

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 829**

51 Int. Cl.:

B01J 31/04 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2007 E 07810448 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2049258**

54 Título: **Composiciones no precipitantes de metal alcalino/alcalinotérreo y aluminio preparadas con hidroxiaácidos orgánicos**

30 Prioridad:

28.07.2006 US 834116 P

29.08.2006 US 511719

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

04.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WHITE, ALAN WAYNE

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 427 829 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones no precipitantes de metal alcalino/alcalinotérreo y aluminio preparadas con hidroxiaácidos orgánicos.

5 1. Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones basadas en aluminio útiles para la preparación de polímeros de poliéster, y más específicamente a composiciones que contienen aluminio, un metal alcalinotérreo o metal alcalino y un exceso de etilenglicol, a las que se añade(n) (un) compuesto(s) hidroxiaácido(s) para aumentar la solubilidad del aluminio en etilenglicol.

10 2. Antecedentes de la invención

Las soluciones preparadas a partir de metales alcalinotérreos o metales alcalinos ("M") y aluminio en etilenglicol tienden a precipitar con el tiempo. Este problema se manifiesta especialmente a unas relaciones molares de M:Al próximas a 1:1, comenzando la precipitación a temperaturas moderadas inferiores a 125°C. Esto se debe a que los compuestos de aluminio no se disuelven fácilmente en etilenglicol. Los componentes catalíticos alimentados a un procedimiento de polimerización en fase fundida deben permanecer en solución para proporcionar un mezclado más uniforme con los reactantes o la masa fundida de polímeros y para permitir la alimentación de una cantidad constante y uniforme del catalizador deseado al procedimiento en fase fundida.

Una solución catalítica presenta ventajas sobre las suspensiones catalíticas, pues una solución previene los posibles problemas de bombeo y de circulación, evita el ensuciamiento y la obstrucción del conducto de transferencia y permite prescindir de la agitación vigorosa usada en el caso de las suspensiones para prevenir la sedimentación de precipitados insolubles del catalizador en los tanques de alimentación. Los precipitados en los tanques de alimentación constituyen un problema para la alimentación de una cantidad uniforme de catalizador a la línea de producción en fase fundida.

Para formar una solución se pueden combinar hidróxido de litio e isopropóxido de aluminio en presencia de etilenglicol. Esto se puede lograr calentando los componentes a una temperatura suficiente para generar el catalizador en solución. La temperatura para esta reacción se encuentra normalmente en el intervalo de 125°C a 160°C y se mantiene durante tres a cinco horas. En general, la concentración de aluminio en la solución no puede exceder de 3.000 ppm sin que se forme un precipitado o un gel después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente.

Son varias las condiciones en las que se pueden formar precipitados cuando se mezcla un sistema catalítico con etilenglicol. Se pueden formar precipitados cuando la solución catalítica se enfría a temperatura ambiente. Aun cuando la composición, una vez enfriada, permanezca en forma de solución, la solución puede cambiar con el tiempo (por ejemplo, en cuestión de dos o tres días) y formar precipitados. Si se forman precipitados, oscilará la cantidad de catalizador real alimentada a una línea de producción de poliéster por polimerización en fase fundida a través de un sistema de alimentación a una velocidad de flujo dada, obteniéndose tipos de producto o calidades de producto no uniformes.

Para mantener los catalizadores en solución, la composición catalítica de etilenglicol/ Li/ Al debe permanecer a una temperatura elevada, de aproximadamente 150°C o mayor. Las soluciones catalíticas mantenidas a altas temperaturas adolecen de varios inconvenientes. El mantenimiento de los catalizadores a una temperatura elevada durante periodos de tiempo prolongados puede provocar potencialmente la desactivación de los catalizadores. Además, el mantenimiento de la solución catalítica a altas temperaturas requiere aumentar el capital de la planta para recipientes de alimentación calentados para los catalizadores.

También se forman precipitados cuando la cantidad de aluminio en la composición catalítica excede de 3.000 ppm. Aunque resulta deseable usar una fuente de alimentación de catalizador con una alta concentración de Al con el fin de poder reducir la cantidad de disolvente alimentada al procedimiento en fase fundida, es necesario mantener el catalizador en solución, lo cual se complica a medida que aumenta la cantidad de aluminio.

El catalizador no solo puede precipitar en soluciones de etilenglicol con 3.000 ppm o más de aluminio o si la solución caliente se deja enfriar, sino que también puede precipitar cuando la relación molar de M:Al se aproxima a 1:1. En algunas aplicaciones, sin embargo, resulta deseable usar una relación molar de M:Al de aproximadamente 1:1, ya que la tonalidad amarillenta del polímero de poliéster se minimiza a medida que la relación molar de M:Al se aproxima a 1:1.

La adición de un exceso molar de hidroxiaácido con respecto al metal M no resulta deseable porque incrementa el coste de la solución. Es deseable mantener la flexibilidad de añadir cantidades estequiométricas de M con respecto al hidroxiaácido, e incluso un exceso molar de M con respecto al hidroxiaácido, reteniendo al mismo tiempo una solución con bajas cantidades de compuestos hidroxiaácidos. La composición catalítica muestra deseablemente una

mayor solubilidad en etilenglicol que en una solución de etilenglicol como único disolvente, ventajosamente con cantidades mínimas de hidroxiaácido y un gran exceso estequiométrico de etilenglicol con respecto a los compuestos hidroxiaácidos. Alternativa o adicionalmente también sería deseable poder preparar, si se desea, soluciones con relaciones molares de M:Al próximas a 1:1 que fueran estables en un amplio intervalo de temperaturas, inclusive en condiciones ambientales. Alternativa o adicionalmente sería especialmente ventajoso poder preparar tales soluciones usando 3.000 ppm o más de Al para minimizar la cantidad de disolvente alimentada a un procedimiento de policondensación en fase fundida.

El documento WO99/28033 describe sistemas catalíticos para reacciones de esterificación. Los sistemas catalíticos pueden incluir aluminio.

3. Resumen de la invención

Los autores han descubierto que la adición de ciertos compuestos hidroxiaácidos orgánicos a los metales catalíticos que contienen Al mejora su solubilidad en etilenglicol. Se proporciona, pues, una composición que se puede obtener combinando:

(i) M, representando M un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y

(ii) aluminio y

(iii) etilenglicol y

(iv) un compuesto hidroxiaácido orgánico con al menos tres átomos de carbono y menos de tres grupos ácido carboxílico cuando el compuesto hidroxiaácido presenta ocho o menos átomos de carbono,

en la que la composición se encuentra en forma de una solución obtenida por combinación de los componentes (i), (ii) y (iii), adición de los compuestos hidroxiaácidos orgánicos a ellos y agitación a una temperatura de 20 a 150°C, y

en la que la relación molar de etilenglicol: aluminio es de al menos 35:1 y la relación molar de M:aluminio:hidroxiaácido es de 0,2:1:0,2 a 10:1:5.

Las composiciones son útiles para catalizar (aumentar la velocidad de reacción) la formación de polímeros de poliéster.

Asimismo se proporciona otra realización de una solución catalítica estable en la que la cantidad de aluminio en la solución catalítica es mayor que 3.000 ppm.

Asimismo se proporciona una realización de una solución catalítica estable en la que la relación molar de M:Al se encuentra entre 0,75:1 y 2:1 o entre 0,9:1 y 1,5:1.

Además se proporciona una realización de una solución catalítica estable en la que la cantidad de aluminio es mayor que 3.000 ppm y la relación molar de M:Al se encuentra entre 0,75:1 y 2:1.

Además se proporciona una realización en la que, en una o una combinación de las realizaciones antes descritas, la solución catalítica permanece estable sin agitación en condiciones ambientales durante un periodo de tiempo de al menos una (1) semana.

En aún otra realización, estas soluciones catalíticas se pueden mantener, si se desea, a temperaturas elevadas durante al menos una semana sin que el catalizador se desactive o descolore.

Asimismo se proporciona un procedimiento para el uso de la composición en la preparación de un polímero de poliéster según se expone en la reivindicación 18 más adelante.

4. Descripción detallada de la invención

La presente invención se podrá entender mejor con referencia a la siguiente descripción detallada de la invención.

Cabe señalar que las formas singulares "un/una" y "el/la" como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas incluyen los referentes plurales, salvo que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia al procesamiento o la preparación de un "polímero", una "preforma", un "artículo", un "recipiente" o una "botella" pretende incluir el procesamiento o la preparación de una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, recipientes o botellas.

Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretende incluir otros ingredientes

u otros polímeros, respectivamente, además del mencionado.

Por "comprende" o "contiene" o "presenta" se entiende que en la composición o el artículo o el procedimiento debe estar presente al menos el compuesto, elemento, partícula o paso de procedimiento etc. mencionado, pero no se excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, pasos de procedimiento etc., aun cuando los otros compuestos, materiales, partículas, pasos de procedimiento etc. tengan la misma función que el mencionado, salvo que queden excluidos expresamente en las reivindicaciones. Asimismo debe entenderse que la mención de uno o más pasos de procedimiento no imposibilita la presencia de pasos de procedimiento adicionales previos o posteriores a los pasos combinados citados, o de pasos de procedimiento intermedios entre aquellos pasos expresamente identificados. Además, la asignación de letras a los pasos de procedimiento es una manera conveniente de identificar actividades o pasos discretos y, salvo que se especifique lo contrario, los pasos de procedimiento citados se pueden disponer en cualquier orden.

La mención de un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de ellos contenidos en el intervalo. La mención de una temperatura o de un intervalo de temperaturas en un procedimiento o de una mezcla de reacción o de una masa fundida o aplicada a una masa fundida o de un polímero o aplicada a un polímero significa, en todos los casos, que la limitación se cumple si la temperatura aplicada, la temperatura real de la masa fundida o del polímero o ambas se encuentran a la temperatura especificada o en el intervalo especificado.

La palabra "composición" significa que cada ingrediente enumerado está presente en la composición y no implica que los ingredientes de la composición se encuentren sin unir o sin reaccionar. La composición puede ser sólida o líquida. Los ingredientes indicados de la composición pueden encontrarse unidos, no unidos, haber reaccionado, no haber reaccionado y, salvo que se indique lo contrario, presentar cualquier estado de oxidación. Por ejemplo, la mención de la presencia de "aluminio" o "Al" o de "litio" o "Li" hace referencia a los átomos de aluminio o de litio, respectivamente, y no implica que éstos presenten algún estado de oxidación, algún estado morfológico, algún estado estructural o algún estado químico cuando se añaden a o están presentes en la solución, el polímero o la composición en cuestión, salvo que se indiquen expresamente tales estados.

Como se usa en la presente memoria, el término "aluminio" o cualquier otro metal, como un metal alcalinotérreo o alcalino (por ejemplo, litio, sodio, potasio), se refiere al átomo y no implica ningún estado de oxidación o estado químico. Igualmente, cualquiera de estos términos usados en combinación con "metal" se refiere al átomo y no implica ningún estado de oxidación o estado químico. El aluminio, usado solo o en combinación con la palabra "metal" o con un metal alcalinotérreo o metal alcalino, puede encontrarse en cualquier estado químico en forma de una sal o un quelato o un complejo o elemental y en cualquier estado de oxidación, salvo que se indique expresamente que presenta un estado de oxidación concreto. La palabra "elemental", sin embargo, se refiere al estado de oxidación cero.

La cantidad mencionada de un metal (por ejemplo ppm) se basa en la cantidad del átomo metálico presente en la solución, el polímero o el artículo y no en la cantidad del compuesto o de la sal, salvo que se indique expresamente que se trata de la cantidad del compuesto o de la sal.

Los valores de la V.lt. descritos a lo largo de esta descripción se expresan en unidades dl/g y se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25°C en 60% en peso de fenol y 40% en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano. Las muestras de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 ml. La viscosidad de las soluciones de polímeros se determina usando un viscosímetro diferencial modificado de Viscotek. En ASTM D 5225 se encuentra una descripción del principio operativo de los viscosímetros diferenciales. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad en solución medida. Las ecuaciones siguientes describen tales mediciones de la viscosidad en solución y los cálculos siguientes de la V.lh y de la V.lt. a partir de la V.lh:

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

en la que

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

ln = logaritmo natural

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

t_0 = tiempo de flujo del disolvente (blanco) a través del tubo capilar

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

La viscosidad intrínseca es el valor limitante a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Viene definida mediante la ecuación siguiente:

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

en la que

η_{int} = viscosidad intrínseca

η_r = viscosidad relativa = t_s/t_0

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

5

La calibración del instrumento implica ensayar por triplicado un material de referencia normalizado y aplicar las ecuaciones matemáticas apropiadas para obtener los valores "aceptados" de la V.lh. Los tres valores usados para la calibración deben ser del orden de 0,010; en caso contrario, deben corregirse los problemas y repetirse el ensayo del patrón hasta obtener tres resultados consecutivos de este orden de magnitud.

10

Factor de calibración = V.lh. aceptada del material de referencia / Media de las tres determinaciones

La viscosidad inherente (η_{inh}) no corregida de cada muestra se calcula mediante el viscosímetro relativo Viscotek modelo Y501 usando la ecuación siguiente:

15

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

en la que

P_2 = la presión en el capilar P_2

20

P_1 = la presión en el capilar P_1

\ln = logaritmo natural

K = constante de viscosidad obtenida a partir del valor inicial

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

25

La V.lh. corregida, basada en la calibración con materiales de referencia normalizados, se calcula de la siguiente manera:

$$V.lh. \text{ corregida} = V.lh. \text{ calculada} \times \text{factor de calibración}$$

30

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

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

35

La referencia para la estimación de la viscosidad intrínseca (relación de Billmeyer) es J. Polymer Sci. 4, págs. 83-86 (1949).

La V.lt. se puede medir alternativamente usando los disolventes y las concentraciones anteriores de acuerdo con la norma ASTM D 5225-98, usando un viscosímetro diferencial para medir la VI.

40

El peso del metal alcalinotérreo o alcalino se puede medir o calcular tras la adición a la fase fundida o mediante técnicas analíticas para detectar la cantidad en el polímero o artículo acabado. Los procedimientos adecuados para detectar la presencia de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos incluyen la espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La concentración de un metal alcalinotérreo o de un metal alcalino o de aluminio o de fósforo o de cualquier otro elemento o metal se expresa en partes por millón de átomos metálicos respecto al peso del polímero.

45

Ahora se proporciona una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

50

La composición contiene aluminio. Los polímeros de poliéster preparados a partir de las composiciones también contienen aluminio. La presencia de aluminio en el polímero de poliéster se puede detectar mediante cualquier técnica analítica adecuada, independientemente del estado de oxidación del aluminio. Los procedimientos adecuados para detectar la presencia de aluminio incluyen la espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La concentración de aluminio se expresa en partes por millón de átomos metálicos respecto al peso del polímero.

55

Los datos relativos a la concentración de aluminio o de metal alcalinotérreo o de metal alcalino se refieren a la concentración de estos átomos en el polímero y no a la concentración de los compuestos metálicos usados para preparar la composición.

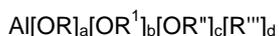
60

Para la preparación de la composición se puede añadir el aluminio en forma de un compuesto (que incluye una sal o un complejo) o en forma de metal elemental, siempre que sea activo como catalizador en la fase de policondensación, bien solo o bien en combinación con los átomos o compuestos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

65

Según un aspecto de la invención, se usan compuestos de aluminio con al menos uno o dos o tres sustituyentes

orgánicos para la preparación de la composición. Ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio adecuados como catalizadores incluyen los de fórmula:



5 en la que R, R¹, R² son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R³ es un grupo aniónico y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos y a+b+c+d no es mayor que 3 y, preferentemente, es igual a 3.

10 Los compuestos de aluminio con actividad catalítica incluyen aquellos que son capaces de incrementar la velocidad de reacción de una reacción de polimerización, en particular de una reacción de policondensación como la que se usa para la preparación de polímeros de poliéster (que se puede medir como la reducción del tiempo de residencia transcurrido hasta alcanzar una V.lt. objetivo o el aumento de la V.lt. a lo largo del tiempo, como un aumento de al menos 0,1 dl/g en 1 hora). Los compuestos de aluminio concretos elegidos son preferentemente aquellos que aumentan eficazmente la V.lt. de la masa fundida de reacción en al menos 0,2 dl/g en 1 hora (convenientemente cuando se mide a partir de un punto inicial de 0,2 a 0,4 dl/g al cabo de 1 hora a 280°C y 0,8 mm Hg bajo agitación adecuada, o al cabo de 1 hora en cualquier conjunto deseado de condiciones operativas y usando la concentración deseada para las operaciones concretas).

20 Los tipos específicos de compuestos de aluminio usados son deseablemente aquellos que no son fácilmente solubles en etilenglicol. Los tipos de compuestos de aluminio que no son fácilmente solubles o que son insolubles precipitarán en condiciones ambientales y sin agitación en el plazo de dos días cuando se mezclen con etilenglicol a una concentración de 3.000 ppm. Aunque se pueden usar y se encuentran dentro del alcance de la invención otros compuestos de aluminio que son fácilmente solubles en etilenglicol, éstos a menudo son caros o no están disponibles en el mercado. Así, la invención proporciona la flexibilidad de preparar soluciones con un amplio espectro de compuestos de aluminio, incluso con aquellos que son difíciles de disolver o insolubles en etilenglicol en condiciones ambientales. Ejemplos adecuados de compuestos de aluminio incluyen las sales de aluminio con ácido carboxílico, tales como acetato de aluminio, benzoato de aluminio, lactato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, alcoholatos de aluminio tales como etilato de aluminio, isopropilato de aluminio, tri-n-butirato de aluminio, isopropóxido de aluminio, tri-terc.-butirato de aluminio, diisopropilato de mono-sec.-butoxialuminio y quelatos de aluminio en los que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está sustituido parcial o totalmente por un agente quelante, tal como acetoacetato de alquilo o acetilacetona, como diisopropilato de (acetoacetato de etilo)aluminio, tris(etilacetato) de aluminio, diisopropilato de (acetoacetato de alquilo)aluminio, monoacetilacetato de (acetoacetato de etilo)aluminio, tris(acetilacetato) de aluminio, acetilacetato de aluminio.

35 Los efectos de la invención se hacen especialmente patentes entre los compuestos de aluminio difíciles de disolver o insolubles en etilenglicol. Ejemplos de estos compuestos incluyen sales básicas de aluminio con ácidos carboxílicos y alcoholatos de aluminio, tales como acetato de aluminio, benzoato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, alcoholatos de aluminio tales como etilato de aluminio, isopropilato de aluminio, tri-n-butirato de aluminio, isopropóxido de aluminio, tri-terc.-butirato de aluminio y diisopropilato de mono-sec.-butoxialuminio. En un aspecto, el compuesto de aluminio comprende acetato de aluminio, diacetato de aluminio e isopropóxido de aluminio, especialmente isopropóxido de aluminio.

45 Se usa una cantidad de átomos de aluminio en combinación con M para efectuar la policondensación una vez que se haya añadido al procedimiento de polimerización en fase fundida. Las cantidades adecuadas de átomos de aluminio presentes en el polímero se encuentran generalmente en el intervalo de al menos 3 ppm o al menos 5 ppm o al menos 7 ppm o al menos 10 ppm o al menos 15 ppm o al menos 20 ppm o al menos 30 ppm y hasta aproximadamente 150 ppm o hasta aproximadamente 100 ppm o hasta aproximadamente 75 ppm o hasta aproximadamente 60 ppm o hasta aproximadamente 30 ppm o hasta aproximadamente 20 ppm o hasta aproximadamente 15 ppm de átomos de aluminio, respecto al peso del polímero. El intervalo preferido de la carga de aluminio en el polímero de poliéster es y la cantidad de átomos de aluminio presentes en la composición alimentada a un reactor de polimerización en fase fundida es eficaz para proporcionar en el polímero entre 5 ppm y 60 ppm, encontrándose la cantidad calculada especialmente preferida en el intervalo de 7 a 20 ppm de Al, respecto al peso del polímero.

55 Naturalmente, la composición en solución puede contener, y habitualmente contendrá, una concentración de metales mucho más elevada que el polímero de poliéster. La composición se alimenta o dosifica a la fase fundida a una velocidad correspondiente a la cantidad de metal que se desee obtener en el polímero de poliéster. La composición puede contener desde 1.000 ppm o al menos 2.000 ppm o más de 3.000 ppm o al menos 3.500 ppm o al menos 4.000 ppm o al menos 5.000 ppm o al menos 1% en peso. La cantidad máxima de aluminio usada asciende hasta su límite de solubilidad en una mezcla dada de disolventes en condiciones ambientales. Se desean concentraciones elevadas de aluminio para reducir la cantidad de disolvente alimentada al procedimiento en fase fundida y/o se pueden alimentar al procedimiento en fase fundida cargas más elevadas de aluminio para preparar el polímero de poliéster a una velocidad de flujo dada, con el fin de aumentar la velocidad de la reacción de policondensación y así reducir el tiempo de polimerización y aumentar el caudal.

En una realización, se proporciona una solución catalítica que contiene al menos 3.000 ppm de aluminio o al menos 3.500 ppm de aluminio o al menos 4.000 ppm de aluminio o al menos 10.000 ppm y que puede contener hasta 10% en peso o hasta 5% en peso o hasta 3% en peso o hasta 2% en peso de aluminio.

5 El metal alcalino se puede añadir en forma de un compuesto metálico o de un compuesto organometálico. Los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos incluyen los metales del grupo IA y del grupo IIA de la tabla periódica, incluyendo sin limitación Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y, preferentemente, Li, Na o K. Si el interés principal radica en velocidades elevadas, se prefiere generalmente Li o Na. Si el interés principal radica en el color, el más preferido es Na. Los metales se pueden añadir a la fase fundida en forma de compuestos metálicos (que incluyen complejos o sales) que presentan contraiones, de los cuales se prefieren hidróxidos, carbonatos y ácidos carboxílicos.

La cantidad de metal alcalinotérreo o alcalino en combinación con Al es eficaz para aumentar el peso molecular de la masa fundida de polímeros. La cantidad en peso oscilará ampliamente en función del peso molecular del metal. La cantidad del metal alcalinotérreo o del metal alcalino en la composición puede oscilar entre al menos 100 ppm o al menos 250 ppm o al menos 500 ppm o al menos 700 ppm o al menos 780 ppm o al menos 1.000 ppm o al menos 2.000 ppm o al menos 2.460 ppm o al menos 3.000 ppm o al menos 5.000 ppm o al menos 1% en peso o al menos 2% en peso y hasta aproximadamente 30% en peso o hasta aproximadamente 20% en peso o hasta 15% en peso o hasta 10% en peso o hasta 5% en peso o hasta 2% en peso o hasta 1% en peso o hasta 5.000 ppm, respecto al peso de la solución.

La cantidad de metal alcalinotérreo o de metal alcalino alimentada al procedimiento de polimerización en fase fundida es eficaz para producir una composición de polímeros de poliéster que contenga, y la composición de polímeros de poliéster contiene, entre al menos 1 ppm o al menos 2 ppm o al menos 3 ppm o al menos 4 ppm o al menos 5 ppm y hasta aproximadamente 60 ppm o hasta aproximadamente 50 ppm o hasta aproximadamente 30 ppm o hasta aproximadamente 20 ppm o hasta aproximadamente 15 ppm calculadas de metal alcalinotérreo o metal alcalino, respecto al peso de la composición de polímeros de poliéster. La cantidad concreta del metal alcalinotérreo o del metal alcalino en el polímero de poliéster de nuevo oscilará en función del peso molecular del metal.

La relación molar entre el metal alcalinotérreo o alcalino y el aluminio (M:A) es de al menos 0,2:1 o al menos 0,5:1 o al menos 0,75:1 o al menos 0,9:1 o al menos 1:1 a hasta 10:1 o hasta 2,5:1 o hasta 2:1 o hasta 1,8:1 o hasta 1,6:1 o hasta 1,5:1 o hasta 1,4:1 o hasta 1,25:1 o hasta 1,1;1. Más ejemplos de intervalos adecuados incluyen 0,75:1 a 2:1 o 0,75:1 a 1,8:1 o 0,9:1 a 1,5:1 o 0,9:1 a 1,25:1. Resulta deseable proporcionar un gran número de átomos de Al para aumentar la actividad catalítica del sistema catalítico. El etilenglicol constituye un vehículo común para una gran variedad de soluciones y/o dispersiones, puesto que generalmente es un reactante en el proceso de polimerización para la preparación de un polímero de poliéster o es altamente compatible con la masa fundida. Aunque muchas formas del aluminio son muy difíciles de mantener solubles en etilenglicol, es posible ahora, usando los hidroxiacidos orgánicos descritos en la invención, proporcionar una solución que presente una menor tendencia a la precipitación incluso a niveles más elevados de aluminio y/o a bajas temperaturas y/o a relaciones molares de M:Al próximas a 1:1, usando solo pequeñas cantidades molares de la ayuda de solubilización, los compuestos hidroxiacidos.

Usando los hidroxiacidos orgánicos descritos a continuación se pueden obtener muchos más catalizadores solubles con relaciones molares de M:Al próximas a 1:1, mientras que en etilenglicol como único disolvente no se pueden obtener soluciones estables usando relaciones molares de M:Al próximas a 1:1. En esta realización se puede obtener un catalizador más soluble a relaciones molares de M:Al comprendidas en el intervalo de 0,5:1 a 1,8:1 o de 0,75:1 a 1,5:1 o de 0,9:1 a 1,25:1 o de 0,9:1 a 1,1:1. Los autores han descubierto que las soluciones de etilenglicol tienden a ser más estables cuando la relación molar de M:Al aumenta a 3:1 y más, pero a relaciones molares próximas a 1:1 se forman con facilidad precipitados al enfriarse la solución a condiciones ambientales. Por el contrario, la adición de hidroxiacidos orgánicos, tales como ácido láctico, mejora la solubilidad y estabilidad de estos catalizadores a relaciones molares de M:Al más bajas, incluso con pequeñas cantidades molares del hidroxiacido.

En otra realización, la relación molar de M:compuesto hidroxiacido asciende a al menos 1:1 o a al menos 1,2:1 o a al menos 1,5:1. A relaciones molares mayores de M:hidroxiacido la cantidad de compuesto hidroxiacido es mínima. La cantidad de hidroxiacido, sin embargo, debe ser suficiente para mejorar la solubilidad del sistema catalítico en etilenglicol, como se comentará en detalle más adelante.

En particular, los hidroxiacidos orgánicos usados en la invención mantienen las combinaciones de metal alcalinotérreo o metal alcalino y metal aluminio más solubles en el intervalo de temperaturas de 20 a 90°C. En una realización, cualquiera de las composiciones descritas en la presente memoria permanecen en solución en condiciones ambientales (25°C a 35°C y aproximadamente 1 atmósfera sin agitación) durante un periodo de al menos una (1) semana.

Los compuestos hidroxiacidos orgánicos presentan al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo -COOH, así como al menos tres átomos de carbono y menos de tres grupos ácido carboxílico cuando el compuesto hidroxiacido presenta ocho o menos átomos de carbono (contando los carbonos del ácido carboxílico). El compuesto hidroxiacido orgánico es un tipo de compuesto que fomenta la solubilidad del sistema catalítico en etilenglicol, especialmente a

relaciones molares de M:Al inferiores a 3:1 o inferiores a 2:1 o inferiores a 1,5:1. Preferentemente, los compuestos hidroxiacidos presentan un grupo hidroxilo y un grupo ácido carboxílico que en los compuestos alifáticos están unidos uno respecto al otro en posición alfa o beta y en los compuestos aromáticos o alicíclicos están separados por no más de tres carbonos. En una realización, el compuesto hidroxiacido es un compuesto alifático que presenta un grupo hidroxilo y un grupo ácido carboxílico unidos covalentemente al mismo átomo de carbono (en posición alfa uno con respecto al otro). En otra realización, el compuesto hidroxiacido alifático presenta un grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono adyacente a un átomo de carbono unido a un grupo ácido carboxílico (en posición beta uno con respecto al otro). En los compuestos alicíclicos o aromáticos el grupo hidroxilo está unido a un carbono que está unido directamente a un carbono unido a un grupo ácido carboxílico (separado por dos átomos de carbono y considerado beta) o indirectamente a través de un tercer átomo de carbono (separado por tres átomos de carbono). Preferentemente, los compuestos hidroxiacidos orgánicos son ácidos alfa- o beta-hidroxicarboxílicos en los que el grupo hidroxilo está unido al mismo carbono unido a un grupo -COOH (alfa) o a un carbono adyacente al carbono unido a un grupo -COOH (beta). Los compuestos hidroxiacidos orgánicos presentan al menos 3 átomos de carbono y hasta 48 átomos de carbono o hasta 24 átomos de carbono o hasta 14 átomos de carbono o hasta 10 átomos de carbono o hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono o hasta 4 átomos de carbono. Sin embargo, cuando el compuesto hidroxiacido presenta 8 o menos átomos de carbono, el compuesto hidroxiacido presenta tan solo uno o dos grupos ácido carboxílico. Se cree que el grupo hidroxilo y el grupo ácido carboxílico se unen al mismo centro del aluminio en el catalizador. Las moléculas alifáticas de cadena corta con 8 o menos átomos de carbono presentan preferentemente un carbono alfa o carbono beta (hidroxilo y carboxilo unidos al mismo átomo de carbono o con un carbono entre ellos) y uno o dos grupos ácido carboxílico. Por ejemplo, el ácido cítrico, un compuesto hidroxiacido de cadena corta con 6 átomos de carbono y tres grupos ácido carboxílico, no fomenta la solubilidad de los catalizadores en etilenglicol. Además, los compuestos hidroxiacidos que presentan solo dos átomos de carbono (contando los carbonos del ácido carboxílico) no proporcionan ningún beneficio notable. Los compuestos hidroxiacidos pueden ser ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos (cuando el número de átomos de carbono es mayor que 8), especialmente ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos. Los hidroxiacidos pueden presentar uno o más grupos aromáticos, grupos alicíclicos o pueden ser alifáticos.

Ejemplos específicos de compuestos hidroxiacidos orgánicos útiles son ácido láctico, ácido tartárico, ácido mandélico y ácido salicílico. Otros ejemplos que se cree aumentan la solubilidad incluyen 1-carboxi-2-hidroxinaftaleno, 1-hidroxi-2-carboxinaftaleno, ácido 2-hidroxiisobutírico, ácido 3-hidroxiisobutírico, ácido 2-hidroxibutírico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido málico, ácido 2-hidroxiciclohexanocarboxílico, ácido 2-hidroxiisovalérico, ácido 2-hidroxivalérico y ácido 3-fenil-láctico.

El compuesto disolvente puede presentar otros grupos funcionales distintos y adicionales a los grupos polihidroxilo. Sin embargo, se desea que los grupos hidroxilo y los grupos ácido carboxílico sean las únicas funcionalidades reactivas en el compuesto disolvente.

Los hidroxiacidos orgánicos se mezclan como aditivos con las composiciones catalíticas que contienen etilenglicol para aumentar la solubilidad del sistema catalítico en etilenglicol hasta un nivel deseado con respecto a la solubilidad del mismo sistema catalítico en etilenglicol sin los compuestos hidroxiacidos. La cantidad del disolvente hidroxiacido orgánico es suficiente para solubilizar el aluminio y el metal alcalinotérreo o los metales alcalinos en etilenglicol durante el tiempo deseado, pero durante al menos una (1) semana y, deseablemente, durante al menos una (1) semana en condiciones ambientales. El disolvente hidroxiacido orgánico es una ayuda de solubilización en composiciones catalíticas que contienen etilenglicol.

Si se desea, se pueden combinar otros diluyentes, disolventes o vehículos líquidos con el agente solubilizador hidroxiacido. La cantidad de disolvente hidroxiacido orgánico se encuentra generalmente en el intervalo de al menos 0,01% en peso o al menos 0,1% en peso o al menos 0,5% en peso o al menos % en peso hasta aproximadamente 5% en peso o hasta aproximadamente 4% en peso o hasta aproximadamente 3% en peso o hasta aproximadamente 2% en peso, respecto al peso de la solución. La solución catalítica de la invención contiene una cantidad mínima de etilenglicol en relación con la cantidad de aluminio usada. La solución catalítica de la invención contiene una relación molar entre etilenglicol (EG) y aluminio de al menos 35:1 o al menos 40:1 o al menos 50:1 o al menos 75:1 o al menos 100:1 o al menos 125:1. La cantidad de etilenglicol se puede aumentar según se desee hasta el punto en que la composición catalítica ya no sea soluble y requiera cierta cantidad de los compuestos hidroxiacidos. El uso de un gran exceso molar de etilenglicol permite usar cantidades mínimas del hidroxiacido, reduciendo de este modo los costes, reduciendo posibles alteraciones en las propiedades del polímero y reduciendo la cantidad que es eliminada de la masa fundida de polímeros durante la policondensación o de los sistemas de vacío.

La relación molar de M:Al:hidroxiacido oscila entre 0,2:1:0,2 y 10:1:5. En otra realización, las cantidades molares oscilan entre 0,2:1:0,5 y 5:1:3. En otra realización, las cantidades molares oscilan entre 0,2:1:0,5 y 3:1:2.

La solución se prepara combinando etilenglicol, el metal alcalinotérreo o las sales alcalinas y los compuestos de aluminio, preferentemente un compuesto de aluminio tridentado, añadiendo el disolvente hidroxiacido orgánico y agitando la mezcla a una temperatura comprendida en el intervalo de 20°C a 150°C o de 80°C a 140°C. Para determinar si una composición dada es una solución, se puede medir la composición para determinar si se produce

alguna precipitación visible a simple vista, dejando la solución en reposo durante un periodo de al menos una (1) semana y, en las realizaciones preferidas, en condiciones ambientales. En otra realización, la solubilidad de (i) y (ii) en el disolvente a las concentraciones dadas en una composición concreta es suficientemente alta como para que no se observe precipitación alguna a simple vista cuando la solución se deja en reposo durante un periodo de tiempo de al menos dos (2) semanas o de al menos tres (3) semanas o de al menos cuatro (4) semanas en condiciones ambientales. Normalmente, las preparaciones catalíticas presentan una ligera turbidez. El grado de turbidez a menudo está relacionado con la cantidad de agua contenida en el etilenglicol o en el compuesto de aluminio.

Las soluciones de la invención permiten obtener uno o cualquier combinación de beneficios y características:

- A. Soluciones estables que no precipitan en condiciones ambientales durante un periodo de al menos una (1) semana;
- B. Soluciones que contienen más de 3.000 ppm de aluminio y que cumplen al mismo tiempo el punto A anterior;
- C. Soluciones que contienen una relación molar de M:Al próxima a 1:1, tal como de 0,75:1 a 1,25:1, y que cumplen al mismo tiempo el punto A anterior, para reducir de este modo la tendencia a la descoloración amarilla en el polímero de poliéster; y
- D. Soluciones que se pueden calentar a una temperatura superior a 100°C, o superior a 145°C, y permanecer a esas temperaturas durante al menos 48 horas sin perjuicio de la actividad catalítica del catalizador o descoloración de la solución.

Asimismo se proporciona ahora un procedimiento en fase fundida para la preparación de una composición de polímeros de poliéster como se expone en la reivindicación 18.

Como se ha señalado anteriormente, el aluminio se combina típicamente con los componentes (i) y (iii) de la reivindicación 1 en forma de una sal o compuesto, al igual que M.

El polímero de poliéster producido en fase fundida puede contener átomos de fósforo. El fósforo se puede añadir hacia el final del procedimiento de polimerización en fase fundida para desactivar o estabilizar el sistema catalítico, reduciendo de este modo el grado de turbidez del polímero, de las preformas de botella y de las botellas así fabricadas, incluso a altas cargas de catalizador. El polímero de poliéster puede contener átomos de fósforo en una cantidad de 3 ppm a 500 ppm, respecto al peso de la composición de polímeros. Se desea que la cantidad de fósforo se encuentre en una relación molar de P:M (todos los metales de aluminio y metales alcalinotérreos y metales alcalinos) comprendida en el intervalo de 0,2:1 a 3:1. Las cantidades típicas de átomos de fósforo ascienden a al menos 3 ppm o al menos 5 ppm o al menos 10 ppm o al menos 50 ppm o al menos 100 ppm y hasta 500 ppm o hasta 200 ppm o hasta 100 ppm o hasta 50 ppm o hasta 30 ppm o hasta 15 ppm. Los valores de turbidez de las soluciones de estos polímeros pueden ascender a tan solo 30 UNT o menos o a 20 UNT o menos o a 15 UNT o menos o a 10 UNT o menos. La reducción relativa de la turbidez mediante la adición de fósforo es incluso del 40% o mayor o del 50% o mayor o del 60% o mayor en relación con el mismo polímero preparado sin fósforo.

Si se desea, pueden estar presentes otros metales catalíticos. Se pueden usar, por ejemplo, catalizadores de Mn, de Zn, de Sb, de Co, de Ti y de Ge en combinación con aluminio y metales alcalinotérreos o catalizadores alcalinos. El polímero de poliéster se prepara preferentemente sin añadir cobalto a la reacción en fase fundida, puesto que se prefieren pigmentos orgánicos. Se pueden usar catalizadores de titanio. Los catalizadores de titanio son aquellos compuestos que se añaden en cantidades suficientes para aumentar la V.lt. de la masa fundida de poliéster en al menos 0,3 dl/g, si no se desactivan. La cantidad del catalizador de titanio generalmente oscila, en caso de usarse, entre 2 ppm y 15 ppm o hasta 10 ppm, respecto al peso del polímero. También se pueden usar catalizadores de antimonio en combinación con el sistema catalítico de la invención. La cantidad de antimonio puede oscilar entre 20 ppm y 250 ppm. Debido a los problemas de generación de AA, se prefiere que la cantidad de antimonio no supere las 125 ppm, respecto al peso del polímero, y preferentemente se proporciona un polímero de poliéster que no contiene antimonio añadido a su preparación en fase fundida.

En una realización, el polímero de poliéster contiene aluminio, un metal alcalinotérreo o metales alcalinos y no contiene ningún catalizador de antimonio en cantidades catalíticas ni contiene ningún catalizador de cobalto en cantidades catalíticas ni contiene ningún catalizador de titanio en cantidades catalíticas ni contiene ningún catalizador de germanio en cantidades catalíticas ni contiene ninguna combinación de catalizadores basados en Ti, Co, Sb o Ge en cantidades catalíticas ni contiene ninguno de los metales catalíticos antes mencionados (distintos de Al y el metal alcalinotérreo o los metales alcalinos) añadidos al polímero durante su preparación en fase fundida ni contiene ningún metal catalítico distinto de aluminio y del metal alcalinotérreo o alcalino. Se considera que un metal catalítico presenta actividad catalítica cuando aumenta la velocidad de reacción o aumenta la V.lt. de la masa fundida en al menos 0,1 dl/g a partir de un punto inicial de 0,2 a 0,4 dl/g al cabo de 1 hora a 280°C y 0,8 mm Hg. Cabe señalar, sin embargo, que es muy probable que en la masa fundida se encuentren niveles bajos de uno o más metales, como cobalto o manganeso, ya que entran como impurezas junto con la composición de ácido tereftálico preparada mediante un procedimiento de oxidación en fase líquida catalizado por metal. Las impurezas metálicas presentes en la materia prima suministrada al procedimiento de fase fundida no se consideran metales añadidos al procedimiento de fase fundida y en ningún caso están presentes en cantidades catalíticamente activas.

El "polímero de poliéster" es cualquier polímero de poliéster termoplástico. Los polímeros de poliéster termoplásticos preparados de acuerdo con la invención difieren de los polímeros de cristal líquido y de los polímeros termoendurecibles en que los polímeros termoplásticos no presentan una estructura ordenada apreciable en la fase líquida (fundida) y se pueden volver a fundir y conformar en un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles son inadecuados para las aplicaciones previstas, como el compactado o estirado en un molde para generar un envase. Deseablemente, el polímero de poliéster es un polímero aleatorio en el que las unidades monoméricas de la cadena polimérica están dispuestas de forma aleatoria en lugar de a modo de bloques. El polímero de poliéster contiene unidades repetitivas de alquilenarilo, como unidades repetitivas de tereftalato de alquileno o naftalato de alquileno, en la cadena polimérica. Ejemplos más específicos de estas unidades repetitivas incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno.

En otra realización, los polímeros de poliéster comprenden:

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

(ii) un componente hidroxílico que comprende al menos 40% en moles o al menos 60% en moles o al menos 80% en moles de restos de etilenglicol o propanodiol,

respecto al 100% en moles de restos del componente ácido carboxílico y al 100% en moles de restos del componente hidroxílico en el polímero de poliéster.

Los poliésteres, tales como el poli(tereftalato de etileno), se preparan típicamente haciendo reaccionar un diol, tal como etilenglicol, con un ácido dicarboxílico en forma de ácido libre o de su éster dialquílico C₁-C₄ para producir ésteres monoméricos y/u oligoméricos que se policondensan después para producir el poliéster. En el procedimiento se puede hacer reaccionar más de un compuesto que contiene grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del/de los mismo(s). Todos los compuestos que entran en el procedimiento y contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del/de los mismo(s) que pasan a formar parte de dicho producto de poliéster comprenden el "componente ácido carboxílico". El porcentaje en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del/de los mismo(s) presentes en el producto suma 100. Los "restos" del/de los mismo(s) que contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del/de los mismo(s) presentes en dicho producto de poliéster se refieren a la porción de dicho(s) compuesto(s) que permanece en dicho producto de poliéster tras la condensación de dicho(s) compuesto(s) con un compuesto(s) que contiene grupo(s) hidroxilo y su policondensación siguiente para generar cadenas poliméricas de poliéster de longitud variable.

Más de un compuesto con grupo(s) hidroxilo o derivados del/de los mismo(s) puede pasar a formar parte del/de los producto(s) polimérico(s) de poliéster. Todos los compuestos que entran en el procedimiento y contienen grupo(s) hidroxilo o derivado(s) del/de los mismo(s) que pasan a formar parte de dicho(s) producto(s) de poliéster comprenden el componente hidroxílico. El porcentaje en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados del/de los mismo(s) pasan a formar parte del producto suma 100. Los "restos" del/de los mismo(s) hidroxifuncional(es) o derivados del/de los mismo(s) que pasan a formar parte de dicho producto de poliéster se refieren a la porción de dicho(s) compuesto(s) que permanece en dicho producto de poliéster tras la condensación de dicho(s) compuesto(s) con un compuesto(s) que contiene grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del/de los mismo(s) y su policondensación siguiente para generar cadenas poliméricas de poliéster de longitud variable.

El porcentaje en moles de los restos hidroxilo y de los restos ácido carboxílico en el/los producto(s) se puede determinar mediante RMN de protón.

En otra realización preferida, el polímero de poliéster comprende:

(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 restos de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, con especial preferencia ácido tereftálico o derivados del ácido tereftálico, y

(b) un componente hidroxílico que comprende al menos 90% en moles o al menos 92% en moles o al menos 96% en moles de restos de etilenglicol o propanodiol, con más preferencia etilenglicol,

respecto al 100% en moles de restos del componente ácido carboxílico y al 100% en moles de restos del componente hidroxílico en el polímero de poliéster.

La reacción del componente ácido carboxílico con el componente hidroxílico durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a los porcentajes en moles indicados, puesto que se puede usar, si se desea, un gran exceso del componente hidroxílico, por ejemplo del orden de hasta 200% en moles respecto al 100% en moles del componente ácido carboxílico usado. El polímero de poliéster preparado mediante la reacción contendrá, sin embargo, las cantidades indicadas de restos ácido dicarboxílico aromático y de restos etilenglicol.

Los derivados del ácido tereftálico y del ácido naftalenodicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo C₁-C₄ y naftalatos de dialquilo C₁-C₄, tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

5 Pueden estar presentes modificadores en una cantidad de hasta 40% en moles o hasta 20% en moles o hasta 10% en moles o hasta 8% en moles o hasta 4% en moles, respecto a los moles totales de su componente respectivo en el polímero. Los modificadores mono-, tri- y polifuncionales preferentemente están presentes en cantidades de tan solo aproximadamente 8% en moles o de hasta 4% en moles.

10 Además de un componente diácido del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, el/los componente(s) ácido carboxílico del presente poliéster puede(n) incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales. Tales compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico. Ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan preferentemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan preferentemente 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que presentan preferentemente 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) ácido(s) son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiácético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido acelaico, ácido sebáico y similares, prefiriéndose especialmente ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico. Se entiende que el término "ácido carboxílico" incluye el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos. También es posible modificar el poliéster con agentes ramificadores de compuestos tricarbónicos y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico junto con terminadores de cadena de ácido monocarboxílico.

25 Además de un componente hidroxílico que comprende etilenglicol, el componente hidroxílico del presente poliéster puede incluir polihidroxis, dioles o compuestos modificadores adicionales con un mayor número de grupos hidroxilo. Ejemplos de compuestos hidroxílicos modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que presentan preferentemente 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que presentan preferentemente 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de tales 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-dietilpropanodiol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

30 Preferentemente, el polímero de poliéster puede contener como modificadores comonómeros tales como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

40 La composición de poliéster puede incluir mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) y/o poli(naftalatos de alquileno) con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster comprenda mayoritariamente los polímeros de poliéster, con especial preferencia en una cantidad de al menos 80% en peso o de al menos 95% en peso y con muy especial preferencia del 100% en peso, respecto al peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo cargas, compuestos o partículas inorgánicos, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua). Asimismo se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan cargas, fibras o modificadores de impacto u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua.

50 En una realización, la composición contiene menos de 60% en peso o menos de 40% en peso o menos de 20% en peso o menos de 10% en peso o menos de 5% en peso o ningún polímero de poliéster reciclado post-consumo ("PCR") presente en la composición. En otra realización, la composición contiene PCR en una cantidad superior a cero y de hasta 60% en peso o hasta 40% en peso o hasta 20% en peso o hasta 10% en peso.

55 Ejemplos específicos de los compuestos de fósforo antes mencionados como desactivadores y/o estabilizadores adecuados de catalizadores incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados del ácido fosfónico y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, que incluyen ésteres ácidos de fosfato como mono- y diésteres de fosfato y ésteres no ácidos de fosfato (por ejemplo, triésteres de fosfato), tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributioxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), triésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de trietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, fosfonato de dimetilmetilo, metilendifosfonato de tetraisopropilo, mono-, di- y triésteres del ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o 2-etilhexanol o mezclas de ellos. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritritol, compuestos de mono- y dihidrogenofosfato, compuestos de fosfito, ciertos compuestos de fósforo inorgánicos que, preferentemente, son solubles en la masa fundida de polímeros, hidrogenofosfato de poli(etileno), fosfatos de sililo; compuestos de fósforo usados en combinaciones con ácidos carboxílicos sustituidos con hidroxilo o amino, tales como salicilato de metilo, ácido maleico, glicina o tartrato de dibutilo, útiles cada uno para la desactivación de restos de catalizadores metálicos. La turbidez en las soluciones de

65

partículas o en las piezas moldeadas indica una falta de solubilidad. Es más probable que los aditivos solubles desactiven/ estabilicen el sistema catalítico.

5 Otros compuestos de fósforo que se pueden añadir incluyen las sales amino de ácidos que contienen fósforo. Las aminas pueden ser cíclicas o acíclicas, pueden ser monoméricas, oligoméricas o poliméricas y se han de seleccionar de manera que minimicen la turbidez y/o la solubilidad cuando esta última da problemas. Los constituyentes orgánicos de la amina pueden ser, en principio, cualquier grupo orgánico. Son adecuados el amoniaco y los compuestos relacionados, tales como el hidróxido de amonio.

10 Para minimizar la pérdida de V.It. cuando se añaden grandes cantidades de fósforo, o para minimizar adicionalmente la pérdida potencial de V.It. aunque se añadan cantidades moderadas u óptimas de fósforo, resulta deseable añadir el compuesto de fósforo puro, es decir sin dilución adicional, como en el caso de 85% o más de ácido fosfórico. Si se usa un vehículo, se prefiere que el vehículo no sea reactivo, es decir, no rompa la cadena polimérica ni aumente las velocidades de generación de AA. Se sabe que agua, alcoholes, glicoles y PET de bajo peso molecular rompen la cadena polimérica. Una vez conocidas la cantidad mínima del compuesto de fósforo y la pérdida de V.It. asociada, el procedimiento en fase fundida se puede realizar de manera que la V.It., antes de la desactivación/ estabilización, esté incrementada en una cantidad equivalente a la pérdida de V.It. esperada de manera que se pueda alcanzar la V.It. objetivo.

20 La reacción en fase fundida transcurre en un modo discontinuo, semidiscontinuo o continuo. Preferentemente, el procedimiento de la invención es continuo.

25 La solución catalítica se puede añadir tras completar al menos 50% o al menos 90% de la esterificación, o entre la zona de esterificación y la zona de policondensación o en algún momento al inicio de la policondensación o durante la prepolimerización. En una realización, la solución catalítica se añade entre la zona de esterificación y el comienzo o durante la policondensación o al comienzo o durante la prepolimerización.

30 En otra realización, la solución catalítica se añade en cualquier momento al o después de completar la esterificación (conversión de al menos 90%) cuando la V.It. de la masa fundida de poliéster alcance 0,3 dl/g o antes de que la V.It. de la masa fundida alcance 0,2 dl/g, y con especial preferencia a la mezcla de oligómeros que abandona la zona de esterificación o antes de comenzar o al inicio de la policondensación.

35 Si la relación molar de la solución catalítica no corresponde a la relación molar de M:Al deseada en la fase fundida para polimerizar la masa fundida de poliéster, la presente invención permite la flexibilidad de alimentar a la fase fundida una corriente de la solución catalítica estable de la invención al mismo tiempo que se alimenta al procedimiento en fase fundida una corriente separada de metal alcalinotérreo o alcalino M. De esta manera se obtiene el beneficio de usar una solución catalítica estable con una relación molar de M:Al comprendida en el intervalo de 0,5:1 a 1,5:1 para minimizar la formación de elementos de color amarillo en la masa fundida de polímeros y, al mismo tiempo, se mantiene la flexibilidad de aumentar la relación molar de M:Al en una línea de producción tanto como se desee para aumentar la velocidad de policondensación y reducir el tiempo de residencia cuando la formación de elementos coloreados en el polímero no es de suma importancia, obteniendo de este modo una variedad de polímeros con diferentes características en la misma línea de polimerización en fase fundida. Así, como se ha descrito anteriormente, la solución catalítica de la invención se puede alimentar en cualquier momento al procedimiento en fase fundida, alimentando simultáneamente una corriente separada de metal alcalinotérreo o alcalino M antes o después o en el mismo momento que la solución catalítica, preferentemente antes o en el mismo momento, para ajustar la relación molar deseada de M:Al según sea necesario. Por ejemplo, se puede alimentar una corriente de metal alcalinotérreo o alcalino M a la zona de esterificación y antes de alcanzar una conversión del 90% o antes de alcanzar una conversión del 70% o antes de alcanzar una conversión del 50% o antes de alcanzar una conversión del 40% o antes de alcanzar una conversión del 20%, mientras que la solución catalítica se puede alimentar en un momento entre la conversión del 90% en la esterificación y la zona de policondensación cuando la V.It. de la masa fundida sea inferior a 0,3 dl/g. Ambas alimentaciones se pueden realizar simultáneamente en un procedimiento continuo para la preparación del polímero de poliéster. La corriente alimentada de metal alcalinotérreo o de metales alcalinos puede contener metales alcalinotérreos o metales alcalinos iguales o diferentes de los usados en la solución catalítica. Por ejemplo, M puede ser Li en la solución catalítica que contiene Al y M puede ser Na o K en la corriente de alimentación separada. Con ello se obtiene una flexibilidad aun mayor al usar, si se desea, dos o más metales alcalinotérreos o metales alcalinos M diferentes en la misma línea o procedimiento de polimerización en fase fundida.

60 En una realización, en la que el compuesto de fósforo se añade a un procedimiento de polimerización en fase fundida, el estabilizador del catalizador se añade a la masa fundida de poliéster hacia el final de la policondensación y antes de la solidificación. El desactivador se añade a la masa fundida de poliéster hacia el final de la reacción de policondensación cuando se cumplan una o más de las condiciones siguientes, o después y antes de la solidificación de la masa fundida de poliéster:

65 a) la masa fundida de poliéster alcanza una V.It. de al menos 0,50 dl/g o

- b) el vacío aplicado, dado el caso, a la masa fundida de poliéster se libera o
 c) si la masa fundida de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, añadiendo el compuesto de fósforo a un reactor final para la preparación del polímero de poliéster o entre el reactor final y un cortador que corta la masa fundida de poliéster o
- 5 d) si la masa fundida de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, transcurrido al menos el 85% del tiempo de policondensación de la masa fundida de poliéster o
 e) la V.lt. de la masa fundida de poliéster se desvía +/- 0,15 dl/g de la V.lt. obtenida después de la solidificación; o
 f) en un plazo de 20 minutos o menos de solidificación de la masa fundida de poliéster.
- 10 En una realización, el desactivador se añade a la masa fundida de poliéster una vez que la masa fundida de poliéster haya alcanzado una V.lt. de al menos 0,5 dl/g o de al menos 0,55 dl/g o de al menos 0,60 dl/g o de al menos 0,65 dl/g o de al menos 0,68 dl/g o de al menos 0,70 dl/g o de al menos 0,72 dl/g o de al menos 0,76 dl/g o de al menos 0,78 dl/g, presentando el polímero resultante que abandona la producción en fase fundida con especial preferencia una V.lt. de al menos 0,68 dl/g, independientemente de cuándo se añada el desactivador.
- 15 En otra realización, el desactivador se añade a la masa fundida de poliéster durante o después de liberar el vacío de la masa fundida de poliéster sometida a las reacciones de policondensación o después de llevar la presión en una zona o reactor de policondensación a un nivel de 300 mm Hg o superior o de 450 mm Hg o superior o de 600 mm Hg o superior o a presión atmosférica o superior, y preferentemente antes de que solidifique la masa fundida de poliéster.
- 20 En otra realización, el desactivador se añade en un punto próximo a o en el extremo de un reactor final o entre el reactor final y el cortador. El desactivador se añade, por ejemplo, al último reactor de policondensación, en un punto próximo a la salida del último reactor de policondensación, o a un tubo que conecta directa o indirectamente el último reactor de policondensación con una bomba de engranajes o una extrusora que proporciona la fuerza motriz para impulsar la masa fundida a través de una hilera de estirado para el cortado, dirigiéndose dicho tubo de vuelta o hacia un punto próximo a la salida o el fondo del último reactor de policondensación o a un tubo de entrada al último reactor de policondensación.
- 25 En otra realización más, el desactivador se añade a la masa fundida de poliéster transcurrido al menos el 85% o al menos el 90% o al menos el 95% o al menos el 98% o aproximadamente el 100% del tiempo de policondensación. El tiempo de policondensación se define como el tiempo transcurrido entre el comienzo de la zona de policondensación y la salida de la masa fundida de poliéster del último reactor de policondensación.
- 30 En otra realización, el desactivador se añade a la masa fundida de poliéster cuando la V.lt. de la masa fundida de poliéster se desvíe 0,10 dl/g o 0,05 dl/g o 0,030 dl/g o 0,02 dl/g de la V.lt. obtenida después de la solidificación.
- 35 En otra realización más, el desactivador se añade a la masa fundida de poliéster en un plazo de 20 minutos o de 10 minutos o menos o de 5 minutos o menos o de 3 minutos o menos de solidificación de la masa fundida de poliéster. La solidificación de la masa fundida de poliéster se produce típicamente cuando la masa fundida es forzada a través de una hilera de estirado a un baño de agua y se corta en pellets o en un procedimiento de masa fundida a molde cuando la masa fundida se moldea por inyección para dar un artículo moldeado.
- 40 En una realización más preferida, cada una de las realizaciones identificadas en la presente memoria se realiza en un procedimiento de producción continuo, en el que el caudal del procedimiento en fase fundida asciende a al menos 1 t/día o a al menos 50 t/día o a al menos 100 t/día o a al menos 200 t/día o a al menos 300 t/día o a al menos 400 t/día o a al menos 500 t/día de polímero de poliéster en una operación en estado estacionario.
- 45 El tiempo de reacción de la masa fundida transcurrido desde una V.lt. de 0,40 dl/g a través y hasta una V.lt. comprendida en el intervalo de al menos 0,68 dl/g a 0,94 dl/g es de 150 minutos o menor o de 90 minutos o menor o de 50 minutos o menor. La V.lt. objetivo se encuentra preferentemente entre 0,84 y 0,94 dl/g antes de la desactivación/ estabilización, el vacío aplicado se encuentra preferentemente entre 0,5 y 1,0 torr y la temperatura se encuentra preferentemente entre 275°C y 285°C.
- 50 La estabilización o desactivación del catalizador tardía o hacia el final de un procedimiento en fase fundida puede dar como resultado partículas de poliéster que, en ausencia de barredores de acetaldehído (AA), generan menos AA durante el procesamiento siguiente de la masa fundida. Con la adición tardía de un compuesto de fósforo los sistemas catalíticos de Al/metál alcalinotérreo o alcalino pueden producir polímeros de poliéster en los que las velocidades de generación de AA son menores que en el caso de los polímeros de poliéster preparados en ausencia de un desactivador de catalizadores o de los poliésteres preparados con catalizadores de antimonio convencionales que se desactivan igualmente tarde con un compuesto de fósforo.
- 55 Con la adición tardía de un compuesto de fósforo a la masa fundida de poliéster catalizada por un sistema de aluminio/ metal alcalinotérreo o alcalino es posible obtener ahora un polímero de poliéster que presente unos niveles de AA libre y una velocidad de generación de AA suficientemente bajos para el uso en aplicaciones de botellas de
- 60
- 65

- 5 agua, sin la necesidad de añadir barredores de AA u otros aditivos que bajan el AA. Además, este tipo de polímero, que presenta tanto niveles bajos de AA libre como velocidades bajas de generación de AA en ausencia de un aditivo que baja el AA, se puede obtener a una alta V.lt. (de al menos 0,68 dl/g o al menos 0,70 dl/g o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,74 dl/g o al menos 0,76 dl/g o al menos 0,80 dl/g o al menos 0,84 dl/g V.lt.) en la fase fundida sin necesidad de polimerizar el polímero en estado sólido. Ciertas combinaciones de catalizadores, ciertos niveles de fósforo en PET procedentes de una adición tardía y ciertas especificaciones para botellas de agua pueden requerir un breve tratamiento de separación de AA para bajar los niveles de AA libre a por debajo de 2 ppm antes de iniciar el procedimiento de moldeo por inyección.
- 10 Las composiciones de polímeros de poliéster preparadas con la composición presentan, cuando cristalizan parcialmente hasta un grado de cristalinidad de al menos 20%, un L* de al menos 70 o de al menos 73 o de al menos 76 o de al menos 79 y una V.lt. de al menos 0,70 dl/g o de al menos 0,72 dl/g o de al menos 0,76 dl/g, obtenida a partir de la fase fundida.
- 15 Las partículas preparadas de acuerdo con la invención se empaquetan directa o indirectamente a granel en contenedores de transporte que son enviados después a los clientes o distribuidores. Se prefiere someter las partículas cristalizadas a cualquier realización del procedimiento descrita en la presente memoria sin polimerizar las partículas en estado sólido en ningún momento anterior al empaquetamiento de las partículas en contenedores de transporte.
- 20 Los contenedores de transporte son contenedores que se usan para el transporte por tierra, mar o aire. Ejemplos incluyen automotores, contenedores para tractores de semirremolque, cajas Gaylord, cascos de barco o cualquier otro contenedor que se use para enviar partículas de poliéster acabadas a un cliente. Los clientes son típicamente entidades transformadoras que convierten las partículas en preformas o en otros artículos moldeados.
- 25 Los contenedores de transporte contienen partículas de polímeros de poliéster a granel. Un granel ocupa un volumen de al menos 3 metros cúbicos. En las realizaciones preferidas, el granel ocupa en el contenedor de transporte un volumen de al menos 5 metros cúbicos o de al menos 10 metros cúbicos.
- 30 En una realización se proporcionan partículas de polímeros de poliéster acabadas que presentan una V.lt. media de al menos 0,68 dl/g o 0,70 dl/g o 0,72 dl/g o 0,74 dl/g o 0,76 dl/g, obtenida en una polimerización en fase fundida, y una cantidad residual de acetaldehído de 10 ppm o menor o de 5 ppm o menor; conteniendo dichas partículas aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm o al menos 5 ppm o al menos 10 ppm o al menos 15 ppm o al menos 20 ppm, respecto al peso de los polímeros, y conteniendo adicionalmente los restos de un disolvente hidroxácido orgánico que han reaccionado incorporándose en la cadena de poliéster, han reaccionado como grupo terminal en la cadena de poliéster o han reaccionado con un polímero de poliéster por transesterificación. El disolvente puede reaccionar incorporándose en la cadena de poliéster durante la polimerización en fase fundida de manera que el polímero de poliéster contenga una unidad o unidades repetitivas aleatorias del resto de disolvente hidroxácido orgánico. Preferentemente, las partículas de poliéster contenidas en el contenedor de transporte también presentan un grado de cristalinidad de al menos 20%, preferentemente de al menos 30%; y las partículas también contienen una cantidad distinta de cero de un metal alcalinotérreo o metal alcalino junto con una cantidad distinta de cero de fósforo. Se desea que las partículas estén contenidas en un contenedor de transporte. Con especial preferencia, las partículas no se han polimerizado en estado sólido. Por partículas "acabadas" se entienden partículas que han sido sometidas por el fabricante de las partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una
- 35 partícula lista para ser alimentada a secaderos de tolva asociados a una máquina de moldeo o directamente a una máquina de moldeo usada para convertir partículas en artículos, sin que el fabricante de las partículas realice más pasos de procesamiento.
- 40 Los artículos adecuados que se conforman a partir de las composiciones de polímeros de poliéster preparadas con la composición de la invención son hojas, preformas de botellas, preformas de botellas para bebidas y botellas moldeadas a partir de ellas por soplado.
- 45 Esta invención se puede ilustrar mediante ejemplos adicionales de las realizaciones de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen únicamente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.
- 50
- 55

Ejemplos

- 60 Las composiciones de la invención pueden estar turbias pero constituir aún soluciones en las que no se producen precipitaciones. Se considera que se forman precipitados cuando a simple vista se puede observar la presencia de partículas metálicas del catalizador sedimentadas en el fondo del recipiente.

Ejemplo 1: Preparación de composiciones de litio-aluminio con hidroxácidos

- 65 Estas mezclas catalíticas se prepararon a partir de las cantidades indicadas de hidróxido de litio monohidrato,

isopropóxido de aluminio, etilenglicol y el hidroxiaácido especificado a aproximadamente 125°C durante 3 horas bajo un flujo positivo de nitrógeno. Todas las mezclas catalíticas eran esencialmente transparentes cuando se prepararon inicialmente. Los catalizadores se almacenaron después a 45°C y se observó su solubilidad a lo largo de un periodo de dos semanas. Los resultados se muestran en la tabla 1.

5

Tabla 1

Ejemplo número	Conc. de aluminio (ppm)	Rel. molar Li:Al	Rel. molar hidroxiaácido:Al	Hidroxiaácido	Solubilidad observada
1	3.000	5:1	5:1	láctico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
2	3.000	5:1	1:1	láctico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
3	3.000	3:1	3:1	láctico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
Ejemplo comparativo 1	3.000	3:1	ninguna	ninguno	Ligera turbidez después de un día, precipita al cabo de 4 días
4	3.000	1:1	1:1	láctico	Turbio después de un día, precipita al cabo de 4 días
5	3.000	1:1	3:1	láctico	Turbio después de un día, estable durante 2 semanas
Ejemplo comparativo 2	3.000	1:1	ninguna	ninguno	Precipita en un plazo de 24 h
6	3.000	3:1	1:1	láctico	Transparente después de un día, ligera turbidez al cabo de 2 semanas
7	3.000	5:1	5:1	láctico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
8	3.000	3:1	3:1	láctico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
9	6.000	3:1	1:1	láctico	Turbio después de un día, estable durante 2 semanas
10	3.000	1:1	0,5:1	tartárico	Transparente después de un día, ligera turbidez al cabo de 2 semanas
11	3.000	5:1	1:1	mandélico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
12	3.000	1:1	1:1	mandélico	Turbio después de un día, estable durante 2 semanas
13	3.000	3:1	3:1	salicílico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
14	3.000	3:1	3:1	glicólico	Ligera turbidez después de un día, estable durante 2 semanas
15	3.000	3:1	5:1	cítrico	Ligera turbidez después de un día y precipitado significativo al cabo de una semana, más al cabo de 2 semanas
16	3.000	1:1	5:1	glicólico	Precipitado significativo después de 3 días

Ejemplo 2: Preparación de poliésteres usando los catalizadores anteriores

- 10 Se prepararon polímeros de PET usando las composiciones catalíticas anteriores con una V.lh. objetivo comprendida en el intervalo de 0,75 a 0,85 dl/g. El procedimiento comenzó con la esterificación de ácido tereftálico a una presión positiva y aproximadamente 265°C. El oligómero se aisló y se sometió a las condiciones de prepolímero y policondensación. La mezcla catalítica se añadió al comienzo de la etapa de prepolímero. Todos los polímeros se prepararon a partir del mismo lote de oligómeros. Las condiciones de prepolímero eran de 278°C durante 75 minutos a 30 torr y las condiciones de policondensación, de 278°C y 4 torr. La policondensación se dejó transcurrir hasta alcanzar la viscosidad deseada de la masa fundida.
- 15

Tabla 2

Ejemplo de poliéster	Ejemplo de catalizador	V.lh (dl/g)	Tiempo de policondensación (min)	L*	Al (ppm)
17	1	0,834	107	79,22	13,6
18	2	0,790	90	75,50	15,7

ES 2 427 829 T3

19	3	0,798	108	78,63	14,6
20	Ejemplo comparativo 1	0,760	110	80,04	13,3
21	4	0,762	112	77,30	14,2
22	5	0,828	99	79,04	14,0
23	6	0,717	102	77,03	13,2
24	7	0,777	80	79,19	12,7
25	8	0,779	104	80,81	10,2
26	10	0,805	87	78,08	14,1
27	12	0,719	122	75,04	14,7
28	13	0,810	102	76,95	12,9
29	14	0,812	103	81,03	13,7
30	15	0,757	256	79,42	13,4
31	16	0,791	228	78,83	13,6

REIVINDICACIONES

1. Composición que se puede obtener combinando:
- 5 i. M, representando M un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
- ii. aluminio y
- 10 iii. etilenglicol y
- iv. un compuesto hidroxiaácido orgánico con al menos tres átomos de carbono y menos de tres grupos ácido carboxílico cuando el compuesto hidroxiaácido presenta ocho o menos átomos de carbono,
- 15 en la que la composición se encuentra en forma de una solución obtenida por combinación de los componentes (i), (ii) y (iii), adición de los compuestos hidroxiaácidos orgánicos a ellos y agitación a una temperatura de 20 a 150°C,
- en la que la relación molar de etilenglicol: aluminio es de al menos 35:1 y la relación molar de M:aluminio:hidroxiaácido es de 0,2:1:0,2 a 10:1:5.
- 20 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación molar de etilenglicol: aluminio es de al menos 50:1.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el aluminio se obtiene a partir de un compuesto de aluminio representado por la fórmula:
- 25
$$\text{Al}[\text{OR}]_a[\text{OR}^-]_b[\text{OR}'']_c[\text{R}''']_d$$
- en la que R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R''' es un grupo aniónico y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos y a+b+c+d no es mayor que 3.
- 30 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el compuesto de aluminio comprende sales de aluminio con ácido carboxílico o alcoholatos de aluminio.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la sal de aluminio con ácido carboxílico comprende un compuesto de monohidroxi-diacetato o el compuesto de dihidroxi-monoacetato o una mezcla de los mismos.
- 35 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición es una solución que contiene al menos 3.000 ppm de aluminio, respecto al peso de la composición.
- 40 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la solución contiene al menos 1% en peso de aluminio, respecto al peso de la composición.
8. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que M comprende litio, sodio, potasio o combinaciones de los mismos.
- 45 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la cantidad de metal alcalinotérreo o de metal alcalino en la composición asciende a al menos 100 ppm, respecto al peso de la composición.
- 50 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación molar de M:Al asciende a al menos 0,75:1.
11. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la concentración de átomos de Al asciende a al menos 3.000 ppm y la relación molar de M:Al se encuentra entre 0,2:1 y 5:1.
- 55 12. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación molar de M:compuestos hidroxiaácidos asciende a al menos 0,80:1.
13. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la solución comprende disolventes hidroxiaácidos orgánicos en una cantidad de 0,01% en peso a 5% en peso, respecto al peso de la solución.
- 60 14. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto hidroxiaácido orgánico presenta entre 3 y 14 átomos de carbono.
- 65 15. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el hidroxiaácido orgánico comprende ácido

láctico, ácido tartárico, ácido mandélico, ácido salicílico o mezclas de los mismos.

16. Composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la composición presenta una relación molar de M:Al comprendida en el intervalo de 0,75:1 a 2:1.

5

17. Procedimiento para la preparación de una composición de polímeros de poliéster que comprende la adición de una solución que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 1 a un procedimiento de polimerización en fase fundida para preparar un polímero de poliéster.