiene antimonio. La composición de catalizador que comprende la especie de Sb se puede añadir en las zonas de esterificación o policondensación, tal como inmediatamente antes de iniciar la policondensación, durante la policondensación, en la zona de esterificación antes de iniciar la esterificación o intercambio de éster o durante o tras completarse la reacción de esterificación o de intercambio de éster. Si no se añade el catalizador de antimonio en la etapa de esterificación para la fabricación de la mezcla de oligómeros, se añade después de la esterificación y antes o durante la policondensación, y preferiblemente entre la esterificación y la policondensación o pronto en la policondensación, como una etapa de prepolimerización (la primera etapa de policondensación) para catalizar la reacción entre los monómeros y entre los oligómeros de bajo peso molecular y entre sí para aumentar el peso molecular y eliminar el o los dioles como subproductos. Si el catalizador que contiene antimonio se añade a la zona de esterificación, normalmente se mezcla con el o los dioles y se alimenta a un reactor o reactores de esterificación y/o a un tanque de pasta que contiene una pasta de ácido tereftálico y glicol, que se alimenta al primer reactor de esterificación.

En otra realización, el catalizador que contiene antimonio se puede añadir a la fase fundida antes de que la V.It. de la masa fundida supere 0,30 dl/g. Mediante la adición del catalizador que contiene antimonio antes de la que la V.It. de la masa fundida supere 0,30 dl/g, se evitan tiempos de reacción excesivamente largos. Preferiblemente, el catalizador que contiene antimonio se añade antes de que la V.It. de la masa fundida supere 0,2 dl/g.

El polímero de poliéster fundido se policondensa en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende una especie de antimonio. Cuando se hace referencia a "antimonio" o cualquier otro catalizador inorgánico, el antimonio u otro átomo inorgánico catalítico está presente en cualquier estado de oxidación. Cuando se hace referencia a "antimonio elemental" o cualquier otro catalizador inorgánico en su estado elemental, el estado de oxidación es cero.

La fluorescencia de rayos X (XRF) es la técnica analítica que se usa para dar los niveles de catalizador en los polímeros. Por convenio, la técnica de XRF se denomina "análisis elemental". En realidad, al ensayo de XRF no le afecta el estado de oxidación de una especie inorgánica; por lo tanto, no puede diferenciar entre diferentes estados de oxidación. La cantidad expuesta de antimonio medido refleja el contenido total de antimonio, independientemente de su estado de oxidación en el polímero. Los niveles de antimonio medidos en el poliéster se dan como la cantidad de átomos de Sb en ppm basada en el peso del polímero, y no en términos de los niveles de los compuestos de antimonio añadidos. La cantidad preferida de catalizador de antimonio añadida es la eficaz para proporcionar un nivel de antimonio entre aproximadamente al menos 100 o al menos 180 o al menos 200 ppm basado en el peso del poliéster. Para propósitos prácticos, no es necesario más de aproximadamente 500 ppm en peso de antimonio del poliéster resultante. Un intervalo preferido de antimonio es de 150 a menos de 300 ppm basado en el peso del poliéster, y un intervalo más preferido de antimonio es de 175 a 275 ppm de Sb.

Los catalizadores adecuados que contienen antimonio añadidos a la fase fundida son cualquier catalizador que contenga antimonio eficaz para catalizar la reacción de policondensación. Estos incluyen, pero sin limitar, compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) reconocidos en la materia, y en particular compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) solubles en dioles, siendo el antimonio (III) el usado más habitualmente. Otros compuestos adecuados incluyen aquellos compuestos de antimonio que reaccionan con pero no son necesariamente solubles en los dioles antes de la reacción, incluyendo 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 mezclas de los mismos, siendo preferido el óxido de antimonio (III).

El uso de un catalizador basado en antimonio es ventajoso porque los artículos terminados hechos a partir de polímeros catalizados con antimonio normalmente son más brillantes (color L* mayor) o menos amarillos (color b* menor) que los polímeros catalizados por el catalizador de titanio más reactivo. Además, la reacción de policondensación en fase fundida promovida por un catalizador de antimonio de acuerdo con la invención, puede progresar en un amplio intervalo de temperaturas de funcionamiento y de concentraciones de catalizador, produciendo pelets amorfos que, cuando cristalizan, mantienen un color b* aceptable del polímero de poliéster base por debajo de +5 (medido sin adición de colorantes o pigmentos), y con la adición de pigmentos o colorantes opcionales, obtienen un valor de b* no superior a 3,0, mientras que mantienen un brillo L* de al menos 70 o al menos 76 o al menos 79. Por lo tanto, el procedimiento de la invención no está restringido a concentraciones bajas de catalizador y temperaturas bajas de policondensación, como es el caso de los catalizadores de titanio, para mantener un color b* aceptable.

En una realización, el polímero de poliéster cristalizado obtenido por el procedimiento de la invención tiene un

valor de L^* de al menos 70 o al menos 73 o al menos 76 o al menos 79.

Otros catalizadores que pueden estar opcionalmente presentes junto con la especie de antimonio incluyen catalizadores que contienen cinc, cobalto, manganeso, estaño, germanio y otros metales conocidos. Sin embargo, en una realización preferida, la composición del catalizador de policondensación consiste esencialmente en especies de antimonio, lo que significa que la cantidad de otras especies metálicas en combinación con el antimonio no deben aumentar el valor de b^* de las partículas sólidas de polímero de poliéster en más de 0,5 unidades CIELAB en las condiciones de reacción usadas respecto a una composición hecha en ausencia de cualquier metal distinto del Sb en las mismas condiciones de reacción. Más preferiblemente, puesto que el titanio es un catalizador metálico muy activo que conduce a un mayor color y degradación en el poliéster, la cantidad de titanio activo presente en la masa fundida de policondensación debe ser menor que 5 ppm, preferiblemente menor que 3 ppm, más preferiblemente menor que 1 ppm y lo más preferiblemente no se añade catalizador de titanio a la masa fundida de policondensación. La cantidad de titanio añadido en la zona de esterificación para promover las reacciones de intercambio de éster no se cuenta dentro de una limitación de 5 ppm, siempre que se añada un estabilizante adecuado antes de empezar la policondensación de la masa fundida determinado añadiendo al menos una cantidad estequiométrica molar de 2:1 de fósforo elemental en la relación de estabilizante a titanio elemental en el catalizador. Los cálculos en términos de fósforo elemental y titanio no pretenden dar a entender el estado de oxidación real de estas especies inorgánicas en el polímero. Una de las ventajas del procedimiento preferido está en la simplicidad de la fabricación de un polímero de poliéster por esterificación directa con velocidades aceptables sin necesidad de usar más de un catalizador. Por consiguiente, en una realización todavía más preferida, la policondensación tiene lugar en presencia de una composición de catalizador de policondensación que consiste exclusivamente en especies de antimonio, que significa que no se añaden otros compuestos catalíticos metálicos, tales como titanio, galio, germanio, cinc, manganeso o magnesio en el procedimiento de fabricación en fase fundida para catalizar activamente la reacción de policondensación en la masa fundida. En una realización todavía más preferida, no se añaden otros compuestos metálicos, incluyendo cobalto. Sin embargo, hay que reconocer que uno o más metales tales como cobalto o manganeso estarán presentes lo más probablemente en niveles bajos en la masa fundida porque vienen como impurezas con la composición de ácido tereftálico hecha a partir de un procedimiento de oxidación en fase líquida catalizada por metal, pero en la realización más preferida, estos metales no se añaden al procedimiento de producción en fase fundida.

La etapa de policondensación del prepolímero en general usa una serie de uno o más recipientes y funciona a una temperatura entre aproximadamente 230°C y 305°C durante un periodo entre aproximadamente 5 min a 4 horas. Durante esta etapa, la V.lt. de los monómeros y oligómeros aumenta en general hasta aproximadamente como máximo 0,45 dl/g. El subproducto diol se elimina de la masa fundida de prepolímero en general usando un intervalo de vacío aplicado de 4 a 200 torr para dirigir la policondensación de la masa fundida. En relación con esto, la masa fundida de polímero a veces se agita para promover que se escape el diol de la masa fundida de polímero. Cuando la masa fundida de polímero se alimenta a recipientes sucesivos, el peso molecular y por lo tanto la viscosidad de la masa fundida, que está relacionada con la viscosidad intrínseca, de la masa fundida del polímero aumentan. La presión de cada recipiente en general disminuye para permitir un mayor grado de polimerización en cada recipiente sucesivo o en cada zona sucesiva dentro de un recipiente. Para facilitar la eliminación de los glicoles, agua, alcoholes, aldehídos y otros productos de reacción, los reactores típicamente se hacen trabajar con vacío o purgados con un gas inerte. El gas inerte es cualquier gas que no produzca una reacción o características del producto no deseados en las condiciones de reacción. Los gases adecuados incluyen, pero sin limitar, argón, helio y nitrógeno.

Una vez que se obtiene la V.lt. en la zona de prepolimerización, en general no superior a 0,45 dl/g, o no superior a 0,3 dl/g o no superior a 0,2 dl/g, el prepolímero se alimenta desde la zona de prepolímero a la zona de terminación donde continúa la segunda etapa de la policondensación en uno o más recipientes de terminación, en general, pero no necesariamente, aumentados a temperaturas superiores que la presente en la zona de prepolimerización, a un valor en un intervalo de 250°C a 310°C, más generalmente de 270°C a 300°C, hasta que la V.lt. de la masa fundida ha aumentado a una V.lt. en el intervalo de aproximadamente al menos 0,68 dl/g o al menos 0,70 dl/g o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,75 dl/g y hasta aproximadamente 1,2 dl/g.

En una realización, la temperatura aplicada a la masa fundida de polímero o de la masa fundida de polímero en al menos una parte de la zona de policondensación es mayor que 280°C y hasta aproximadamente 290°C. En otra realización, las temperaturas en la zona de terminación son, al contrario que en la práctica convencional, inferiores a 280°C con el fin de evitar el aumento rápido de la tasa de formación del precursor de AA. El recipiente final, conocido en general en la industria como el "polimerizador superior", "terminador" o "policondensador", normalmente también funciona a una presión menor que la usada en la zona de prepolimerización para eliminar más el diol y/u otros subproductos y aumentar el peso molecular de la masa fundida de polímero. La presión en la zona de terminación puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 20 mm de Hg, o de 0,2 a 10 mm de Hg o de 0,2 a 2 mm de Hg. Aunque la zona de terminación típicamente

implica la misma química básica que la zona del prepolímero, el hecho de que difiera el tamaño de las moléculas, y por lo tanto la viscosidad, significa que las condiciones de reacción también difieren. Sin embargo, como el reactor del prepolímero, cada uno de los recipientes de terminación funciona con vacío o gas inerte, y todos normalmente, pero no necesariamente, se agitan mecánicamente para facilitar la eliminación del diol y/u otros subproductos.

En el procedimiento de la invención, el tiempo de permanencia de la masa fundida de polímero en la zona de terminación de la policondensación, es suficiente para hacer que el polímero tenga una V.lt. de al menos 0,68 dl/g. El tiempo de reacción de la masa fundida desde una V.lt. de 0,40 dl/g a lo largo y hasta una V.lt. en el intervalo de al menos 0,68 dl/g a 0,80 dl/g es 150 min o menos o 100 min o menos u 80 min o menos o 50 min o menos. Preferiblemente, la presión aplicada en este intervalo es de aproximadamente 2 mm de Hg o menos y aproximadamente 0,05 mm de Hg o más. Debe entenderse que el procedimiento descrito antes es ilustrativo de un procedimiento en fase fundida, y que la invención no está limitada a este procedimiento ilustrativo. Por ejemplo, aunque se ha hecho referencia a una variedad de condiciones de funcionamiento a ciertos valores discretos de V.lt., se pueden implementar condiciones de procedimiento diferentes dentro o fuera de los valores de V.lt. expuestos, o las condiciones de funcionamiento expuestas se pueden aplicar en puntos de V.lt. de la masa fundida distintos de los expuestos. Además, se pueden ajustar las condiciones del procedimiento basándose en el tiempo de reacción en lugar de medir o predecir la V.lt. de la masa fundida. El procedimiento tampoco está limitado al uso de los reactores de tanque en serie o paralelo o al uso de diferentes recipientes para cada zona. Tampoco es necesario dividir la zona de policondensación en una zona de prepolímero y una zona de terminación porque la reacción de policondensación puede tener lugar de forma continua con ligeras variaciones en las condiciones de funcionamiento a lo largo del tiempo en un reactor de policondensación o en una multitud de reactores en serie, en un procedimiento discontinuo, semicontinuo o continuo.

En la etapa c) del procedimiento, se añade un estabilizante o un desactivante del catalizador a la masa fundida de polímero. Por un desactivante del catalizador se entiende un compuesto eficaz para desactivar al menos parcialmente la actividad catalítica del Sb. Un compuesto es eficaz para desactivar al menos parcialmente un catalizador de antimonio cuando por su adición en un nivel dado, se reduce la tasa de generación de AA tras la fusión de las partículas o el nivel de AA residual en la preforma, con respecto al caso en que no se añade, y/o únicamente para probar la funcionalidad de un compuesto en un nivel dado, a) cuando la velocidad de polimerización en estado sólido se reduce con respecto al caso en que no se añade, o b) cuando se añade más pronto, la velocidad de policondensación en fase fundida se reduce con respecto al caso en que no se añade. El estabilizante o desactivante de catalizador se añade tarde durante la fabricación a la masa fundida de polímero con el fin de limitar la actividad del antimonio durante las posteriores etapas de procesamiento de la masa fundida y que de lo contrario catalizaría la conversión de los precursores de acetaldehído presentes en el polímero en acetaldehído. Dejado sin tratar, el polímero tendría una tasa de general de aldehído alta durante la extrusión o moldeo por inyección y produciría una cantidad inaceptable de acetaldehído en la preformas y botellas hechos a partir de este polímero. El estabilizante o desactivante también puede ayudar a estabilizar térmicamente la masa fundida de polímero cerca del final de la policondensación en fase fundida y durante el refundido, por ejemplo, procesamiento de la masa fundida en artículos, sin el cual se producirían más reacciones para escindir las cadenas de polímero en la masa fundida de alta viscosidad.

El compuesto estabilizante/desactivante se añade en cualquier punto en el procedimiento en fase fundida después de que el polímero alcance una V.lt. de al menos 0,68 dl/g en la realización más preferida. En la fase fundida, preferiblemente se añade en el punto en el que la masa fundida de polímero está dentro de +/- 0,05 dl/g de la V.lt. final deseada o la V.lt. usada para hacer la preforma. Esto típicamente es al final del procedimiento de policondensación en el terminador o después del terminador pero antes de la peletización. Después de añadir el compuesto estabilizante/desactivante, se reconoce que el fundido puede continuar polimerizando y aumentado el peso molecular en una pequeña extensión, pero normalmente en no más de 0,05 dl/g unidades adicionales. En cualquier caso, la cantidad total del estabilizante/desactivante preferiblemente se añade a la masa fundida de polímero antes de que la masa fundida de polímero solidifique.

En una reacción de intercambio de éster, se puede añadir un desactivante del catalizador al final de la reacción de intercambio de éster y antes de la policondensación en cantidades molares suficientes para desactivar el catalizador de intercambio de éster sin deteriorar significativamente la actividad catalítica del catalizador que contiene antimonio añadido después de desactivar el catalizador de intercambio de éster. Sin embargo, no hay que desactivar el catalizador de intercambio de éster antes de añadir el catalizador que contiene antimonio, si el catalizador de intercambio de éster no perjudica excesivamente el color o la estabilidad térmica del producto en fase fundida de polímero de poliéster resultante. Sin embargo, los catalizadores que contienen titanio preferiblemente se desactivan tanto como sea posible antes de empezar la policondensación, y preferiblemente no se añaden posteriormente cantidades adicionales a las zonas de policondensación en absoluto. En el caso de la esterificación directa y en ausencia de cualquier compuesto que contenga titanio, se pueden añadir estabilizantes después de obtener la V.lt. deseada.

El estabilizante/desactivante preferiblemente es un compuesto que contiene fósforo. El compuesto de fósforo se añade preferiblemente a la masa fundida de polímero tras alcanzar una V.It. de al menos 0,68 dl/g. Los compuestos de fósforo contienen uno o más átomos de fósforo. Se prefieren los compuestos de fósforo ácidos.

- 5 Los compuestos de fósforo ácidos se definen como que tienen al menos un grupo ácido oxifosforoso, es decir, al menos un átomo de fósforo con un doble enlace con un oxígeno y enlace sencillo con al menos un grupo hidroxilo u OH. Los ejemplos específicos de estabilizantes incluyen compuestos de fósforo ácidos tales como ácidos fosfórico (también conocido como ácido ortofosfórico), ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados ácidos, incluyendo ésteres de fosfato ácidos tales como mono y
- 10 diésteres de fosfato, tal como mezclas de mono y diésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o 2-etil-1-hexanol, o mezclas de estos; o ésteres de fosfato ácido de ácido pirofosfórico o ácido polifosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o 2-etil-1-hexanol, o mezclas de estos; o mezclas de los mismos con o sin ácido fosfórico, ácido pirofosfórico o ácido polifosfórico. Los ejemplos específicos de estabilizantes que no son compuestos de fósforo ácido incluyen triésteres de fosfato oligómeros, fosfato de
- 15 (tris)etilenglicol, triésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, o mezclas de estos.

- Algunos tipos de compuestos de fósforo deben evitarse en cantidades grandes, y preferiblemente evitarlos por completo. Estos tipos de compuestos de fósforo son aquellos que reducen el catalizador de antimonio a antimonio elemental, es decir al estado de oxidación cero. Los ejemplos de dichos compuestos de fósforo
- 20 incluyen ácido fosforoso (conocido también como ácido fosfónico) y fosfitos. Aunque el Sb elemental es útil para proporcionar un nivel de capacidad de recalentamiento del polímero, no son deseables cantidades de Sb elemental mayores que las necesarias para recalentar el polímero en la conformación de una preforma. Las cantidades crecientes de antimonio elemental vuelven gris al polímero y reducen el brillo de las preformas y las botellas hechas a partir del polímero. Puesto que la cantidad de compuesto de fósforo añadida para
- 25 estabilizar/desactivar el Sb normalmente es mucho más que la cantidad de fósforo necesaria para proporcionar la medida necesaria de recalentamiento, los compuestos de fósforo que reducen el Sb a Sb elemental, si se usan, se usan de forma conveniente mezclados con otros compuestos de fósforo no reductores y en cantidades estequiométricas necesarias para proporciona el nivel requerido de recalentamiento en la preforma y no más.

- 30 Además, los autores de la invención han descubierto que los triésteres de fosfato no son tan eficaces como estabilizantes/desactivantes de catalizadores de antimonio ("Sb") como un compuesto de fósforo ácido tal como el ácido fosfórico.

- Sin embargo, en algunos casos, se prefiere un triéster de fosfato frente al ácido fosfórico. Por ejemplo,
- 35 cantidades grandes de ácido fosfórico pueden promover la corrosión de tolvas, bombas y recipientes de reactores si el equipamiento no tiene la metalurgia adecuada, tal como titanio o Hastalloy.

- La cantidad de fósforo añadida tarde con respecto a los átomos de antimonio usados en el procedimiento, no está limitada, pero se tiene en cuenta la cantidad de metal antimonio y otros metales presentes en la masa
- 40 fundida. La relación de moles de fósforo a moles de antimonio es de forma conveniente al menos 0,15:1 o al menos 0,3:1 o al menos 0,5:1 o al menos 0,7:1 o al menos 1:1, y hasta aproximadamente 3,0:1, preferiblemente hasta 2,5:1 o hasta 2:1 o hasta 1,5:1 o hasta 1,2:1. El extremo inferior del intervalo está definido por los aditivos más activos, es decir, compuestos de fósforo ácido. Cuando la fuente de fósforo es un triéster de fosfato, puede ser necesaria una relación en moles de fósforo a antimonio de al menos 0,5:1 para ver un beneficio significativo.
- 45 El extremo superior del intervalo está definido por ácido fosfórico al 85%. Con este aditivo, se debe conseguir un equilibrio entre disminuir el AA y disminuir la V.It. Desde un punto de vista práctico, la pérdida de V.It. tiene un impacto negativo en la tasa de producción. Además, en algún punto la pérdida de V.It. puede empezar a interferir con el beneficio del AA, ya que una V.It. más baja significa más grupos terminales hidroxietilo que pueden reaccionar con determinados precursores de AA para formar AA. Como se ha expuesto antes, la pérdida de V.It.
- 50 por la adición tarde de ácido fosfórico al 85% es mayor que por un triéster de fosfato solo. Por lo tanto, el intervalo superior para triésteres de fosfato solos puede superar el expuesto. También es importante que el nivel de fósforo impartido más pronto en el procedimiento se mantenga tan bajo como sea posible. En el punto justo antes de la adición tarde de un compuesto de fósforo, se prefiere que la relación molar de fósforo a antimonio en el polímero sea 0,17:1 o inferior. Esta preferencia imparte el beneficio máximo de AA. Una relación molar de
- 55 fósforo a antimonio mayor en el polímero en el punto justo antes de la adición tarde de un compuesto de fósforo, puede dar como resultado todavía una disminución de AA; sin embargo, la tasa de disminución de AA con el aumento del nivel de fósforo tarde será más lenta y la disminución máxima de AA será menor. Dicho esto, los intervalos de las relaciones molares de fósforo a antimonio expuestas antes se formulan en el caso en el que la relación molar de fósforo a antimonio en el polímero inmediatamente antes de la adición tarde de un compuesto
- 60 de fósforo fuera 0,17:1 o inferior.

Una vez obtenida la V.It. deseada con una V.It. mínima de 0,68 dl/g y se ha añadido un compuesto de fósforo a la masa fundida de polímero para estabilizar/desactivar el catalizador de antimonio, el polímero de poliéster

- fundido en los reactores de la fase fundida se descarga como un producto en fase fundida y solidifica sin la adición de un depurador de acetaldehído a la masa fundida de polímero. El evitar la adición de depuradores de acetaldehído es deseable porque los depuradores de acetaldehído son costosos y pueden ser responsables de aumentar el color b^* del polímero de poliéster o disminuir su color L^* después de que el tono se vuelva amarillo, en especial cuando el producto de reacción del AA y el depurador es coloreado. Si el depurador de AA tiene problemas de estabilidad térmica o volatilidad, la eficacia de una cantidad dada del depurador para disminuir el AA puede sufrir cuando el depurador se añade en el terminador en una zona de policondensación en la que se aplican calor alto y alto vacío.
- 10 Un depurador de acetaldehído es un compuesto o polímero que interacciona mediante fuerzas físicas o por reacción química con acetaldehído para unirse al acetaldehído y prevenir su liberación del polímero de poliéster. En lugar de prevenir la formación de precursores de acetaldehído o las posteriores reacciones de los precursores para formar AA, los depuradores funcionan uniéndose al acetaldehído.
- 15 Los depuradores de acetaldehído son conocidos por los expertos en la materia. Los ejemplos incluyen poliamidas tales como las descritas en las patentes de EE.UU. n° U.S. 5.266.413, U.S. 5.258.233 y U.S. 4.8837.115; poliesteramidas tales como las descritas en la solicitud de EE.UU. n° de serie 595.460, presentada el 5 de febrero de 1996; nailon-6 y otras poliamidas alifáticas tales como las descritas en la solicitud de patente japonesa Sho 62-182065 (1987); ácido etilendiaminatetraacético (patente de EE.UU. n° 4.357.461), polioles alcoxilados (patente de EE.UU. n° 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil)sulfona (patente de EE.UU. n° 4.330.661), compuestos de zeolita (patente de EE.UU. n° 5.104.965), ácido 5-hidroxiisoftálico (patente de EE.UU. n° 4.093.593), dióxido de carbono supercrítico (patente de EE.UU. n° 5.049.647 y patente de EE.UU. n° 4.764.323) y catalizadores ácidos protónicos (patente de EE.UU. n° 4.447.595 y patente de EE.UU. n° 4.424.337), y los depuradores de acetaldehído mejor conocidos son los homo y copolímeros de amidas tales como
- 25 poli(caprolactama), poli(hexametilen-adipamida), poli(m-xilileno-adipamida), y cualquier otro compuesto o polímero que tenga un grupo metileno activo.

El producto en fase fundida se procesa en una forma deseada, tal como partículas amorfas. La forma de las partículas de polímero de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas de forma regular o

30 irregular sin limitación en sus dimensiones, incluyendo estrellas, esferas, esferoides, forma de globo, pelets en forma cilíndrica, pelets convencionales, pastillas, y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, película, preformas, hilos o fibras.

El peso medio numérico (no debe confundirse con el peso molecular medio numérico) de las partículas no está

35 particularmente limitado. De forma conveniente, las partículas tienen un peso medio numérico de al menos 0,10 g por 100 partículas, más preferiblemente mayor de 1,0 g por 100 partículas, y hasta aproximadamente 100 g por 100 partículas.

El procedimiento de solidificación del polímero de poliéster del procedimiento en fase fundida no está limitado.

40 Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido de la fase fundida se puede dirigir hacia una boquilla, o simplemente cortar, o ambos, dirigir hacia una boquilla seguido de corte del polímero fundido. Se puede usar una bomba de engranajes como fuerza propulsora para dirigir el polímero de poliéster fundido a través de la boquilla. En lugar de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido se puede alimentar a una extrusora por un solo tornillo o dos tornillos y extruirlo a través de una boquilla, opcionalmente a una temperatura de 190°C

45 o más en el inyector de la extrusora. Una vez que pasa por la boquilla, el polímero de poliéster se puede estirar en estirar en hilos, poner en contacto con un fluido frío y cortar en pelets, o el polímero se puede peletizar en la cabeza de la boquilla, opcionalmente bajo el agua. La masa fundida de polímero de poliéster opcionalmente se filtra para retirar partículas por encima de un tamaño definido antes de ser cortada. Se puede usar cualquier procedimiento y aparato de peletización convencional en caliente o de picado, incluyendo pero sin limitar, picado,

50 peletización de hilos y peletización (con transporte forzado) de hilos, formadoras de pastillas, peletizadores de anillo de agua, peletizadores de cara caliente, peletizadores subacuáticos, y peletizadores centrífugos.

El polímero de poliéster es uno que es cristalizable. El procedimiento y aparato usados para la cristalización del polímero de poliéster no están limitados, e incluyen la cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización

55 se puede producir en un recipiente agitado mecánicamente; un lecho fluidizado; un lecho agitado por el movimiento de un fluido; un recipiente o una tubería sin agitar; cristalizar en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferiblemente de 140°C a 190°C; o cualquier otro medio conocido en la materia. El polímero también se puede cristalizar inducido por tensión. El polímero también se puede alimentar a un cristizador a una temperatura del polímero por debajo de su T_g (desde el vidrio), o se puede alimentar a un

60 cristizador a una temperatura del polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, se puede alimentar polímero fundido del reactor de polimerización en fase fundida a través de una placa de la boquilla y se puede cortar bajo el agua, y a continuación alimentar inmediatamente a un reactor de cristalización térmica bajo el agua en el que el polímero cristaliza bajo el agua. Alternativamente, el polímero fundido se puede cortar, se puede dejar que se

enfrie por debajo de su T_g , y después alimentar a un aparato de cristalización térmica bajo el agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O, el polímero fundido se puede cortar de cualquier manera convencional, se deja enfriar por debajo de su T_g , opcionalmente se almacena, y después cristaliza.

- 5 Una técnica de solidificación preferida integra el cortado con la cristalización no dejando que la energía térmica impartida al polímero en la fabricación en fase fundida disminuya por debajo de la T_g antes de que el polímero sea tanto cortado como cristalizado hasta un grado de cristalinidad de al menos 20%. En una técnica de solidificación integrada, el polímero de poliéster fundido se dirige a través de una boquilla, se corta en la placa de la boquilla bajo el agua a alta temperatura y presión mayor que la atmosférica, es arrastrado fuera de la cuchilla
10 por el agua caliente y a través de una serie de tuberías para proporcionar el tiempo de permanencia para la cristalización térmica de las partículas en el agua líquida caliente a una temperatura mayor que la T_g del polímero y preferiblemente de aproximadamente 130°C a 180°C, después de lo cual el agua se separa de las partículas de cristalización y las partículas se secan. En otra técnica de solidificación integrada, el polímero de poliéster fundido se corta bajo el agua, las partículas se separan inmediatamente del agua líquida después de cortadas,
15 las partículas se secan, y mientras las partículas todavía están calientes y antes de que la temperatura de las partículas disminuya por debajo de la T_g del polímero y de forma conveniente mientras la temperatura de las partículas está por encima de 140°C, las partículas se dirigen desde la secadora a una superficie o recipiente que permite que las partículas formen un lecho móvil con una altura del lecho suficiente para permitir que el calor latente dentro de las partículas cristalice las partículas sin la aplicación externa de un medio de calentamiento o
20 medio de presurización. Dicha superficie o recipiente es de forma conveniente un transportador vibratorio al menos parcialmente cerrado tal como el disponible en Brookman Kreyenborg GmbH.

El grado de cristalinidad es opcionalmente al menos 30% o al menos 35% o al menos 40%. Los productos en fase fundida preferiblemente carecen sustancialmente de restos de titanio, y en un procedimiento de
25 esterificación directa se preparan preferiblemente por adición a la fase fundida de un catalizador de policondensación que consiste solo en compuesto(s) que contiene(n) antimonio. Por lo tanto, los polímeros de poliéster hechos en la fase fundida que tienen color aceptable, se pueden aislar y suministrar a un transformador sin la necesidad de aumentar su peso molecular en el estado sólido. Al hacer el producto de alta V.It. en la fase fundida, se puede evitar totalmente la etapa de polimerización en estado sólido. La polimerización en estado
30 sólido normalmente se usa para aumentar el peso molecular (y la V.It.) de los pelets en el estado sólido, normalmente en al menos 0,05 unidades de V.It., y más típicamente de 0,1 a 0,5 unidades de V.It.

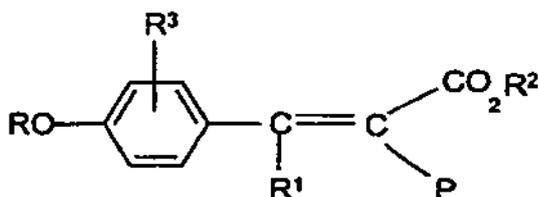
Además, se pueden añadir al fundido algunos agentes que colorean el polímero. En una realización, se añade un pigmento de azulado al fundido con el fin de reducir el color b^* del producto de fase fundida de polímero de
35 poliéster resultante. Dichos agentes de azulado incluyen pigmentos inorgánicos y orgánicos. Además, también se pueden usar pigmentos rojos para ajustar el color a^* . Se pueden usar pigmentos orgánicos, p. ej., los pigmentos orgánicos azules y rojos, tales como los pigmentos descritos en las patentes de EE.UU. nº 5.372.864 y 5.384.377, que se incorporan por referencia en su totalidad. Los pigmentos orgánicos se pueden alimentar como una composición premezclada. La composición premezclada puede ser una mezcla sola de los compuestos rojo
40 y azul o la composición se puede disolver previamente y suspender en una de las materias primas del poliéster, p. ej., el etilenglicol.

Los ejemplos de aditivos de recalentamiento (se considera que un aditivo de recalentamiento es un compuesto añadido a la masa fundida en lugar de formar un ayudante de recalentamiento in situ) usado en combinación con
45 el antimonio reducido formado in situ, o como una alternativa al antimonio reducido formado in situ, incluyen carbón activado, negro de humo, antimonio metal, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro, y similares, así como colorantes que absorben en el infrarrojo cercano, incluyendo pero sin limitar los descritos en la patente de EE.UU. 6.197.851 que se incorpora en el presente documento por referencia.

50 El óxido de hierro, que es preferiblemente negro, se usa en forma muy finamente dividida, p. ej., de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 μm , y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0 μm . Las formas adecuadas del óxido de hierro negro incluyen, pero sin limitar, la magnetita y maghemita. También se puede usar óxido de hierro rojo. Dichos óxidos se describen, por ejemplo, en las páginas 323-349 de Pigment
55 Handbook, Vol. 1, copyright 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Se pueden añadir otros componentes a la composición de la presente invención para potenciar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Por ejemplo, se pueden incluir adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes de desanidación, antioxidantes, agentes que
60 absorben luz ultravioleta, colorantes, agentes de nucleación, compuestos que unen acetaldehído, otros adyuvantes potenciadores de la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas tales como talco, y cargas y similares.

Las composiciones de la presente invención opcionalmente pueden contener de forma adicional uno o más compuestos que absorben luz UV. Un ejemplo incluye compuestos que absorben luz UV que están unidos covalentemente a la molécula de poliéster como un comonomero, un grupo lateral o un grupo final. Los compuestos que absorben luz UV adecuados son térmicamente estables a las temperaturas de procesamiento del poliéster, absorben en el intervalo de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm, y son difíciles de extraer o no se pueden extraer de dicho polímero. Los compuestos que absorben luz UV preferiblemente proporcionan menos de aproximadamente 20%, más preferiblemente menos de aproximadamente 10% de transmitancia de la luz UV que tiene una longitud de onda de 370 nm a través de una pared de botella de 305 micrómetros (12 mils) de grosor. Los compuestos que absorben luz UV químicamente reactivos adecuados incluyen compuestos metino sustituidos de fórmula



15 en la que:

R es hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido o alqueno, o una cadena de polioxialquilo, tal como polímeros de polioxietileno o polioxipropileno, cada uno opcionalmente con unidades de oxipropileno u oxietileno en la cadena de polímero como un copolímero de bloques o aleatorio, teniendo la cadena de polioxialquilo un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 10.000;

R¹ es hidrógeno, o un grupo tal como alquilo, arilo o cicloalquilo, todos dichos grupos pueden estar sustituidos;

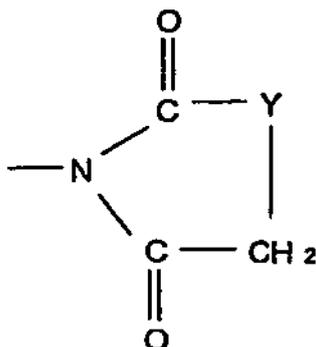
R² es cualquier radical que no interfiere con la condensación con el poliéster, tal como hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alilo, cicloalquilo o arilo;

R³ es hidrógeno o 1-3 sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, alcoxi sustituido y halógeno, y

P es ciano, o un grupo tal como carbamilo, arilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heterociclo, alcaloilo o aroilo, todos dichos grupos pueden estar sustituidos.

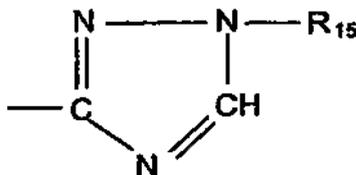
Los compuestos de metino preferidos son aquellos de la fórmula anterior en la que: R² es hidrógeno, alquilo, aralquilo, cicloalquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilo o arilo; R se selecciona de hidrógeno; cicloalquilo; cicloalquilo sustituido con uno o dos de alquilo, alcoxi o halógeno; fenilo; fenilo sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, halógeno, alcanoilamino, o ciano; alqueno inferior lineal o ramificado; alquilo lineal o ramificado y dicho alquilo sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de los siguientes: halógeno; ciano; succinimido; glutarimido; ftalimido; dtalimidino; 2-pirrolidono; ciclohexilo; fenilo; fenilo sustituido con alquilo, alcoxi, halógeno, ciano o alquilsufamoilo; vinil-sulfonilo; acrilamido; sulfamilo; benzoilsulfonicimido; alquilsulfonamido; fenilsulfonamido; alquencilcarbonilamino; grupos de fórmula

40



en la que Y es -NH-, -N-alquilo, -O-, -S-, o -CH₂O-; -S-R₁₄; SO₂CH₂CH₂SR₁₄; en los que R₁₄ es alquilo, fenilo, fenilo sustituido con halógeno, alquilo, alcoxi, alcanoilamino o ciano, piridilo, pirimidinilo, benzoxazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo; o grupos de fórmulas

5



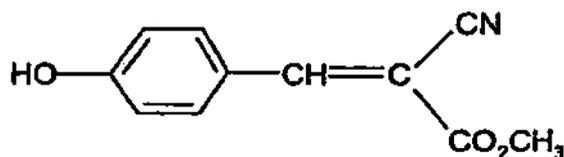
-NHXR₁₆, -CONR₁₅R₁₅, y -SO₂NR₁₅R₁₅;

en las que R¹⁵ se selecciona de H, arilo, alquilo, y alquilo sustituido con halógeno, fenoxi, arilo, -CN, cicloalquilo, alquilsulfonilo, alquiltio, o alcoxi; X es -CO-, -COO-, o -SO₂-, y R₁₆ se selecciona de alquilo y alquilo sustituido con halógeno, fenoxi, arilo, ciano, cicloalquilo, alquilsulfonilo, alquiltio y alcoxi; y cuando X es -CO-, R₁₆ también puede ser hidrógeno, amino, alquenoilo, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arilo o furilo; alcoxi, alcoxi sustituido con ciano o alcoxi; fenoxi; o fenoxi sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de sustituyentes alquilo, alcoxi, o halógeno; y

15

P es ciano, carbamilo, N-alquilcarbamilo, N-alquil-N-arilcarbamilo, N,N-dialquilcarbamilo, N,N-alquilarilcarbamilo, N-arilcarbamilo, N-ciclohexilcarbamilo, arilo, 2-benzoxazolilo, 2-benzotiazolilo, 2-bencimidazolilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo o acilo.

20 En todas las definiciones anteriores los restos alquilo o alifáticos divalentes o partes de los diferentes grupos contienen cadenas lineales o ramificadas, de 1-10 carbonos, preferiblemente 1-6 carbonos. Los compuestos que absorben luz UV preferidos incluyen aquellos en los que R y R¹ son hidrógeno, R³ es hidrógeno o alcoxi, R² es alquilo o un alquilo sustituido y P es ciano. En esta realización, una clase preferida de alquilo sustituido es alquilo sustituido con hidroxilo. Una composición de poliéster más preferida comprende de aproximadamente 10 a 25 aproximadamente 700 ppm del residuo de reacción del compuesto



Estos compuestos, sus procedimientos de fabricación y la incorporación en poliésteres se discute en la patente de EE.UU. 4.617.374, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia. El o los compuestos que absorben luz UV pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 5.000 ppm en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 1.500 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 ppm en peso. También se pueden usar los dímeros de los compuestos que absorben luz UV. Se pueden usar mezclas de dos o más compuestos que absorben luz UV. Además, debido a que los compuestos que absorben luz UV se hacen reaccionar o copolimerizan en la cadena principal del polímero, los polímeros resultantes presentan mejor procesabilidad incluyendo menor pérdida de compuesto que absorbe luz UV debido a la migración y/o volatilización y similares.

40 Las partículas sólidas producidas en el procedimiento en fase fundida preferiblemente tienen una tasa de generación de acetaldehído, cuando se mide a 295°C durante 5 min, de 20 ppm o menos, o 18 ppm o menos, o 16 ppm o menos. El procedimiento de la invención no requiere fundir las partículas a 295°C durante 5 min para hacer los artículos moldeados. Las condiciones del procedimiento no están particularmente limitadas. Comparado con las partículas que se han hecho con la omisión de la adición de un estabilizante y desactivante en la etapa c), las partículas producidas por este procedimiento preferiblemente tienen una reducción de la tasa de generación de AA de al menos 10% o más, preferiblemente al menos 20% o más, más preferiblemente al menos 30% o más, y lo más preferiblemente e al menos 40% o más. La reducción de la tasa de generación de AA se calcula restando la tasa de generación de AA de las partículas con etapa c) de la tasa de las partículas con etapa c) omitida y siendo todo lo demás igual, dividiendo esta diferencia entre la tasa con la etapa c) omitida, y multiplicando por 100.

En otra realización, el nivel de AA en la preforma de 591 ml es 11 ppm o menos, o 9 ppm o menos, o 7 ppm o menos, medido en una preforma moldeada con una temperatura del barril de 285°C y un tiempo de permanencia de 108 segundos.

5

En otra realización más, el AA libre en las partículas sólidas alimentadas a una zona de fusión es 10 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos.

La tasa de generación de acetaldehído se puede medir en las partículas sólidas y el AA libre se puede medir en las partículas sólidas o preformas. El siguiente método se usa para medir la generación de acetaldehído en partículas sólidas.

El procedimiento usado para determinar el nivel de AA libre en la composición de polímero de poliéster es el procedimiento de ensayo ASTM nº F2013-00. Este procedimiento de ensayo se usa para medir el nivel de acetaldehído libre en partículas, polvos, preformas, botellas y cualquier otra forma que pueda tener la composición de polímero de poliéster. Para el propósito de medir el acetaldehído libre o residual, la muestra se ensaya de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación. Sin embargo, para el propósito de medir la generación de acetaldehído, la muestra debe experimentar una segunda historia de fusión con el fin de determinar el nivel de acetaldehído generado. Si la muestra es una partícula o polvo que no ha experimentado una etapa de fusión además de una etapa de policondensación en fase fundida previa, la muestra se trata primero de acuerdo con el procedimiento de preparación de muestra descrito a continuación, después del cual la muestra se somete al procedimiento de ensayo ASTM nº F2013-00 para el análisis.

El procedimiento de ensayo para medir el nivel de acetaldehído libre en una muestra, sea una preforma, pelet, polvo u otra forma, es el procedimiento de ensayo ASTM nº F2013-00. Las muestras se trituran de forma criogénica mediante un molino Wiley equipado con un tamiz de malla 1,0. El material triturado final tiene un tamaño de partículas menor de 800 µm. Una parte de la muestra (0,20 g) se pesa en un vial con una cámara de aire de 20 ml, se cierra herméticamente y después se calienta a 150°C durante 60 min. Después de calentar, el gas encima de la muestra cerrada herméticamente del polímero de PET se inyecta en una columna de GC capilar. Se separa el acetaldehído, y después se calculan las ppm de acetaldehído presente en la muestra. La cantidad de acetaldehído calculada representa la cantidad de acetaldehído libre o residual presente en la muestra.

Para obtener la tasa de generación de acetaldehído, también se usa el procedimiento de ensayo ASTM nº F2013-00, excepto que antes de ensayar la muestra por el procedimiento de ensayo ASTM nº F2013-00, experimenta una historia de fusión además de la policondensación en fase fundida previa. Para medir la tasa de generación de acetaldehído en preformas, es suficiente usar este procedimiento de ASTM nº F2013-00 como se ha descrito antes, sin someter las preformas a una historia de fusión adicional, puesto que por como se hace una preforma, los pelets se funden en una extrusora antes del moldeo por inyección. Mediante la extrusión del fundido o el moldeo por inyección, los precursores de AA en la masa fundida de polímero tienen la oportunidad de convertirse en acetaldehído. En el caso de que la muestra sea una partícula o un polvo que no ha sufrido una historia de fusión posterior, la muestra se prepara de acuerdo con el procedimiento de preparación de muestra y después se somete al ensayo ASTM nº F2013-00. Preparación de la muestra: para el propósito de medir la tasa de generación de acetaldehído, y si la muestra no ha sufrido una historia de fusión posterior a la policondensación en fase fundida, se prepara de acuerdo con este método antes de someter la muestra al ensayo ASTM nº F2013-00. Las muestras de polvo de polímero triturado para que pase un tamiz de 3 mm se calientan en un horno a 115°C a vacío (635-762 mm de Hg (25-30 in Hg)) con una purga de nitrógeno de 0,113 m³/h (4 SCFH) durante al menos 48 h. Aunque el secado durante la noche sería suficiente para separar el agua solo, este tratamiento de horno prolongado sirve también para desorber hasta aproximadamente 1 ppm o menos el AA residual presente en el polvo de alta VI después de la síntesis solo en fase fundida y antes del ensayo de generación de AA. Se tardaría más en desorber el AA residual de los pelets hasta aproximadamente 1 ppm o menos, debido al mayor tamaño de partículas (camino de difusión más largo). Se puede usar cualquier técnica adecuada para desvolatizar el acetaldehído en los pelets que reduzca el nivel del acetaldehído libre por debajo de aproximadamente 1 ppm o menos, incluyendo pasar gas inerte caliente sobre los pelets durante un periodo de tiempo suficiente para reducir el acetaldehído residual al nivel deseado. La temperatura de desvolatilización del acetaldehído no debe superar 170°C. Después la muestra se empaqueta en un plastómero de extrusión Tinius Olsen precalentado usando una varilla de acero. El orificio de la boquilla se calibra de acuerdo con la norma ASTM D 1238. Se purga una pequeña parte del material por la parte inferior, que después se tapona. El montaje del eje del pistón se pone en la parte superior del barril. Se puede poner un peso de 225 g en la parte superior del eje del pistón para mantener el eje dentro del barril. El polímero se mantiene a 295°C durante 5 min. Después se retira el tapón del orificio del fondo del barril. Mediante una presión de funcionamiento y peso grandes el extruido es empujado fuera del barril a un baño de agua helada. El extruido se seca golpeándolo ligeramente, se cierra herméticamente en una bolsa y se pone en un refrigerador hasta que se realiza el ensayo ASTM nº F2013-

00.

Alternativamente, se usa un instrumento de flujo de fundido modular CEAST modelo 7027. Se inicia un programa de generación de AA que mantendrá una temperatura de 295°C y extruirá el material de PET fundido en 5 min con un caudal constante como se define en el soporte lógico del instrumento. Cuando el extruido es empujado hacia fuera del barril y a un baño de agua helada, se recoge la muestra, se seca golpeándola ligeramente, se cierra herméticamente en una bolsa y se pone en un refrigerador hasta que se realiza el ensayo ASTM nº F2013-00.

- 10 Se puede generar acetaldehído en resinas de poliéster con el instrumento de flujo de fundido modular CEAST modelo 7027 o cualquier instrumento plastómero de extrusión similar. Las funciones automáticas de este instrumento reducen la variabilidad del ensayo manteniendo constantes los tiempos de contacto para el polímero dentro del barril de extrusión. Este modelo o instrumento particular incorpora el empaquetamiento automático de la resina al inicio del procedimiento de ensayo. El instrumento está equipado con una plataforma motorizada que empujará el material fuera del barril hasta que el pistón esté a una altura específica por encima del fondo del barril. La plataforma mantendrá entonces el eje del pistón en el sitio, permitiendo que la resina se caliente y genere acetaldehído. Al final del tiempo de mantenimiento especificado, la plataforma extruye el resto de la resina fuera del barril mientras viaja a una velocidad constante. Estas etapas eliminan la posibilidad de variabilidad en los resultados desde el empaquetamiento del material hasta la etapa final de extrusión. La variabilidad en la carga del polímero se reduce con el diseño del barril, pero no está automatizado.

El acetaldehído se puede generar de la forma anterior a lo largo de un intervalo de temperatura de 265°C a 305°C. Los resultados más consistentes se obtienen entre 285°C y 295°C. El periodo de tiempo que la resina se mantiene dentro del barril muestra resultados buenos entre 2 y 15 min. El intervalo de 5 a 10 min muestra la mejor repetibilidad y distinción entre materiales. Para las cifras de generación de AA expuestas para esta invención, se usó 295°C y 5 min.

El uso de este procedimiento de generación acetaldehído y ensayo de permite el cribado de resinas de poliéster según la generación de acetaldehído sin necesidad de grandes cantidades de material para las evaluaciones tales como el moldeo de preformas de botellas. Se puede usar tan poco como 10 g de material en este procedimiento, haciendo que sea ideal para el ensayo de muestras de laboratorio.

En la invención, ahora se puede proporcionar una alimentación de partículas de polímero de poliéster de síntesis solo en fase fundida a una etapa de procesamiento del fundido posterior (p. ej., extrusión/moldeo por inyección) que tienen tanto un nivel bajo de acetaldehído residual como una tasa baja de generación de acetaldehído. Ventajosamente, la producción en fase fundida de las partículas de poliéster ya no tiene que ser controlada o estar restringida a la producción de partículas de polímero de poliéster que tengan un nivel bajo de acetaldehído residual. En cambio, ahora se puede obtener una partícula de polímero de poliéster que tenga un nivel alto de acetaldehído residual y una generación de acetaldehído baja, por el procedimiento en fase fundida del polímero de poliéster. Por este procedimiento, es factible un procedimiento de producción en fase fundida con amplias ventanas de procesamiento, en el que no es necesaria o deseable la adición de un depurador de acetaldehído, lo que permite el uso de una composición de catalizador de Sb convencional, y permite el avance del polímero de poliéster a una alta V.lt. Mediante la desactivación del catalizador de modo que no se produzca la conversión de los precursores de acetaldehído durante el posterior procesamiento del fundido, y la eliminación de la policondensación en fase fundida posterior del acetaldehído residual, se pueden proporcionar partículas adecuadas para hacer preformas a una máquina de moldeo por inyección.

Por lo tanto, en otra realización, una vez que se obtienen las partículas del procedimiento de producción en fase fundida, el acetaldehído residual presente en las partículas se reduce por medios convencionales o por un medio preferido como se describe a continuación. La cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce por técnicas distintas de los procedimientos de polimerización en estado sólido que son caros y producen un avance significativo del peso molecular. De forma conveniente, el acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce en el estado sólido a un nivel de 10 ppm o menos sin aumentar la V.lt. de las partículas en más de 0,03 dl/g. En esta realización más preferida, las partículas no se vuelven a fundir ni se desvolatilizan con el fin de reducir su nivel de acetaldehído, no se someten las partículas a técnicas de polimerización en estado sólido que producen un avance de la V.lt. de las partículas en más de 0,03 dl/g. Más preferiblemente, el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce a un nivel de 5 ppm o menos. Lo más preferiblemente, el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce hasta un nivel de 2 ppm o menos.

Es adecuada cualquier técnica convencional para reducir el acetaldehído en las partículas distinta de las técnicas de polimerización en estado sólido y preferiblemente distintas de la refusión/desvolatilización. Por ejemplo, el procedimiento con vacío descrito previamente como parte de la preparación de la muestra para el ensayo de la tasa de generación de AA; sin embargo, a una escala mayor, un recipiente sustituiría el horno.

- Otra técnica para reducir el nivel de acetaldehído en las partículas sólidas sin aumentar su peso molecular más allá de 0,03 dl/g se denomina en el presente documento como separación de acetaldehído. Por este procedimiento, el acetaldehído residual de las partículas se reduce introduciendo las partículas en un recipiente para formar un lecho de partículas dentro del recipiente, y poniendo en contacto el recipiente con una corriente de gas introducida con un caudal de gas no superior a 0,255 Nm³/h por 0,45 kg (0,15 SCFM por libra) de partículas por hora, y extrayendo las partículas terminadas del recipiente que tiene una cantidad reducida de acetaldehído residual.
- 10 En una operación de separación por gases, un gas tal como aire o un gas inerte tal como nitrógeno, se pone en contacto con las partículas de polímero de poliéster en el sentido de la corriente o contracorriente, preferiblemente contracorriente del flujo de las partículas en un recipiente en un procedimiento continuo o discontinuo, preferiblemente continuo. La temperatura del gas introducido en el recipiente de separación del AA no está particularmente limitada, y puede estar en el intervalo de temperatura ambiente a 180°C, pero
- 15 preferiblemente de temperatura ambiente a 70°C o hasta aproximadamente 50°C o hasta aproximadamente 40°C, y lo más preferiblemente temperatura ambiente. La temperatura del gas que sale del recipiente de separación se aproximará a la temperatura de los pelets introducidos en el recipiente. Por lo tanto, si las partículas se introducen a 100°C, la temperatura de salida del gas será de aproximadamente 100°C +/-20°C. La temperatura del gas que sale del recipiente no debería superar una temperatura a la que el peso molecular de las partículas avance en el estado sólido en más de 0,03 dl/g. El tiempo de permanencia de las partículas
- 20 depende de la temperatura del gas y la relación de masa de partículas/gas, pero en general, el tiempo de permanencia está en el intervalo de 1 h a 30 h. La composición del gas no está particularmente limitada, e incluye nitrógeno, dióxido de carbono o aire ambiente. No es necesario secar el gas puesto que la función del gas no es secar los pelets sino separar el AA residual de los pelets. Sin embargo, si se desea, el gas se puede
- 25 secar.

Aunque la separación por gases del acetaldehído también se puede producir en la secadora que alimenta la extrusora para hacer un artículo, se prefiere alimentar la secadora con partículas de polímero que ya tengan 10 ppm o menos de acetaldehído residual con el fin de reducir el flujo de gas usado en la secadora y/o mejorar la

30 calidad de los artículos hechos en la extrusora. Además, en un procedimiento de separación del AA, no es necesario gas seco para separar el AA de las partículas, mientras que en un procedimiento de secado se hace circular una corriente de aire seco por las partículas para reducir la humedad sobre y dentro de las partículas con la ventaja secundaria de separar también el AA. Por lo tanto, en un procedimiento de separación de AA, se puede usar y se usa preferiblemente aire ambiente como medio de separación.

- 35 Por lo tanto, en una realización, las partículas de la invención que tienen una V.lt. de al menos 0,68 dl/g y un grado de cristalinidad en un intervalo de 20% a 55%, y que tienen un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o más son alimentadas a un recipiente, preferiblemente por el extremo superior del recipiente, en forma de partículas calientes (p. ej., de 100°C a 180°C) para aumentar la eficacia de la separación del AA y formar un
- 40 lecho de pelets que fluye por gravedad hacia el extremo inferior del recipiente mientras se hace circular un flujo de gas a contracorriente tal como aire ambiente a través del lecho, introducido dicho gas en el recipiente a una temperatura en el intervalo de condiciones ambiente a 70°C, o de condiciones ambiente a 40°C, para así reducir el nivel de AA residual en las partículas introducidas en el recipiente. Las partículas se extraen del recipiente en el espacio de aproximadamente 5 a 30 h de su introducción en la corriente de gas a contracorriente. Aunque el
- 45 recipiente se puede presurizar, preferiblemente no está presurizado excepto por la presión creada por el flujo de gas. El recipiente funciona convenientemente a aproximadamente 0-0,35 kg/cm² (0-5 psig) o presión ambiente.

El nivel de acetaldehído residual presente en las partículas separadas es 10 ppm o menos, o 7 ppm o menos o 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos, o 2 ppm o menos, o 1,5 ppm o menos. El nivel de acetaldehído residual presente en las partículas alimentadas obtenidas de la policondensación en fase fundida en general es 10 ppm o

50 más, o 20 ppm o más, o 25 ppm o más, o 30 ppm o más. En otra realización, la diferencia en los niveles de acetaldehído residual de los pelets que entran en el recipiente de separación y los que salen del recipiente es al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm.

- 55 El gas se puede introducir en el recipiente por cualquier medio convencional, tal como por un ventilador de impulsión, bombas y similares. El gas puede fluir en el mismo sentido de la corriente o contracorriente o de un lado a otro del flujo de partículas por el recipiente. El flujo de gas preferido por el lecho de partículas es contracorriente del flujo de partículas por el lecho. El gas se puede introducir en cualquier punto deseado en el recipiente eficaz para disminuir el nivel de acetaldehído en las partículas que salen del recipiente comparado con
- 60 las que son alimentadas al recipiente. Preferiblemente, el punto de introducción de gas es en la mitad inferior de la altura del lecho en el recipiente, y más preferiblemente en el 1/4 inferior de la altura del lecho. El gas fluye por al menos una parte del lecho de partículas, preferiblemente por al menos 50% del volumen del lecho, más preferiblemente por al menos 75% del volumen del lecho de partículas. Cualquier gas es adecuado para usar en

la invención, tal como aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases son más preferidos que otros debido a la fácil disponibilidad y al bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en lugar de nitrógeno conduciría a una mejora significativa del coste de operación. Se creía que el uso de nitrógeno gaseoso era necesario en operaciones que pasan un flujo de gas caliente por un lecho de partículas a temperaturas superiores a 180°C, tal como en un precalentador o polimerizador en estado sólido, porque el nitrógeno es inerte en las reacciones oxidativas que dan como resultado la decoloración de los pelets, lo cual de lo contrario ocurriría entre muchos polímeros de poliéster y el oxígeno en el aire ambiente. Sin embargo, manteniendo la temperatura del procedimiento baja de modo que el gas que sale del recipiente no supera 190°C, la decoloración de las partículas se minimiza. En una realización, el gas contiene menos de 90% en volumen de nitrógeno, o menos de 85% en volumen de nitrógeno, o menos de 80% en volumen de nitrógeno. En otra realización, el gas contiene oxígeno en una cantidad de 17,5% o más. Se prefiere el uso de aire con la composición ambiente (la composición del aire en el sitio de la instalación en la que está situado el recipiente) o aire que no se ha separado o purificado. De forma conveniente, el aire se alimenta por la entrada de gas. Aunque el aire se puede secar si se desea, no es necesario secar el aire puesto que el objetivo es separar acetaldehído de las partículas.

Cualquier recipiente para contener partículas y que permita una alimentación de gas y partículas hacia dentro y hacia fuera del recipiente es adecuado. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada de gas y una entrada para las partículas de polímero de poliéster, una salida para el gas y una salida para las partículas terminadas. El recipiente preferiblemente está aislado para retener el calor. La entrada de gas y la salida de las partículas terminadas están situadas convenientemente por debajo de la salida de gas y la entrada de partículas, preferiblemente estando la salida de gas y entrada de partículas hacia la parte superior del recipiente y estando la entrada de gas y la salida de partículas terminadas hacia la parte inferior del recipiente. El gas se introduce convenientemente en el lecho dentro del recipiente a aproximadamente en la 1/2 o más convenientemente a aproximadamente en el 1/4 inferior de la altura del lecho dentro del recipiente. Las partículas se introducen preferiblemente en la parte superior del recipiente y se mueve por gravedad a la parte inferior del recipiente, mientras que el gas preferiblemente fluye en contracorriente a la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan en el recipiente para formar un lecho de partículas, y las partículas descienden hacia abajo de la longitud del recipiente por gravedad a la salida de partículas terminadas en la parte inferior del recipiente. La altura del lecho no está limitada, pero preferiblemente está a una altura sustancialmente constante en un procedimiento continuo y es al menos 75% de la altura del recipiente que contiene las partículas dentro de la zona de separación. El recipiente preferiblemente tiene una relación de dimensiones L/D de al menos 2, o al menos 4 o al menos 6. Aunque el procedimiento se puede llevar a cabo en un modo continuo o semicontinuo en el que puesto que las partículas no fluyen y la corriente de gas se puede pasar por el lecho de partículas en cualquier dirección, el procedimiento preferiblemente es continuo en el que una corriente de partículas fluye de forma continua desde la entrada de partículas a la salida de partículas terminadas cuando las partículas se alimentan al recipiente.

Un caudal de gas adecuado introducido en el recipiente y que pasa por al menos una parte del lecho de partículas, es uno que es suficiente para disminuir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas que salen del recipiente comparado con las introducidas en el recipiente. Por ejemplo, por cada 0,45 kg de partículas cargadas en el recipiente por hora, los caudales de gas adecuados introducidos en el recipiente son al menos 0,00017 Nm³/h (0,0001 SCFM) o al menos 0,0017 Nm³/h (0,001 SCFM) o al menos 0,0085 Nm³/h (0,005 SCFM). Caudales altos también son adecuados, pero no son necesarios y el caudal debe mantenerse suficientemente bajo para evitar el consumo innecesario de energía por las bombas, ventiladores y sopladores de gas. Además, no es deseable enfriar las partículas o secar las partículas excesivamente porque lograr cualquiera de los objetivos o ambos objetivos normalmente requiere el uso de caudales altos de gas. El caudal de gas preferiblemente no es mayor que 0,025 Nm³/h (0,15 SCFM) o no mayor que 0,17 Nm³/h (0,1 SCFM) o no mayor que 0,085 Nm³/h (0,05 SCFM) o incluso no mayor que 0,017 Nm³/h (0,01 SCFM) por cada 0,45 kg de partículas cargadas por hora.

Las condiciones del procedimiento óptimas para minimizar las reacciones de oxidación, decoloración, mantener la V.lt. de las partículas y separar el acetaldehído mientras que se mantienen los costes de producción bajos, son introducir el gas a temperatura ambiente, alimentar las partículas en un intervalo de 150°C a 170°C en un recipiente cilíndrico vertical con un caudal de aire en el intervalo de 0,0034 Nm³/h (0,002 SCFM) a 0,0253 Nm³/h (0,009 SCFM) por 0,45 kg/h de PET. El tamaño del recipiente es tal que el tiempo de permanencia de los pelets es una media de aproximadamente 10 a 24 h.

Las partículas de la invención se empaquetan directa o indirectamente a granel en contenedores de transporte, que después son enviados a clientes o distribuidores. Es preferible someter las partículas cristalizadas a cualquier realización del procedimiento descrita en el presente documento sin polimerización en estado sólido de las partículas en ningún punto antes del empaquetamiento de las partículas en los contenedores de transporte. Con excepción de la polimerización en estado sólido, las partículas se pueden someter a numerosas etapas de procesamiento adicionales entre cualquiera de las etapas expresadas.

Los contenedores de transporte son contenedores para el transporte por vía terrestre, marítima o aérea. Los ejemplos incluyen vagones, remolques de semitractores, cajas Gaylord, cascos de buque, o cualquier otro contenedor que se use para el transporte de partículas de poliéster terminadas a un cliente. Los clientes típicamente son entidades convertidoras que convierten las partículas en preformas y otros artículos moldeados.

Los contenedores de transporte contienen las partículas de polímero de poliéster a granel. Una carga a granel ocupa un volumen de al menos 3 metros cúbicos. En realizaciones preferidas, la carga a granel en el contenedor de transporte ocupa un volumen de al menos 5 metros cúbicos, o al menos 10 metros cúbicos.

En una realización, se proporcionan partículas de polímero de poliéster terminadas que comprenden:

- una V.It. de al menos 0,68 ó 0,70 o 72 dl/g obtenida en una producción de polimerización en fase fundida, un grado de cristalinidad de al menos 20%, preferiblemente al menos 30%
- un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, átomos de antimonio, átomos de fósforo,
- una tasa de generación de acetaldehído menor de 20 ppm, o 18 ppm o menos, o 16 ppm o menos, o una reducción de la tasa de generación de acetaldehído o AA en la preforma de al menos 20% o al menos 30% o más, con respecto a la composición sin la adición de un estabilizante y desactivante de Sb,
- carecen de depuradores orgánicos de acetaldehído, y las cuales no se han polimerizado en estado sólido.

Estas partículas preferiblemente tienen un b* de 3 o menos y un L* de 70 o más o 73 o más o 76 o más o 79 o más.

Por partículas "terminadas" se entiende partículas que el fabricante de partículas ha sometido a todas las condiciones del procesamiento necesarias para producir una partícula lista para alimentar en tolvas de secadora asociadas con una máquina de moldeo o directamente a una máquina de moldeo usada para convertir partículas en artículos, sin ninguna etapa de procesamiento adicional realizada por el fabricante de partículas.

Si se desea, se puede combinar un depurador de acetaldehído en forma de un sólido como una mezcla de sólido/sólido con las partículas de poliéster obtenidas de la fase fundida. Los sólidos depuradores de acetaldehído se pueden combinar con pelets de polímero de poliéster antes de su introducción en una zona posterior de procesamiento de la masa fundida. Alternativamente, los sólidos depuradores de acetaldehído se pueden alimentar por separado en una zona de procesamiento de la masa fundida para hacer el artículo junto con una alimentación separada de partículas de poliéster. Los sólidos depuradores de acetaldehído pueden estar en forma de depuradores solos o en forma de un concentrado de depurador de acetaldehído en un sólido de poliéster, en el que la concentración de depurador de acetaldehído en el concentrado está en el intervalo de aproximadamente 0,5% en peso a 50% en peso.

Los artículos se pueden formar a partir de productos en fase fundida por cualquier técnica convencional conocida por los expertos en la materia. Por ejemplo, los productos en fase fundida, opcionalmente polimerizados en estado sólido, que se han cristalizado a un grado de cristalización de al menos 20%, se alimentan a una máquina para extrusión de fundido y moldeo por inyección en formas tales como preformas adecuadas para el moldeo por soplado y estiramiento en recipientes de bebida o alimentos, o en lugar de moldeo por inyección, simplemente extrusión en otras formas tales como láminas. Los procedimientos adecuados para formar artículos son conocidos e incluyen extrusión, moldeo por soplado y extrusión, moldeo en masa fundida, moldeo por inyección, un procedimiento de fundido a molde, moldeo por soplado y estiramiento (SBM), termoformado y similares. Los ejemplos de tipos de artículos moldeados que se pueden formar a partir de productos en fase fundida y la composición de polímero de poliéster de la invención incluyen lámina; película; empaquetados y contenedores como preformas, botellas, jarras y bandejas; varillas; tubos; tapas; y filamentos y fibras. Las botellas de bebidas hechas de poli(tereftalato de etileno) adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y botellas de bebidas termofijadas adecuadas para contener bebidas que se cargan calientes en las botellas, son ejemplos de tipos de botellas que se hacen a partir de los pelets cristalizados de la invención. Los ejemplos de bandejas son aquellas que son bandejas aptas para el horno y otras bandejas de CPET.

En otra realización, se proporciona un procedimiento para hacer artículos que comprende:

(i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas, que tienen:

- una V.It. de al menos 0,68 dl/g obtenida en una polimerización en fase fundida,
- un grado de cristalinidad de al menos 20%,

un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio,
una tasa de generación de acetaldehído a 295°C durante 5 min, de menos de 20 ppm o 18 ppm o menos o 16
ppm o menos, o una reducción de la tasa de generación de acetaldehído o AA en la preforma de al menos 20% o
5 al menos 30%, con respecto a la composición sin la adición de un estabilizante y desactivante de Sb,
y que carecen de depuradores orgánicos de acetaldehído,

en una zona de procesamiento de la masa fundida y fundir las partículas para formar una composición de
polímero de poliéster fundida; y
10 (ii) formar un artículo que comprende una lámina, hilo, fibra o una pieza moldeada a partir de la composición de
polímero fundida.

En esta realización, las partículas de polímero de poliéster catalizado por Sb producidas en la fase fundida se
hacen con una V.It. alta y se proporcionan como una alimentación adecuada a la zona de procesamiento de la
15 masa fundida, teniendo tanto un nivel de acetaldehído residual bajo como una tasa de generación de
acetaldehído baja, sin la presencia de depuradores de acetaldehído en las partículas alimentadas en la zona de
procesamiento de la masa fundida. En este caso, la generación de acetaldehído se mide en la alimentación de
partículas, usando la técnica de preparación de muestras descrita antes para impartir una historia de fundido a
las partículas. En esta realización, el acetaldehído residual se puede reducir a menos de 10 ppm de acetaldehído
20 mediante la separación por gas en las partículas producidas en el procedimiento de producción en fase fundida.
Además, el estabilizante/desactivante de catalizador añadido en la fase fundida inhibe los residuos de catalizador
de Sb en el polímero para la conversión de precursores de acetaldehído en acetaldehído. En esta realización, las
partículas alimentadas a la zona de procesamiento de la masa fundida preferiblemente polimerizan en estado
sólido. Las partículas de poliéster hechas por síntesis solo en fase fundida tienen una pequeña superficie para
25 centrar el gradiente de peso molecular y dar menos pérdida de V.It. durante el procesamiento de la masa
fundida, que los poliésteres normales. Por ejemplo, las botellas y/o preformas, y en particular las botellas de
bebidas tales como las botellas de refrescos carbonatados o de agua se hacen a partir de partículas de la
invención y la diferencia de V.It. entre la V.It. de las partículas y la V.It. de las preformas y/o botellas no es mayor
que 0,04 dl/g, preferiblemente no mayor de 0,03 dl/g y lo más preferiblemente no mayor de 0,02 dl/g.

30 En otra realización, el artículo moldeado preferiblemente carece de un depurador de acetaldehído orgánico.
Preferiblemente, los ingredientes añadidos a las partículas de poliéster sólidas en la etapa de procesamiento del
fundido no incluyen depuradores orgánicos de acetaldehído.

35 En otra realización, se proporciona un procedimiento para hacer artículos que comprende:

(i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas, que tienen:

una V.It. de al menos 0,68 dl/g obtenida en una polimerización en fase fundida,
40 un grado de cristalinidad de al menos 20%,
un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio,
y que carece de depuradores de acetaldehído,

45 en una zona de procesamiento de la masa fundida y fundir las partículas para formar una composición de
polímero de poliéster fundida; y

(ii) formar un artículo que comprende una lámina, hilo, fibra o una pieza moldeada a partir de la composición de
polímero fundida, en el que el artículo, tal como una preforma o botella, tiene menos o igual a aproximadamente
10 ppm de acetaldehído u 8 ppm o menos de acetaldehído.

50 La cantidad de AA en el artículo moldeado se puede medir por el ensayo ASTM F2013-00, usando un ajuste de
la temperatura de moldeo por inyección de 285°C y el tiempo de permanencia del fundido de aproximadamente
108 s. Alternativamente, las preformas hechas a partir de las partículas de esta invención tienen una reducción
de AA en la preforma de al menos 20% o al menos 30% o más, con respecto a las preformas hechas a partir de
55 la composición sin la adición de un estabilizante y desactivante de Sb.

En esta realización, el nivel de acetaldehído residual se mide en el artículo, tal como en una preforma. En este
caso, no es necesario impartir una historia térmica a la muestra de preforma puesto que las partículas se vuelven
a fundir en la máquina de moldeo por inyección. La cantidad de acetaldehído residual presente en las partículas
60 después de secado antes del moldeo por inyección debe restarse del valor de acetaldehído residual obtenido en
la preforma.

En la extrusora de procesamiento del fundido, se pueden añadir otros componentes a la extrusora para potenciar

las propiedades de rendimiento de los pelets. Estos componentes se pueden añadir solos a los pelets de poliéster a granel o en un vehículo líquido, o se pueden añadir a los pelets de poliéster a granel en forma de un concentrado sólido de poliéster que contiene al menos aproximadamente 0,5% en peso del componente en el polímero de poliéster mezclado en el poliéster a granel. Los tipos de componentes adecuados incluyen

5 adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes de desanidación, compuestos, antioxidantes, agentes que absorben luz ultravioleta, colorantes, agentes de nucleación, adyuvantes potenciadores de la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas tales como talco, y cargas y similares, que se pueden incluir. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la materia y no requieren una discusión extensa.

10

En otra realización más, puesto que las partículas amorfas producidas en el procedimiento de polimerización en fase fundida preferiblemente se cristalizan pero no se polimerizan en estado sólido, también se puede añadir opcionalmente el compuesto de fósforo en las partículas de polímero de poliéster mediante mezcla en fundido de los compuestos de fósforo con las partículas de polímero de poliéster para formar un concentrado sólido de

15

partículas de polímero de poliéster que contienen compuestos de fósforo dispersos aleatoriamente, después de lo cual el concentrado se alimenta a la zona de procesamiento del fundido para hacer un artículo junto con una corriente de alimentación de partículas de poliéster; o se puede añadir una corriente de compuestos de fósforo directamente a la zona de procesamiento del fundido para hacer los artículos como una corriente pura o en una suspensión o dispersión, junto con una corriente de partículas de polímero de poliéster.

20

Las preformas de botella hechas a partir del polímero de poliéster obtenido por el procedimiento de la invención tienen un valor de L^* de al menos 50 o al menos 60 o al menos 65 o al menos 70. Además, las preformas de botella hechas a partir del polímero de poliéster obtenido por el procedimiento de la invención tendrán un valor de b^* no mayor de 3,0, mientras que mantienen un brillo L^* de al menos 50 o al menos 60 o al menos 65 o al menos

25 70.

Aunque los poliésteres catalizados por Sb que son polimerizados en estado sólido tienen tasas de generación de AA menores que los desarrollados casi exclusivamente en fase fundida, todavía hay espacio para mejorar la tasa de generación de AA en los pelets polimerizados en estado sólido, en especial para aplicaciones tales como

30

botellas de agua. En otra realización, los pelets polimerizados en estado sólido se mezclan en fundido con un compuesto de fósforo ácido en una extrusora o mezcladora estática o algún otro dispositivo de mezclado. La tasa de generación de AA del polímero polimerizado en estado sólido tratado con el compuesto de fósforo ácido es menor que la misma resina polimerizada en estado sólido puesta en el mismo procedimiento de mezclado pero sin aditivo.

35

El dispositivo de mezclado donde se introduce el compuesto de fósforo ácido puede ser parte del procedimiento de moldeo por inyección, o puede ser una etapa separada antes del moldeo por inyección. El compuesto de fósforo ácido se puede introducir solo, en un vehículo líquido o mediante un concentrado de polímero. La introducción sólo o en un vehículo líquido es más preferida puesto que la reacción con el catalizador en el

40

vehículo de polímero puede disminuir la eficacia. Si el compuesto de fósforo ácido es líquido y se añade solo, se podría usar una mezcladora en condiciones ambiente para recubrir los pelets con el aditivo líquido antes de entrar en una extrusora. Si se usa la vía de concentrado de polímero, los pelets de concentrado podrían mezclarse en seco en condiciones ambiente con los pelets polimerizados en estado sólido para hacer una mezcla de tipo "sal y pimienta". Estos mismos comentarios y procedimiento se aplican a la mezcla en fundido de

45

un compuesto de fósforo ácido con pelets hechos exclusivamente en la fase fundida.

La cantidad de fósforo añadida tarde con respecto a los átomos de antimonio usados en este procedimiento no está limitada, pero hay que tener en cuenta la cantidad de antimonio metal y otros metales presentes en el fundido. La relación de moles de fósforo a moles de antimonio de forma conveniente es al menos 0,15:1, o al

50

menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1, y hasta aproximadamente 3,0:1, preferiblemente hasta 2,5:1, o hasta 2:1, o hasta 1,5:1, o hasta 1,2:1.

La reacción entre los compuestos de fósforo ácido y el catalizador de Sb es rápida de acuerdo con el ejemplo 8. Los resultados de generación de AA son similares para un tiempo de permanencia del fundido de

55

aproximadamente 1 min y los de aproximadamente 3,33 min. Puesto que el tiempo es corto en un procedimiento de mezclado en fundido, se prefieren compuestos de fósforo ácidos frente a triésteres de fosfato, que reaccionan más lentamente.

Los ejemplos 5, 6 y 8 ilustran la menor tasa de generación de AA y el menor AA residual en esta realización. El

60

poliéster polimerizado en estado sólido usado en estos ejemplos funciona bien porque el nivel de fósforo en los pelets era bajo antes del mezclado en fundido. En el punto justo antes de la adición tarde de un compuesto de fósforo, se prefiere que la relación de moles de fósforo a antimonio en el polímero sea 0,17:1 o menor. De hecho, no se requiere que los pelets polimerizados en estado sólido contengan nada de fósforo antes de mezclar con el

compuesto de fósforo ácido. Esta preferencia de la relación molar de P:Sb de 0,17 o menor, imparte el máximo beneficio de AA. Una relación molar de fósforo a antimonio mayor en el polímero justo antes de la adición tarde de un compuesto de fósforo, todavía puede dar como resultado una disminución de AA; sin embargo, la tasa de disminución de AA con el aumento del nivel de fósforo tarde será más lenta y la disminución máxima de AA será menor. Estos comentarios en los niveles bajos de P en los pelets también se aplican a mezclas de pelets de poliéster hechos exclusivamente en fase fundida.

Además de disminuir la tasa de generación de AA, la mezcla en fundido de fósforo disminuye la velocidad de polimerización en estado sólido. Velocidades de polimerización en estado sólido menores apoyan el mecanismo de desactivación parcial de catalizador. La extensión de la disminución de la velocidad de polimerización en estado sólido dependerá de la relación molar de P:Sb, donde la disminución de la velocidad será mayor al aumentar la relación molar. La muestra sin H_3PO_4 tarda aproximadamente 1,6 h en alcanzar una V.lh. de 0,76, mientras que la muestra con 90 ppm de P de H_3PO_4 tarda aproximadamente 8 h en alcanzar una V.lh. de 0,76.

Esta invención se puede ilustrar más mediante ejemplos adicionales de realizaciones de la misma, aunque debe entenderse que estos ejemplos se incluyen solo con el propósito de ilustrar y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplos

La mayoría de los poliésteres de VI alta de los ejemplos de la invención se hicieron exclusivamente en la fase fundida, es decir, el peso molecular de los productos de poliéster en fase fundida, indicado por su V.lh. o V.It., no aumentaba en el estado sólido. Son excepciones los ejemplos que implican la adición del compuesto estabilizante/desactivante durante la etapa de procesamiento del fundido como los ejemplos 5, 6 y 8, en los que se usó PET comercial que había polimerizado en estado sólido, para alimentar la etapa de procesamiento de la masa fundida.

Se proporciona un poliéster comercial vendido para hacer botellas de refrescos carbonatados como CB-12 disponible en Eastman Chemical Company cada vez que se hace el ensayo de generación de AA en muestras experimentales. El nivel de AA en las preformas hechas a partir de CB-12, un polímero hecho en las condiciones de procesamiento típicas y polimerizado en estado sólido, se considera aceptable. Los resultados de generación de AA en este poliéster comercial se considera que son una referencia: tasas de generación de AA menores o iguales al valor de generación de AA de los pelets de CB-12 comerciales indican un nivel aceptable de AA en la preforma para aplicaciones para refrescos carbonatados en el momento en el que se hace el ensayo.

Ejemplo comparativo 1

La mezcla de oligómeros de partida usada en las policondensaciones se preparó a partir de ácido tereftálico, etilenglicol, aproximadamente 1,5% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol aproximadamente 35% cis/65% trans y aproximadamente 2,7% en moles de dietilenglicol generado durante la esterificación. La conversión de los grupos ácidos era aproximadamente 93,5% por procedimientos de valoración solos y de 92,9 a 95,5% por procedimientos de RMN/valoración de grupos carboxilo terminales. El M_n de la mezcla de oligómeros era aproximadamente 843 g/mol, y el M_w era aproximadamente 1928 g/mol.

Para la policondensación, se pesa el oligómero triturado (103 g) en un matraz de fondo redondo, de una sola boca, de medio litro. La disolución de catalizador añadida al matraz es triacetato de antimonio en etilenglicol. Se unieron un agitador de pala de acero inoxidable de 316 litros y una cabeza de polímero de vidrio al matraz. Después de unir la cabeza de polímero a un brazo lateral y un tubo de purgado, se completan dos purgados con nitrógeno.

El reactor de polimerización funciona bajo el control de un sistema automático CAMILE™, programado para implementar la siguiente serie.

Etapas	Tiempo (min)	Temp. C*	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	1	285	4,5*	300
8	20	285	4,5	300
9	2	285	0,8*	30*

10	500#	285	0,8	30
* = rampa. # = momento de giro de terminación				

- Un baño de metal Belmont fundido se eleva para rodear el matraz, y se implementa la serie CAMILE™. En esta serie, una "rampa" se define como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de etapa especificado. El sistema de agitación se calibra automáticamente entre las etapas 4 y 5. La etapa de terminación (10) se termina de acuerdo con el momento de giro del agitador. El tiempo de reacción medio es aproximadamente 58 min; por lo tanto, este será el tiempo del terminador usado en el siguiente ejemplo. El polímero se enfría durante aproximadamente 15 min, se separa del matraz de vidrio, se enfría durante aproximadamente 10 min, y se pone inmediatamente en nitrógeno líquido. Los polímeros se trituran criogénicamente para pasar un tamiz de 3 mm. La muestra con AA residual o libre se guarda congelada.
- La tabla 1 expone los resultados analíticos. Las técnicas de medición para determinar el AA libre, la generación de AA, los valores L* y b* eran como se han descrito antes. L* y b* se midieron en el polvo.

Tabla 1

Muestra	Tiempo terminador (min)	Sb XRF (ppm)	P XRF (ppm)	V.lh. (dl/g)	V.lt. (dl/g)	Color L*	Color b*	AA libre (ppm)	Gen. de AA 295/5 (ppm)
56	60,67	239	2	0,761	0,802	78,81	4,37	22,79	26,42
58	54,78	242	2	0,762	0,803	80,43	4,52	22,48	25,96
CB-12	1,06	20,08

- En los experimentos de la tabla 1, no se añadió compuesto de fósforo. A partir de los resultados de la tabla 1, se puede ver que los poliésteres de PET en fase fundida de VI alta tienen mayor AA libre y una mayor tasa de generación de AA que el PET polimerizado en estado sólido comercial (CB-12).

20 Ejemplo 2

- En este ejemplo, el estabilizante de fósforo se añade durante la etapa de fabricación en fase fundida. En este ejemplo se usaron los oligómeros descritos en el ejemplo 1. Se añaden estabilizantes térmicos de fósforo a los polímeros de poliéster. Cuando terminaba un experimento de polímero con un momento de giro equivalente a aproximadamente una V.lh. de 0,80, el tiempo de reacción era aproximadamente 58 min, de acuerdo con el ejemplo 1. Después de 58 min de tiempo de polimerización, se rompió el vacío, se añadió el compuesto de fósforo y se restableció el vacío para potenciar la mezcla.

- En este ejemplo, el compuesto de fósforo es ácido fosfórico o un triéster de fosfato oligómero (OPT). Para minimizar la potencial pérdida de V.lt., se usó una forma concentrada del compuesto de fósforo. Usando una forma concentrada del compuesto de fósforo, la cantidad de disolvente presente que podría hidrolizar o glicolizar el polímero se reduce. El ácido fosfórico se añadió como una disolución al 85% en peso en agua. Los triésteres de fosfato oligómeros se añadieron directamente como una disolución de fósforo al 9% en p/p.

- La siguiente serie expone las condiciones del procesamiento para experimentos con la adición tarde de un compuesto de fósforo. Los compuestos de fósforo se añadieron en la etapa 12. Para cada objetivo de fósforo, se hicieron dos experimentos de polímero según la siguiente serie, uno para la adición de ácido fosfórico y uno para la adición de triésteres de fosfato oligómeros.

Etapas	Tiempo minutos	Temperatura C*	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	1	285	4,5*	300
8	20	285	4,5	300
9	2	285	0,8*	30*
10	58	285	0,8	30
11	3	285	650*	30
12	2	285	650	30
13	1	285	0,5*	45*

ES 2 411 681 T3

14	5	285	0,5	45
* = rampa				

La tabla 2 expone los resultados analíticos.

Tabla 2

Muestra n°	Aditivo	Sb XRF (ppm)	P XRF (ppm)	Relación molar P:Sb	V.lh.	V.lt.	Color L*	Color b*	AA libre (ppm)	% de reducción de AA libre**	Gen. de AA 295/5 (ppm)	% de reducción en gen. de AA**
CB-12									1,06		20,08	
70	Ninguno	243	2	0	0,84	0,891	76,44	4,6	22,08	3,5	25,3	1,2
71	Ninguno	243	1	0	0,83	0,88	79,7	4,44	24,74	-8,2	25,76	-0,6
64	n.d.	244	3	0	0,833	0,883	79,09	5,41	21,79	4,7	25,73	-0,5
61	H ₃ PO ₄	247	93	1,5	0,808	0,855	77,39	4,28	14,97	34,5	15,1	41,0
66	H ₃ PO ₄	243	129	2,1	0,751	0,791	78,83	3,94	10,59	53,7	17	33,6
67	OPT	246	34	0,5	0,843	0,894	78,19	3,9	21,46	6,2	24,88	2,8
65	OPT	246	67	1,1	0,814	0,862	80,26	4,08	20,09	12,2	16,47	35,7
63	OPT	246	109	1,7	0,799	0,845	80,35	4,42	17,89	21,8	22,1	13,7

*n.d. = no detectado: esta fila tiene ácido fosfórico (H₃PO₄) añadido tarde con el objetivo más bajo (40 ppm) y, de acuerdo con el ensayo de XRF, no contiene el fósforo esperado; por lo tanto, las paredes del matraz o la varilla agitadora pueden haber recibido la cantidad muy pequeña de H₃PO₄, o simplemente la cantidad muy pequeña era demasiado difícil de detectar para medir y/o suministrar.

**Cuando hay más de un experimento sin P, los valores de AA pare estos experimentos sin P se promedian antes de usar en este cálculo. Una reducción negativa indica un aumento de AA.

Como se puede ver a partir de la tabla 2, tanto el ácido fosfórico (H_3PO_4) como el triéster de fosfato oligómero (OPT) disminuyen el AA libre y las tasas de generación de AA. Con niveles más altos, el ácido fosfórico era más eficaz en la reducción de la tasa de generación de AA que el OPT. Es deseable retener la flexibilidad de disminuir la tasa de generación de AA con niveles de fósforo mayores para asegurar que el catalizador se ha estabilizado/desactivado suficientemente. El nivel de fósforo elegido es un equilibrio entre el % de reducción necesario en la tasa de generación de AA y la pérdida de V.lt. que se produce.

Ejemplo comparativo 3

10 La mezcla de oligómeros de partida usada en las polimerizaciones o policondensaciones se preparó a partir de ácido tereftálico, etilenglicol, aproximadamente 1,2% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol aproximadamente 35% cis/65% trans y aproximadamente 2,8% en moles de dietilenglicol generado durante la esterificación. La conversión de los grupos ácidos era aproximadamente 94,5% por procedimientos de valoración solos y de 94,6 por procedimientos de RMN/valoración de grupos carboxilo terminales.

15

Se usaron aquí también el procedimiento y la serie de Camile descritos en el ejemplo 1. La tabla 3 expone los resultados analíticos.

Muestra n°	Tiempo en terminador (min)	Sb XRF	P XRF	V.lh.	V.lt.	Color L*	Color b*
	(min)	(ppm)	(ppm)	(dl/g)	(dl/g)	CIELAB	CIELAB
1	77	235	1	0,788	0,832	79,7	3,41
2	84	238	1	0,807	0,854	78,78	2,88
6	67	240	2	0,783	0,827	81,58	4,13
8	92	233	1	0,821	0,87	78,35	4,97

20 El tiempo de reacción medio es aproximadamente 80 min; por lo tanto, este será el tiempo en el terminador usado en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4

25 En este ejemplo, el estabilizante de fósforo se añade durante la etapa de fabricación de la fase fundida. Aquí se usaron también los oligómeros descritos en el ejemplo 3. Se añaden estabilizantes térmicos de fósforo a los polímeros de poliéster. Cuando se terminaba un experimento de polímero con un momento de giro equivalente a aproximadamente una V.lh. de 0,80, el tiempo de reacción era aproximadamente 80 min, según el ejemplo 3. Después de 80 min de tiempo de polimerización, se rompió el vacío, se añadió el compuesto de fósforo y se reanudó el vacío para potenciar la mezcla. El procedimiento y la serie descritos en el ejemplo 2 se usaron aquí, excepto el tiempo de la etapa 10. La tabla 4 expone los resultados analíticos.

Tabla 4

Muestra n°	Aditivo	Sb XRF (ppm)	P XRF (ppm)	Relación molar P:Sb	V.lh. (dl/g)	V.lt. (dl/g)	Color L*	Color b*	AA libre (ppm)	% de reducción de AA libre**	Gen. de AA 295/5 (ppm)	% de reducción en gen. de AA**
CB-12									0,7		20,73	
10	Ninguno	243	1	0,0	0,855	0,908	78,22	3,96	29,55	-2,9	28,65	-8,0
28	Ninguno	239	2	0,0	0,835	0,885	76,94	3,52	29,02	-1,0	23,78	10,3
46	Ninguno	237	2	0,0	0,839	0,89	77,14	2,83	27,6	3,9	27,13	-2,3
34	H ₃ PO ₄	236	65	1,1	0,779	0,822	76,03	2,93	16,89	41,2	19,39	26,9
20	H ₃ PO ₄	239	85	1,4	0,844	0,896	74,74	3,52	20,42	28,9	15,45	41,7
42	H ₃ PO ₄	241	95	1,5	0,805	0,852	77,86	2,59	14,37	50,0	17,03	35,8
30	H ₃ PO ₄	243	103	1,7	0,784	0,828	75,85	5,25	15,27	46,8	16,85	36,5
24	H ₃ PO ₄	232	133	2,3	0,769	0,811	77,53	3,68	14,48	49,6	17	35,9
38	H ₃ PO ₄	238	146	2,4	0,8	0,846	79,92	5,93	14,38	49,9	14,04	47,6
22	OPT	234	21	0,4	0,826	0,875	77,39	3,04	17,17	40,2	22,32	15,8
40	OPT	225	61	1,1	0,808	0,855	79,1	3,01	21,61	24,8	21,18	20,1
26	OPT	238	65	1,1	0,812	0,859	77,81	2,85	21,49	25,2	22,68	14,5
44	OPT	237	93	1,5	0,796	0,841	78,12	2,91	17,94	37,5	14,99	43,5
36	OPT	238	96	1,6	0,821	0,87	79,12	2,59	21,54	25,0	22,18	16,4
32	OPT	241	130	2,1	0,799	0,845	77,26	4,35	14,65	49,0	19,34	27,1

Los datos adicionales en la tabla 4 confirman los datos preliminares de la tabla 2. Como puede verse a partir de la tabla 4, tanto el ácido fosfórico (H₃PO₄) como el triéster de fosfato oligómero (OPT) disminuyen el AA libre y las tasas de generación de AA. Con niveles altos y bajos de fósforo, el ácido fosfórico era más eficaz en la reducción de la tasa de generación de AA que el OPT. Manteniendo la flexibilidad de disminuir la tasa de generación de AA con niveles de fósforo altos, es conveniente asegurar que el catalizador se ha estabilizado/desactivado suficientemente. El nivel de fósforo elegido es un equilibrio entre el % de reducción necesario en la tasa de generación de AA y la pérdida de V.It. que se produce.

Se disminuyó el AA libre de la muestra 20. Se pusieron 5 g de muestra en un horno a 115°C con vacío completo (aproximadamente 736,6 mm de Hg (29 in Hg)) durante aproximadamente 48,5 h. La muestra se puso en un desecador para enfriar durante 30 min y después se congeló hasta el ensayo.

Muestra nº	Aditivo	Tratamiento	AA libre (ppm)
CB-12		Ninguno	0,74
20	H ₃ PO ₄	Ninguno	7,18
20	H ₃ PO ₄	Horno	0,97

Había pasado tiempo después de que la muestra nº 20 se hiciera, triturara y almacenara en condiciones ambiente; por lo tanto, el AA libre en la muestra no tratada era menor que la medición original debido a la disminución normal de un compuesto volátil. El tratamiento en horno disminuyó el AA en la muestra nº 20 a aproximadamente 1 ppm.

Ejemplo 5

En este ejemplo, se añade estabilizante de fósforo durante la etapa de procesamiento de la masa fundida (fusión de un polímero de poliéster sólido). Un PET comercial se modificó con 1,5% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol aproximadamente 35% cis/65% trans y aproximadamente 2,8% en moles de dietilenglicol. Contenía aproximadamente 250 ppm de Sb y aproximadamente 8 ppm de P. El PET se secó durante la noche a 120°C en una secadora con aire con lecho desecante. Como antes, el compuesto de fósforo es ácido fosfórico o triéster de fosfato oligómero (OPT). Se mezclaron 4500 g de PET con el compuesto de fósforo líquido en una mezcladora Henschel durante aproximadamente 30 s. Los pelets recubiertos con el compuesto de fósforo después se alimentaron a una extrusora por un solo tornillo con una temperatura del barril de 275°C y una velocidad del tornillo de 20 rpm, que se calculó para dar un tiempo de permanencia del fundido de aproximadamente 3,3 min. Los hilos extruidos se pasaron por un baño de agua y se formaron pelets. Las muestras con AA libre se almacenaron inmediatamente y después se transportaron a un refrigerador. El CB-12 de control no se extruyó.

La tabla 5 expone los resultados analíticos.

Tabla 5

Muestra nº	Aditivo	Mezclado y	V.lh.	V.lt.	Sb XRF	P XRF	Color L*	Color b*	AA libre	Gen. de AA
		Extruido	(dl/g)	(dl/g)	(ppm)	(ppm)			(ppm)	295/5 (ppm)
147-4	ninguno	No	0,75	0,79	248	8	83,62	-1,76	0,32	16,195
147-1	ninguno	Si	0,676	0,708	250	8	61,49	0,81	12,18	21
147-2	OPT	Si	0,645	0,674	246	97	59,22	0,41	14,34	17,39
147-3	H ₃ PO ₄	Si	0,647	0,676	243	107	59,20	0,09	11,72	10,8
CB-12									0,75	17,57

En la tabla 5, el primer control son los pelets de partida, que no se han pasado por la extrusora. De acuerdo con los resultados de la tabla 5, el H₃PO₄ es mucho más eficaz disminuyendo ambos tipos de AA que el OPT, en especial con tiempos de permanencia cortos.

Ejemplo 6

Mezclar en fundido un polímero preformado con un aditivo en un matraz de vidrio consigue una distribución

uniforme del aditivo dentro del polímero como lo haría una extrusora, solo que con menos cizalladura y más tiempo. En este ejemplo se usó el mismo polímero comercial descrito en el ejemplo 5. Los pelets se trituran para que pasen por un tamiz de 2 mm, y se pesan 100 g de polvo de poliéster en un matraz de fondo redondo de 500 ml. El polvo se seca a 120°C con vacío completo (635-762 mm de Hg (25-30 in Hg)) durante la noche en un horno de vacío. Después de enfriar el matraz a temperatura ambiente en un desecador, el aditivo desactivante del catalizador o estabilizante se pesa en el matraz. El aditivo es ácido fosfórico (H₃PO₄). Se une una cabeza de polímero con agitador y el matraz se purga dos veces con nitrógeno. Se eleva un baño de metal Belmont fundido alrededor del matraz, y se implementa la siguiente serie CAMILE™.

Etapa	Tiempo min	Temp. °C	Vacío Torr	Agitación RPM
1	0,1	270	730	0
2	5	270	730	0
3	5	270	730	0
4	5	270	730	15*
5	4	270	730	35*
6	2	270	730	75*
7	5	270	730	75

* = rampa

10

Se usó una purga de nitrógeno moderada en todos los tiempos. Durante las etapas 2 y 3, el agitador se ralentizó manualmente. Después del final de la serie, el polímero se enfría durante aproximadamente 15 min, se separa del matraz de vidrio, se enfría durante aproximadamente 10 min y se pone inmediatamente en nitrógeno líquido.

15 Los polímeros se trituran criogénicamente para pasar por un tamiz de 3 mm. La muestra con AA residual o libre se conserva congelada. La tabla 6 expone los resultados analíticos que se compararán con el ejemplo 7.

Tabla 6

Muestra nº	Aditivo	Sb XRF (ppm)	P XRF (ppm)	V.lh (dl/g)	V.lt. (dl/g)	AA libre (ppm)	Gen. de AA 295/5 (ppm)	Color L*	Color b*
11	ninguno	201	12	0,763	0,8	11,58	21,87	84,28	0,34
14	H ₃ PO ₄	199	92	0,729	0,76	7,85	13,01	84,17	0,07
CB-12						0,84	22,63		

Ejemplo 7

20

Aquí también se usó la misma mezcla de oligómeros descrita en el ejemplo 1. Los experimentos se catalizaron mediante aproximadamente 250 ppm de Sb. Se añadieron pigmentos azul y rojo. En este ejemplo también se usa la serie CAMILE descrita en el ejemplo 2. Se añade ácido fosfórico en la etapa 12. La tabla 7 expone los resultados analíticos.

25

Tabla 6

Cat.	Pigm. rojo (ppm)	Pigm. azul (ppm)	P XRF (ppm)	V.lt. (dl/g)	AA libre (ppm)	Gen. de AA 295/5 (ppm)	Color L*	Color b*
Sb	6,29	12,58	87	0,848	14,51	11,54	74,3	-2,9
CB-12				0,84		18,64		

Ejemplo 8

30

Aquí se usa el mismo poliéster y procedimiento usados en el ejemplo 5, excepto por las condiciones de secado. Primero, el PET se secó durante la noche a 150°C, y después las secadoras se bajaron a 60°C a las 6 am; sin embargo, el PET todavía tenía al menos aproximadamente 150 ppm de agua. Las secadoras se subieron a 150°C durante la mayor parte del día de trabajo, el nivel de agua disminuyó a aproximadamente 50 ppm, y las secadoras se bajaron a 60°C durante la noche. Puesto que el nivel de agua era aproximadamente 170 ppm por

35

la mañana, el PET se trasladó a un conjunto diferente de secadoras y se secó a 165°C durante aproximadamente una hora y media antes de volver a bajar al valor prefijado de 60°C.

40

Los números de muestra que terminan por una B y/o C indican que mediante la extrusión simple indicada por la parte numérica se han aislado múltiples muestras. La muestra sin una letra es el primer corte. El segundo corte está marcado con "B". La segunda y tercera muestra que no se diferenciaban se marcaron "BC". El primer número indica el número asignado a la extrusión; después de una barra inclinada, el segundo nº indica el número de ensayo analítico al que se sometió. El AA libre solo se ensayó una vez por extrusión. La primera fila describe

la muestra tomada de la secador inmediatamente antes de extrusión (esta muestra no se extruyó).

En esta muestra, el tiempo en la extrusora varía. La tabla está ordenada con las velocidades de tornillo más altas o los tiempos más cortos primero dentro de un grupo de aditivos. Además de las extrusiones con pelets recubiertos con triéster de fosfato oligómero y pelets recubiertos de ácido fosfórico, hay extrusiones con pelets recubiertos con ácido polifosfórico y pelets recubiertos con agua. El peso de agua usado era 15% en peso del ácido fosfórico al 85% usado, es decir, la cantidad de agua que se esperaba en las extrusiones de pelets recubiertos con ácido fosfórico al 85%.

10 Tabla 8

Muestra nº	Aditivo	Velocidad tornillo (rpm)	Tiempo aprox. (min)	V.lh. (dl/g)	V.lt. (dl/g)	Sb XRF (ppm)	P XRF (ppm)	Color L* antiguo	Color b* antiguo	AA libre (ppm)	Gen. de AA 295/5 (ppm)
Secadora	ninguno	0	0	0,761	0,802	248	8	81,14	-1,98	0,24	18,61
2	ninguno	80	1	0,711	0,747	250	8	57,9	1,22	5,49	22,54
17	ninguno	80	1	0,692	0,726	240	8	56,44	0,44	3,1	21,77
3	ninguno	35	2:1	0,681	0,714	251	9	60,03	1,46	9,35	24,07
18	ninguno	35	2,1	0,689	0,722	240	8	59,96	0,86		24,15
18B/21	ninguno	35	2,1	0,663	0,694	237	8	58,93	0,66	5,74	21,39
1	ninguno	20	3,3	0,672	0,704	250	11	61,02	2,22	22,58	29,5
16	ninguno	20	3,3	0,681	0,714	236	8	60,19	1,11	12,04	29,06
4	OPT	80	1	0,627	0,654	247	158	58,28	1,54	10,36	22,3
5	OPT	35	2,1	0,622	0,649	249	167	60,1	1,09	14,42	22,89
6	OPT	20	3,3	0,624	0,651	235	159	61,06	1,11	21,67	24,49
9	PPA	80		0,665	0,698	240	132	52,83	2,46		11,15
9B/19	PPA	80	1	0,634	0,662	240	132	53,35	2,29	10,15	13,71
7	PPA	35	2,1	0,672	0,704	237	125	57,24	1,14	11,48	12,65
8	PPA	20	3,3	0,666	0,697	238	130	58,32	1,66	15,52	12,38
11	H ₃ PO ₄	80	1	0,687	0,72	238	97	55,39	0,13	9,12	10,46
12	H ₃ PO ₄	35	2,1	0,648	0,677	238	99	58,75	0,64		10,42
12BC1/23	H ₃ PO ₄	35	2,1	0,673	0,705	248	105	59,63	0,41	10,46	10,67
12BC2/24	H ₃ PO ₄	35	2,1	0,657	0,687	230	94	59,55	0,3	10,16	11,1
10	H ₃ PO ₄	20	3,3	0,634	0,662	234	97	59,83	0,79	13,37	11,43
13	agua	80	1	0,722	0,759	233	11	57,97	0,72	2,87	18,47
14	agua	35	2,1	0,706	0,741	240	9	59,21	1,11	6,21	22,73
15	agua	20	3,3	0,672	0,704	240	8	60,16	1,31		27,79
15B/20	agua	20	3,3	0,685	0,718	227	8	61,3	1,16	11,85	25,13
CB-12 1º		0	0	0,797	0,843					0,77	22,12
CB-12 último		0	0	0,788	0,832					0,79	22,32

De acuerdo con los controles con el aditivo igual a ninguno, el aumento del tiempo de permanencia en la extrusora aumenta la pérdida de VI, el AA libre y la tasa de generación de AA. El tamaño de los pelets aumenta con la disminución del tiempo en la extrusora. El brillo del polímero aumenta al aumentar el tiempo de permanencia.

Estas extrusiones indican que la reacción entre los compuestos de fósforo ácidos y el catalizador de antimonio es rápida. Los resultados de generación de AA son aproximadamente los mismos para 1 min de extrusión y 3,3 min de extrusión. El ácido fosfórico es el mejor aditivo en términos de reducción de la tasa de generación de AA y mantenimiento de un brillo y color neutros. Aunque el ácido polifosfórico reduce la tasa de generación de AA casi tan bien como el ácido fosfórico, la adición de ácido polifosfórico hace que el PET sea más oscuro y más amarillo que por la adición de ácido fosfórico.

El triéster de fosfato oligómero (OPT) reduce la tasa de generación de AA algo con tiempos de extrusión más prolongados; sin embargo, no es tan eficaz como los compuestos de fósforo ácidos. Hay más pérdida de VI y más reducción en la tasa de generación de AA para el ácido fosfórico al 85% que para el agua al 15% solo.

Ejemplo 9

La mezcla de oligómeros de partida usada en las policondensaciones se preparó a partir de ácido tereftálico,

etilenglicol, aproximadamente 2,8% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol aproximadamente 35% cis/65% trans y aproximadamente 2,8% en moles de dietilenglicol generado durante la esterificación. La conversión de los grupos ácidos era aproximadamente 93,7% por RMN solo y de 94,8% por procedimientos de RMN/valoración de grupos carboxilo terminales. El M_n de la mezcla de oligómeros era aproximadamente 768 g/mol, y el M_w era 5 aproximadamente 1950 g/mol.

La serie usada es similar a la mostrada en el ejemplo 2, excepto que la temperatura en todas las etapas es 275°C y el tiempo de la etapa 10 es 121,2 min. "TBP" en la tabla 14 significa fosfato de tributilo, y el objetivo era 300 ppm. Los experimentos con "agua" en la tabla 14, tenían la cantidad de agua añadida que estaría presente 10 en la carga de ácido fosfórico al 85% para un objetivo de 300 ppm de fósforo.

Tabla 9

Muestra n°	Aditivo	Sb XRF	P XRF	Relación molar P:Sb	V.lh. (dl/g)	V.lt. (dl/g)	L*	b*	AA libre (ppm)	% de reducción de AA libre	Gen. de AA 295/5 (ppm)	% de reducción en gen. de AA**
070	Ninguno	261	3	0	0,777	0,82	84,69	3,67	13,23	1	20,38	5,5
093	Ninguno	265	2	0	0,756	0,797	82,33	2,29	13,95	-4,4	20,765	3,7
117	Ninguno	244	4	0,1	0,77	0,812	82,42	2,19	14,345	-7,3	22,265	-3,2
122	Ninguno	258	3	0	0,767	0,809	82,13	2,8	11,94	10,7	22,85	-6,0
113	H ₃ PO ₄	246	86	1,4	0,767	0,809	83,04	3,1	8,37	37,4	14,82	31,3
112	H ₃ PO ₄	255	199	3,1	0,708	0,743	81,3	2,57	7,765	41,9	18,135	15,9
116	H ₃ PO ₄	249	300	4,7	0,653	0,683	82,98	3,31	8,52	36,3	18,885	12,4
083	OPT	285	89	1,3	0,74	0,779	81,67	3,78	12,395	7,3	19,63	9,0
115	OPT	247	179	2,8	0,74	0,779	82,17	2,04	10,69	20	20,985	2,7
085	OPT	264	257	3,8	0,713	0,749	82,76	2,27	12,105	9,4	23,69	-9,9
132	OPT	266	278	4,1	0,684	0,717	83,69	2,56	12,815	4,1	23,84	-10,5
087	TBP	252	36	0,6	0,765	0,807	80,24	2,68	11,93	10,7	22,675	-5,1
118	TBP	260	15	0,2	0,781	0,825	82,54	3,28	13,65	-2,1	21,36	1,0
091	Agua	258	3	0,0	0,741	0,78	80,07	2,32	10,9	18,4	23,74	-10,1
114	Agua	265	3	0	0,759	0,8	81,05	2,04	13,31	0,4	20,745	3,8
CB-12									0,79		18,28	

De acuerdo con la tabla 9, aproximadamente 90 ppm de fósforo procedentes de ácido fosfórico dan una menor tasa de generación de AA que aproximadamente 200 o 300 ppm de fósforo procedente de ácido fosfórico. Hay más pérdida de V.lt con niveles altos de ácidos fosfórico. A partir del ejemplo 4, la muestra nº 38, 150 ppm de fósforo procedente de ácido fosfórico dan una buena disminución de la tasa de generación de AA.

5

Ejemplo 10

Las muestras 11 y 17 preparadas en el ejemplo 8 son polimerizadas en estado sólido a 220°C y 0,5 mm de Hg. Antes de la polimerización en estado sólido, los pelets se tamizan para un número de malla -6/+8.

10

Tabla 10

Material de partida	Tiempo SS (h)	Aditivo	V.lh. (dl/g)	V.lt. (dl/g)
11	0	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,69	0,723
11	1	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,686	0,719
11	2	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,696	0,73
11	3	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,703	0,738
11	4	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,714	0,75
11	6	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,742	0,781
11	8	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,76	0,801
11	10	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,784	0,828
11	12	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,797	0,843
17	0	Ninguno	0,712	0,748
17	1	Ninguno	0,736	0,774
17	2	Ninguno	0,771	0,813
17	3	Ninguno	0,788	0,832
17	4	Ninguno	0,837	0,888
17	6	Ninguno	0,867	0,922
17	8	Ninguno	0,897	0,956
17	10	Ninguno	0,981	1,052
17	12	Ninguno	1,014	1,091
11	0	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,684	0,717
11	1	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,684	0,717
11	2	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,697	0,731
11	3	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,707	0,742
11	4	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,717	0,753
11	6	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,744	0,783
11	8	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,767	0,809
11	10	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,773	0,816
11	12	89 ppm de P de H ₃ PO ₄	0,8	0,846
17	0	Ninguno	0,715	0,751
17	1	Ninguno	0,737	0,776
17	2	Ninguno	0,784	0,828
17	3	Ninguno	0,792	0,838
17	4	Ninguno	0,827	0,879
17	6	Ninguno	0,888	0,945
17	8	Ninguno	0,952	1,019
17	10	Ninguno	0,976	1,047
17	12	Ninguno	1,025	1,103

La velocidad de polimerización en estado sólido (SS) disminuye con la adición tarde de un compuesto de fósforo ácido. La extensión de la disminución de la velocidad de polimerización en estado sólido dependerá de la relación molar de P:Sb. La muestra con H₃PO₄ tardó aproximadamente 1,6 h en alcanzar una V.lh. de 0,76 mientras que la muestra con 90 ppm de P procedente de H₃PO₄ tardó aproximadamente 8 h en alcanzar la V.lh. de 0,76.

Ejemplo 11

20 La mezcla en fundido se hizo de acuerdo con los procedimientos y detalles descritos en el ejemplo 6, excepto que

los puntos fijados de vacío en las etapas 5, 6 y 7 son 0,5 mm de Hg. Se usó el polímero usado en el ejemplo 6 y se identifica por un sistema catalítico de 1230 ppm de Sb y 8 ppm de P. Además, se usó otro PET polimerizado en estado sólido comercial. Tenía la misma composición objetivo; sin embargo, el nivel de fósforo era mayor según la identificación por un sistema catalítico de 230 ppm de Sb y 55 ppm de P.

5

Tabla 11

Muestra	sistema catalítico	Aditivo	Sb XRF (ppm)	P XRF (ppm)	V.lh. 1 (dl/g)	V.lt. (dl/g)	AA libre (ppm)	GEN. AA 295/5 (ppm)
CB-12	(ppm)						0,87	20,52
44	230 Sb y 8 P	ninguno	246	7	0,758	0,799	8,03	17,37
45	230 Sb y 8 P	H ₃ PO ₄	245	55	0,747	0,787	5,48	11,98
46	230 Sb y 55 P	ninguno	226	55	0,735	0,773	9,28	20,19
47	230 Sb y 8 P	H ₃ PO ₄	246	81	0,734	0,772	4,27	9,58
48	230 Sb y 55 P	H ₃ PO ₄	229	120	0,729	0,767	7,99	18,48
49	230 Sb y 8 P	H ₃ PO ₄	243	94	0,726	0,763	4,17	11,12
50	230 Sb y 55 P	ninguno	231	56	0,737	0,776	10,74	22,41
55	230 Sb y 55 P	H ₃ PO ₄	231	138	0,717	0,753	6,37	15,94
52	230 Sb y 8 P	ninguno	243	7	0,761	0,802	9,01	17,23

En la tabla 11, para encontrar la cantidad de fósforo del aditivo, se resta la cantidad de fósforo en el polímero antes de la adición del aditivo de fósforo (véase los experimentos sin aditivo) del número en el valor de P de XRF (ppm).

10 Como puede verse, cuando el polímero de partida tiene menos fósforo, la adición tarde de un compuesto de fósforo es más eficaz en la disminución de la tasa de generación de AA.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir partículas de polímero de poliéster sólidas que comprende:
- 5 a) policondensación de una composición de polímero de poliéster fundida en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio;
- b) continuar la policondensación de la composición de polímero de poliéster fundida hasta una V.lt. de 0,68 dl/g o más; y
- 10 c) después de alcanzar una V.lt. de 0,68 dl/g o más, añadir un estabilizante o desactivante del catalizador de antimonio a la masa fundida del polímero; y
- d) después de alcanzar una V.lt. de 0,68 dl/g o más, solidificar la masa fundida en partículas de polímero de poliéster sólidas que no contienen depuradores orgánicos de acetaldehído, en el que el procedimiento para
- 15 determinar la V.lt. se describe en la descripción.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas sólidas tienen una tasa de generación de acetaldehído de 20 ppm o menos.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que las partículas sólidas tienen una tasa de generación de acetaldehído de 16 ppm o menos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de policondensación consiste en especies de antimonio.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de antimonio en la masa fundida de polímero está en el intervalo de 150 ppm a 300 ppm.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la masa fundida de policondensación carece de especies de titanio activas.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la policondensación se continua hasta una V.lt. de al menos 0,70 dl/g.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la policondensación se continua hasta una V.lt. de al menos 0,72 dl/g.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la policondensación se continua hasta una V.lt. de al menos 0,76 dl/g.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la policondensación se continua hasta una V.lt. de al menos 0,80 dl/g.
- 45 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el estabilizante o desactivante de catalizador comprende un compuesto de fósforo añadido tras completarse sustancialmente el aumento de peso molecular de la masa fundida de polímero.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el estabilizante o desactivante de catalizador
- 50 comprende un compuesto de fósforo ácido.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto de fósforo ácido comprende ácido fosfórico; ácido pirofosfórico; ácido polifosfórico; o mono y diésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o 2-etil-1-hexanol; ésteres fosfato ácidos de ácido pirofosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o 2-etil-1-hexanol; ésteres fosfato ácido de ácido polifosfórico con etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o 2-etil-1-hexanol; o mezclas de cada uno de estos.
- 55 14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el estabilizante o desactivante de catalizador comprende ácido fosfórico.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el desactivante de catalizador comprende un compuesto de fósforo presente en una relación molar estequiométrica de fósforo a Sb que es al menos 0,5:1.
- 5 16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la relación estequiométrica es al menos 0,7:1.
17. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la relación estequiométrica está en el intervalo de 1:1 a 2,5:1.
- 10 18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la policondensación se produce a una temperatura mayor de 280°C.
19. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se añade un colorante orgánico a la masa fundida de polímero.
- 15 20. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el color L* de las partículas cristalinas es al menos 73, en el que el procedimiento para determinar el color L* se describe en la descripción.
21. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende una preforma obtenida a partir de dichas partículas, teniendo dicha preforma un L* de al menos 70, en el que el procedimiento para determinar L* se describe en la descripción.
- 20 22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el color b* de las partículas cristalinas es 3,0 o menos y el L* es 0,76 o más, en el que el procedimiento para determinar el color b* y L* se describen en la descripción.
- 25 23. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende:
- e) reducir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas hasta un nivel de 10 ppm o menos en el estado sólido sin aumentar la V.lt. de las partículas en más de 0,03 dl/g.
- 30 24. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce en el estado sólido a 5 ppm o menos.
- 35 25. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que el acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce en el estado sólido a 2 ppm o menos.
26. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que el acetaldehído residual de las partículas se reduce introduciendo las partículas en un recipiente para formar un lecho de partículas dentro del recipiente, y poniendo en contacto el lecho con una corriente de gas introducida con un caudal de gas que no supera $70,79 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (condiciones estándar) por 0,45359237 kg de partículas por hora (0,15 SCFM por libra de partículas por hora) y extrayendo las partículas terminadas del recipiente que tienen una cantidad reducida de acetaldehído residual.
- 40 27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que el gas se introduce a una temperatura menor que 70°C.
- 45 28. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que el gas introducido es aire.
29. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que el nivel de acetaldehído residual en las partículas antes de dicha etapa de reducción es al menos 10 ppm.
- 50 30. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que el nivel de acetaldehído residual en las partículas antes de dicha etapa de reducción es al menos 20 ppm.
- 55 31. Un procedimiento para fabricar artículos que comprende el procedimiento para producir partículas de polímero sólidas de acuerdo con la reivindicación 1, y que además comprende:
- (i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas, que tienen:

- una V.It. de al menos 0,68 dl/g obtenida en una polimerización en fase fundida,
 un grado de cristalinidad de al menos 20%,
 un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
 residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio,
 5 una tasa de generación de acetaldehído menor de 20 ppm, y
 que carecen de depuradores orgánicos de acetaldehído,
- en una zona de procesamiento de la masa fundida y fundir las partículas para formar una composición de polímero
 de poliéster fundida; y
 10 (ii) formar un artículo que comprende una lámina, hilo, fibra o una pieza moldeada a partir de la composición de
 polímero fundida, en el que el procedimiento para determinar la V.It. se describe en la descripción.
32. El procedimiento de la reivindicación 31, en el que el artículo es una preforma de botella.
- 15 33. El procedimiento de la reivindicación 32, en el que la preforma de botella tiene un contenido de
 acetaldehído residual de 10 ppm o menos.
34. El procedimiento de la reivindicación 33, en el que la preforma de botella tiene un contenido de
 20 acetaldehído residual de 8 ppm o menos.
35. El procedimiento de la reivindicación 31, en el que las partículas alimentadas a la zona de
 procesamiento de la masa fundida no son polimerizadas en estado sólido.
- 25 36. El procedimiento de la reivindicación 31, que comprende:
- (i) introducir partículas que tienen:
- una V.It. de al menos 0,72 dl/g obtenida en la polimerización en fase fundida,
 30 un grado de cristalinidad de al menos 30%,
 un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
 residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio,
 una tasa de generación de acetaldehído menor de 20 ppm,
 que carecen de depuradores orgánicos de acetaldehído,
 35 un desactivante/estabilizante de catalizador que contiene fósforo, y
 que no se han polimerizado en estado sólido.
- en una zona de procesamiento de la masa fundida y fundir las partículas para formar una composición de polímero
 de poliéster fundida; y
 40 (ii) formar una preforma de botella a partir de la composición de polímero fundida.
37. El procedimiento de la reivindicación 36, en el que el contenido de acetaldehído residual de las
 partículas alimentadas a la zona de procesamiento de la masa fundida es 7 ppm o menos.
- 45 38. El procedimiento de la reivindicación 36, en el que el desactivante/estabilizante de catalizador que
 contiene fósforo se obtiene de un compuesto de fósforo ácido.
39. El procedimiento de la reivindicación 36, en el que la preforma de botella tiene un contenido de
 50 acetaldehído residual de 10 ppm o menos.
40. El procedimiento de la reivindicación 36, en el que la preforma de botella tiene un contenido de
 acetaldehído residual de 8 ppm o menos.
- 55 41. El procedimiento de la reivindicación 31, en el que las partículas carecen sustancialmente de cualquier
 metal catalítico excepto de Sb.
42. El procedimiento de la reivindicación 31, en el que las partículas carecen de cualquier depurador de
 acetaldehído.

43. El procedimiento de la reivindicación 31, en el que las partículas tienen una V.lt. de al menos 0,76 dl/g.
44. El procedimiento de la reivindicación 43, en el que las partículas tienen una V.lt. de al menos 0,8 dl/g.
- 5 45. El procedimiento de la reivindicación 31, que comprende
- (i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas, que tienen:
- 10 una V.lt. de al menos 0,68 dl/g obtenida en una polimerización en fase fundida,
un grado de cristalinidad de al menos 25%,
un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio, y
que carecen de depuradores orgánicos de acetaldehído,
- 15 en una zona de procesamiento de la masa fundida y fundir las partículas para formar una composición de polímero de poliéster fundida; y
- (ii) formar un artículo que comprende una lámina, hilo, fibra o una pieza moldeada a partir de la composición de polímero fundida, en el que el artículo tiene un contenido de acetaldehído residual menor de 20 ppm.
- 20 46. El procedimiento de la reivindicación 45, en el que el artículo comprende una preforma de botella, o una botella moldeada por soplado y estiramiento, que tiene un contenido de acetaldehído residual de 14 ppm o menos.
- 25 47. El procedimiento de la reivindicación 46, en el que el artículo tiene un contenido de acetaldehído residual de 10 ppm o menos.
48. El procedimiento de la reivindicación 45, en el que el artículo es una preforma de botella.
- 30 49. El procedimiento de la reivindicación 45, en el que las partículas alimentadas a la zona de procesamiento de la masa fundida no han polimerizado en estado sólido.
50. El procedimiento de la reivindicación 45, que comprende
- 35 (i) introducir partículas que tienen:
- una V.lt. de al menos 0,72 dl/g obtenida en una polimerización en fase fundida,
un grado de cristalinidad de al menos 30%,
- 40 un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de antimonio,
una tasa de generación de acetaldehído de menos de 20 ppm,
que carecen de depuradores orgánicos de acetaldehído,
que contienen fósforo, y
- 45 que no se han polimerizado en estado sólido
- en una zona de procesamiento de la masa fundida y fundir las partículas para formar una composición de polímero de poliéster fundida; y
- 50 (ii) formar una preforma de botella partir de la composición de polímero fundida.
51. El procedimiento de la reivindicación 50, en el que la preforma de botella tiene un contenido de acetaldehído residual de 10 ppm o menos.