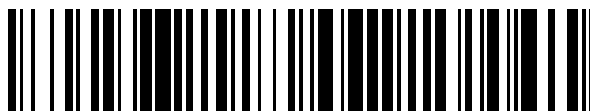


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 818**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2000** **E 00993519 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013** **EP 1280851**

54 Título: **Proceso para poliésteres de calentamiento rápido**

30 Prioridad:

21.12.1999 US 172819 P

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

23.12.2013

73 Titular/es:

**M & G POLIMERI ITALIA S.P.A.. (100.0%)
VIA MOROLENSE, KM 10
03010 PATRICA (FR), IT**

72 Inventor/es:

**MASSEY, FREDDIE;
DEISZ, GEORGE;
ROLLICK, KEVIN y
TUNG, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 435 818 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

Proceso para poliésteres de calentamiento rápido

5 Campo de la invención

El campo de la presente invención se refiere a polímeros termoplásticos, especialmente PET, que se modifican para mejorar sus características de calentamiento al tiempo que mantienen una turbidez baja y un color viable.

10 Antecedentes de la invención

Hasta ahora, se han preparado varias composiciones para reducir el tiempo de calentamiento en preformas antes de ser sopladas hasta ser recipientes para alimentos o bebidas. Esta reducción puede verse afectada por la adición de componentes a un polímero termoplástico, tal como PET, para aumentar su capacidad y eficacia para absorber radiación electromagnética (EMR) durante el calentamiento. Estos aditivos, no obstante, no pueden tener un impacto negativo sustancial sobre las propiedades de color o turbidez de la botella de PET resultante o recipiente.

El documento JP-A-54083955 describe una composición de resina de blindaje de radiación electromagnética que comprende ≥ 1 de fosfuro de hierro, polvo de hierro, polvo de cobre y polvo de carbono.

El documento EP-A-0429311 describe una composición de poliéster con propiedades de recalentamiento mejoradas que comprende partículas metálicas, por ejemplo, antimonio.

El documento WO-A-9957173 describe una composición de poliéster con propiedades de recalentamiento mejoradas que comprende grafito.

Un intento por reducir tiempo de calentamiento en PET se enseña en la patente de EE.UU. n°. 4.408.004 de Pengilly al proporcionar un poliéster de alta claridad y baja turbidez que contiene negro de carbono. Más recientemente, se ha descubierto que el uso de grafito es un aditivo más eficaz que el negro de carbono en este sentido.

Determinados óxidos de hierro pueden también lograr esta función. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.420.581 describe el uso de Fe_2O_3 (hierro rojo) para este fin. En la publicación internacional n°. WO 99/37708, se hace una descripción de que Fe_3O_4 puede ser incluso más eficaz que Fe_2O_3 . Finalmente, las patentes de EE.UU. n°. 4.408.004 y n°. 5.419.936 incorporan antimonio elemental, producido por medio de la acción de un agente reductor sobre el catalizador de polimerización de antimonio, para reducir los tiempos de calentamiento.

Ninguno de estas descripciones incorpora un compuesto, especialmente una aleación de hierro, en la que el hierro del compuesto de hierro sea inerte o químicamente no reactivo con el polímero o con cualquier otro aditivo del polímero. De este modo, sigue existiendo la necesidad de dicha composición de materia.

40 Sumario de la invención

El descubrimiento de la presente invención comprende un polímero termoplástico, ejemplificado por medio de poli(tereftalato de etileno) (PET), que tiene sus velocidades de calentamiento drásticamente mejoradas al tiempo que no afecta de forma sustancialmente negativa a sus propiedades de color o contenido de turbidez. Por la expresión "que no afecta de forma sustancialmente negativa" se entiende que estas propiedades se mantienen en niveles iguales o menores que los niveles deseados para las composiciones útiles. De manera general, esto significa que, en una preforma, los valores de L^* , a^* y B^* deberían mantenerse en un intervalo tolerable en el que L^* de la preforma sea menor que 60, y a^* (valor rojo/verde) y b^* (valor azul/amarillo) deberían estar próximos a valores neutros (0) o negativos, y no mayor que más 3,0 o más 7,0, respectivamente. Para la producción de preformas aceptables y botellas, los valores de turbidez de la preforma se deberían mantener por debajo de un 60 %, y los valores de turbidez de la botella deberían mantenerse por debajo de un 6%.

De este modo, la invención va específicamente destinada a PET con un compuesto de hierro inerte seleccionado entre fosfuro de hierro, siliciuro de hierro, o sus combinaciones, en una cantidad eficaz para reducir el tiempo de calentamiento, pero no suficientemente grande para impactar negativamente sobre las calidades de las propiedades de color de L^* , b^* y a^* o el contenido de turbidez. Las composiciones de la presente invención también pueden contener metales elementales, tales como antimonio, y un agente reductor, para aumentar más la velocidad de calentamiento de PET. Si no se usan metales elementales, la composición todavía puede incluir un estabilizador no reductor para aumentar la velocidad de calentamiento de PET.

De este modo, generalmente la presente invención proporciona una composición de materia de acuerdo con la reivindicación 1. Se pueden descubrir uno o más aspectos diferentes de la presente invención en una composición de materia de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones dependientes. Todavía se pueden proporcionar otros posibles aspectos de la presente invención por medio de una mezcla de PET con uno o más de FeP , Fe_2P , Fe_3P y FeSi ; un catalizador de antimonio, y un fosfito o un fosfato.

Se consiguen al menos una o más de las ventajas de la presente invención con respecto a la técnica conocida relacionada con los polímeros termoplásticos, que resultarán evidentes a partir de la memoria descriptiva siguiente, por medio de la invención como se describe y reivindica a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La figura es una representación gráfica que muestra temperaturas superficiales de re-calentamiento y diferencias de temperatura para las resinas de muestra F a I.

Descripción de la invención

Los fabricantes que producen botellas están continuamente buscando eficacias de proceso. Necesitan operar sus equipos con velocidades máximas de producción para mantener las eficacias de operación. Esto reduce los costes de producción. Por tanto, los fabricantes presionan continuamente a los suministradores de resina para que proporcionen resinas con velocidades de calentamiento más rápidas que se puedan usar en sus hornos de IR, se puedan usar para re-calentar preformas para la operación de moldeo por soplado de botellas. El medio más viable para acelerar la velocidad de calentamiento es mediante aditivos.

Aunque esencialmente se puede emplear cualquier polímero termoplástico, generalmente se usan las resinas de poli(tereftalato de etileno) (PET) y las resinas de copolímero de PET para la producción de recipientes para alimentos. Otros polímeros termoplásticos conocidos como particularmente apropiados para los recipientes de alimentos y similares son resinas de poli(naftalato de etileno) (PEN) o sus copolímeros. Dichos copolímeros de PET y/o PEN también pueden comprender ácido isoftálico (IPA o PIA). La presente invención se refiere a composiciones de materia que comprenden polímeros de poliéster, y más preferiblemente, PET y sus copolímeros con IPA y/o con PEN. Es preferible que la composición de la presente invención contenga al menos un 95% de poliéster, preferiblemente en forma de PET.

Normalmente, se produce un poliéster de PET por medio de una reacción de condensación en la que se hace reaccionar ácido dicarboxílico, un hidroxialquilo o un ácido carboxílico con sustitución de hidroxialcoxi, o una de sus combinaciones, que tiene 2-40 átomos de carbono, con un alcohol polihídrico, tal como un glicol o un diol que contiene de 2-20 átomos de carbono. La reacción se puede llevar a cabo de forma alternativa con un éster del ácido policarboxílico en una reacción de transesterificación para formar el poliéster de fase en masa fundida siendo el producto restante etilen glicoles (EG) u otro glicoles, tales como los que se usan para preparar el polímero, y agua. Normalmente, los ácidos dicarboxílicos, y/o los ácidos carboxílicos sustituidos con hidroxialquilo o hidroxialcoxi son de naturaleza arílica, y contienen de 8-16 átomos de carbono. El ácido arildicarboxílico preferido es ácido tereftálico (TPA) estando la sustitución COOH en posición para. Este monómero también es denominado PTA. También se pueden usar otros ácidos dicarboxílicos, tales como un ácido isoftálico (IPA o PIA) (o un ácido naftalendicarboxílico o carboxilato de naftaleno) (NDA o NDCA).

El componente de glicol puede ser un glicol que tenga de 2 a 8 átomos de carbono siendo el glicol preferido etilen glicol o propilen glicol. También se pueden usar los éteres de glicol que tienen de 4 a 12 átomos de carbono.

El poliéster preferido usado en la presente invención es un poliéster de tereftalato que tiene un contenido relativamente elevado de IPA hasta un 5 % o más. También se contempla que se puede añadir entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 % de un PEN a la cadena polimérica.

La reacción del ácido dicarboxílico con el glicol se puede catalizar con antimonio. Normalmente, el antimonio está basado en trióxido de antimonio, Sb_2O_3 (ATO) o triacetato de antimonio, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (ATA). Normalmente, se usa como disolución de etilen glicol. Este compuesto catalítico está presente en el polímero final como sal de tereftalato y/o glicolato (ésteres). También es posible proporcionar un agente reductor tal como ácido hipofosforoso, o sus ésteres, tales como fosfitos o fosfonitos, para proporcionar un ión de fósforo trivalente (P^{+3}) para reducir el Sb_2O_3 a antimonio elemental Sb^0 . La cantidad de Sb elemental puede variar desde aproximadamente 3 ppm de Sb elemental hasta aproximadamente 250 ppm de Sb elemental dependiendo de la cantidad de catalizador añadida y del grado de reducción de ese catalizador que usan el ión de fósforo trivalente. El catalizador de antimonio activo, antimonio trivalente (Sb^{+3}) puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 40 a 400 ppm y el fósforo trivalente (como ácido hipofosforoso, fosfito o fosfonito), como agente reductor, puede estar presente en una cantidad que varía de 7 a 160 ppm.

Las composiciones de la presente invención pueden también contener otros metales elementales diferentes de antimonio, tales como cobre, plata, o una de sus combinaciones, producidos por medio de un agente reductor, para aumentar más la velocidad de calentamiento de PET.

Las composiciones de materia de la presente invención no necesariamente requieren un agente reductor y un metal elemental precipitado tal como antimonio, Sb. Los compuestos de hierro inertes comentados anteriormente también pueden proporcionar una mejora sustancial del rendimiento de calentamiento de las resinas de poliéster que no

emplean antimonio metálico precipitado, Sb^0 , a partir de la reacción de oxidación-reducción entre el catalizador de antimonio y el estabilizador de fosfito. Estas resinas de poliéster se estabilizan sin aditivos de fósforo pentavalente no reductor (P^{+5}) tales como ácido fosfórico y sus ésteres. Preferiblemente, se pueden añadir estos estabilizadores de fósforo en cantidades que varían de 3 ppm a 120 ppm basado en el peso del PET.

De manera opcional, los poliésteres de la presente invención también pueden contener estabilizadores de color, tales como determinados compuestos de cobalto. Estos compuestos de cobalto se pueden añadir en forma de acetatos de cobalto o alcoholatos de cobalto (sales de cobalto o alcoholes superiores). Se pueden añadir en forma de disoluciones en etilen glicol. Las resinas de poliéster que contienen cantidades elevadas de aditivos de cobalto se pueden preparar en forma de lote maestro para la adición de un extrusor. La adición de aditivos de cobalto como tonificadores de color es un proceso usado para minimizar o eliminar el color amarillo, b^* , de la resina. También se pueden usar otros compuestos de cobalto tales como aluminato de cobalto, benzoato de cobalto, cloruro de cobalto y similares como estabilizadores de color. También es posible añadir determinados inhibidores de dietilen glicol (DEG) para reducir o evitar la formación de un DEG en el producto de resina final. Preferiblemente, un tipo específico de inhibidor de DEG comprendería una composición que contiene acetato de sodio para reducir la formación de un DEG durante la esterificación y policondensación del diol aplicable con el ácido dicarboxílico ácido o carboxílico con sustitución de hidroxialquilo o hidroxialcoxi. También es posible añadir inhibidores de fisuración por tensión con el fin de mejorar la resistencia frente a la fisuración por tensión de botellas, o el laminado, producido a partir de esta resina.

El color y el brillo de un artículo de poliéster se puede observar visualmente, y se puede determinar cuantitativamente por medio de un Espectrofotómetro HunterLabColorQUEST®, en modo de reflectancia, con un ángulo de observador de 2° y un iluminante D65. Este instrumento usa las designaciones de L^* , a^* , b^* de CIE 1976 de color y determinación de brillo, tal como que un coordinado de a^* define un eje de color en el que los valores positivos son hacia el extremo rojo del espectro y los valores negativos son hacia el extremo verde; un coordinado b^* , que define un segundo eje de color, en el que los valores positivos son hacia el extremo amarillo del espectro y los valores negativos son hacia el extremo azul; y un coordinado L^* en el que los valores elevados indican un brillo mejorado del material.

Generalmente, el color relativo a las preformas de botellas de poliéster que tienen un espesor de corte transversal de pared lateral nominal de 0,125 pulgadas (3,175 mm) viene indicado por un valor de coordinado a^* que varía de aproximadamente menos 3,0 a aproximadamente más 3,0, más preferiblemente de menos 2,0 a más 2,0, y lo más preferiblemente de menos 1,0 a más 1,0; y un valor de coordinado b^* que varía de menos 5,0 a más 7,0, más preferiblemente de menos 4,0 a más 4,0, y lo más preferiblemente de menos 3,0 a más 3,0. Así, se prefiere que la preforma de botella sea esencialmente neutra o incolora en cuanto a matiz (medido sobre una muestra que tiene un espesor de corte transversal de pared lateral de aproximadamente 0,125 pulgadas (3,175 mm)).

El brillo de las preformas de botellas comentadas anteriormente se mide en el eje de coordinado L^* en el que los valores más elevados indican mayor brillo. Los valores de L^* para las preformas de botellas comentadas en la presente memoria deberían, generalmente, ser mayores que 65,0, más preferiblemente mayores que 70,0, y del modo más preferido mayores que 75,0 (medido sobre una muestra que tiene un espesor de corte transversal de pared lateral de 0,125 pulgadas (3,175 mm)).

FeP , Fe_2P y Fe_3P ejemplifican los fosfuros de hierro útiles en la presente invención. Todos estos compuestos son aleaciones que incluyen hierro inerte (es decir, hierro que es químicamente no reactivo con cualesquiera polímeros termoplásticos de la presente invención) por medio de reacción de desactivación con fósforo.

Como compuestos de hierro que se dejan químicamente inertes con respecto a la reactividad con los polímeros de la presente invención, se pueden usar siliciuros de hierro (FeSi) y se ha descubierto que son particularmente útiles en algunos aspectos. La aleación de hierro inerte más preferida o compuesto es una combinación de ferrofósforo de FeP , Fe_2P y FeSi disponible con el nombre comercial de FerroPhos®. Esta composición de ferrofósforo/ferrosilicio preferida o mezcla puede tener una composición típica de FeP 18-39 %, Fe_2P 49-62 % y FeSi 6-18%. Este material se puede adquirir comercialmente en Occidental Chemical Corporation de Dallas, Texas. El producto preferido constituye un polvo inodoro de color gris oscuro que tiene un peso específico de 6,53 y una densidad específica de 19 libras/galón. Esta composición puede venir con diferentes calidades siendo la calidad microfina 2132 la más preferida de esta composición.

Los compuestos de hierro inertes, y más preferiblemente, las composiciones de fosfuro de hierro pueden estar presentes en cantidades suficientes para lograr un rendimiento de re-calentamiento de la preforma deseado de la composición de la presente invención. En detalle, se usan cantidades que varían de 10 ppm a 500 ppm, más preferiblemente, de 25 ppm a 150 ppm, y del modo más preferido de 35 ppm a 70 ppm.

De este modo, se apreciará que la composición de material de la presente invención contiene una mayoría de polímero termoplástico, que es de al menos aproximadamente un 95 % y más preferiblemente, aproximadamente un 99 % de PET, o combinaciones de PET con IPA o PEN.

De igual forma, se apreciará que se pueden añadir otros aditivos de calentamiento tales como grafito a la composición. Cuando se usa grafito en combinación con fosforo de hierro, siliciuro de hierro o una de sus combinaciones, se puede usar en niveles que varían de 0,5 a 3 ppm basado en el peso del PET.

- 5 Como se explicado anteriormente, la adición del compuesto de hierro inerte al homopolímero o copolímero de PET mejora sustancialmente la velocidad de producción de las botellas mejorando el rendimiento de re-calentamiento de la preforma de la botella. Este aumento en el re-calentamiento de la preforma de la botella se debe a las elevadas propiedades absorbentes de radiación electromagnética (EMR) de los aditivos particulares de hierro inerte, que mejoran la capacidad del poliéster para absorber la radiación infrarroja (IR) usada para re-calentar las preformas antes del soplado de las botellas para la venta.

Se puede colocar el compuesto de hierro inerte en el interior del polímero en cualquier momento durante la producción del polímero o copolímero. Se puede añadir durante la fase de esterificación y/o durante la fase de policondensación de la polimerización en masa fundida para producir la resina de poliéster. Con el secado apropiado, se puede añadir directamente durante el procesamiento de extrusión de la resina de poliéster para preparar preformas de botella o laminados de poliéster. También se puede añadir durante el procesamiento de extrusión de los poliésteres para formar un lote maestro para la posterior adición de reducción hasta el polímero procesado por extrusión, hasta los niveles deseados. La composición de hierro inerte no es reactiva con el polímero; por tanto, es un proceso muy favorable en la medida en como se lleva a cabo su adición a la composición de materia polimérica. Incluso se puede introducir en la composición por medio de adición a la esterificación de un ácido dicarboxílico o una mezcla de ácido carboxílico con sustitución de hidroxialquilo o hidroxialcoxi/diol usada para preparar el polímero en masa fundida, y para fundir el poliéster de bajo peso molecular (0,35-0,65 dl/g IV) antes de la formación de pellas y la polimerización en estado sólido de las pellas para obtener una viscosidad intrínseca más elevada (IV). También se puede añadir a procesos de polimerización en masa fundida de poliéster que producen una resina de alto contenido de N que no requiere polimerización en estado sólido.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 Se preparó un copolímero de PET que tenía IPA en una cantidad de un 2,9 % en moles con un 97,1 % de ácido tereftálico. Se preparó el polímero en un aparato convencional usando un catalizador de óxido de antimonio con acetato de cobalto como estabilizador de color. Los experimentos produjeron resinas A-E para mostrar una comparación de resinas con los fosforos de hierro (FeP) por un lado con y por otro sin aditivos de grafito adicionales (KS6). La tabla I muestra la composición de monómero para cada resina.

La tabla II muestra aditivos y cantidades, y los valores de L*, a*, b* y brillo de las preformas a partir de las resinas A-E. El grafito usado se marca como KS6.

40 TABLA I

MUESTRAS DE RESINA COMPOSICIÓN DE MONÓMERO A-E					
Nº de serie	Observación	Composición de monómero, % en moles			
		TPA	IPA	EG	DEG
A	Control	97,1	2,9	97	3
B	CP1	97,1	2,9	97	3
C	Control + Max KS6	97,1	2,9	97	3
D	Control + Max FeP	97,1	2,9	97	3
E	Max (Sb ⁰ + FeP + KS6)	97,1	2,9	97	3
B2 (repetición de B)	CP2	97,1	2,9	97	3

TABLA II

RESINAS A-E: IMPACTO DE ADITIVOS SOBRE TURBIDEZ Y COLOR DE PREFORMA											
Nº de serie	Observación	Composición, ppm						Preforma (Media de 5)			
								Color			% de Turbidez
		Na	FeP	KS6	P ⁺³	Sb ⁺³	Co ⁺²				
A	Control	2	0	0	35	240	44	63,10	0,14	1,82	56,58
B	CP1	2	70	3	52,5	240	44	57,18	-0,07	3,89	57,10

C	Control + Max KS6	2	0	6	35	240	44	55,72	-0,15	2,08	58,08
D	Control + Max FeP	2	140	0	35	240	44	55,54	0,04	2,29	57,96
E	Max (Sb ⁰ + FeP + KS6)	2	140	6	70	240	44	49,03	-0,08	2,28	58,95
B2 (repetición de B)	CP2	2	70	3	52,5	240	44	55,90	0,06	2,20	57,78

Para un mejor rendimiento de re-calentamiento, se desea tener un L* de preforma menor que 60, considerando siempre que el valor de a* (valor rojo/verde) y el valor de b* (valor de azul/amarillo) corresponden a los valores de L*, deberían ser próximos de a cero (0) o valores negativos. Para la producción de preformas aceptables y botellas, los valores de turbidez de la preforma se deberían mantener por debajo de un 60 %, y los valores de turbidez de la botella deberían ser menores que un 6 %.

Se desarrollaron los tiempos de recalentamiento para las resinas A-E para determinar el menor tiempo de recalentamiento posible para las preformas preparadas a partir de las resinas A-E. La tabla III muestra tiempos de recalentamiento de preforma mínimos para botellas aceptables para las resinas A-E.

TABLA III

RESINAS A-E: TIEMPOS MÍNIMOS DE RE-CALENTAMIENTO DE PREFORMA PARA TEMPERATURA SUPERFICIAL ACEPTABLE DE PREFORMA Y BOTELLAS						
Nº de serie	Preforma (media de 5)			% de turbidez	Tiempo mínimo de soplado de recalentamiento, segundos	Temperatura superficial de preforma, °C
	L*	a*	b*			
A	63,10	0,14	1,82	56,58	40	122,04
B	57,18	-0,07	3,89	57,10	36	121,85
C	55,72	-0,15	2,08	58,08	39	127,74
D	55,54	0,04	2,29	57,96	37	124,44
E	49,03	-0,08	2,28	58,95	36	128,81
B2 (repetición de B)	55,90	0,06	2,20	57,78	37	125,67

Las temperaturas superficiales más elevadas de la preforma en tiempos de re-calentamiento más cortos muestran la eficacia mejorada de absorción de energía térmica IR impartida a la resina por medio de la incorporación del aditivo de ferrofósforo/ferrosilicio (FerroPhos®) (FeP) con o sin grafito (KS6) presente.

Una vez que se hubieron calentado las preformas, se soplaron para dar lugar a botellas y se calcularon las propiedades de color y turbidez en porcentaje para estas botellas. Los valores de color y turbidez en porcentaje se muestran en la tabla IV para las resinas A-E.

TABLA IV

RESINAS A-E: PROPIEDADES DE TURBIDEZ Y COLOR DE BOTELLA											
Nº de serie	Observación	Composición, ppm						Botella			
								Color			% de turbidez
		Na	FeP	KS6	P ⁺³	Sb ⁺³	Co ⁺²	L*	a*	b*	
A	Control	2	0	0	35	240	44	89,94	-0,1	1,27	1,54
B	CP1	2	70	3	52,5	240	44	88,7	-0,1	1,36	2,68
C	Control + Max KS6	2	0	6	35	240	44	88,92	-0,1	1,49	2,07
D	Control + Max FeP	2	140	0	35	240	44	88,59	-0,1	1,45	3,18
E	Max (Sb ⁰ + FeP + KS6)	2	140	6	70	240	44	87,12	-0,1	1,48	4,15
B2 (repetición de B)	CP2	2	70	3	52,5	240	44	88,29	-0,1	1,40	3,05

A partir de estos resultados se puede observar que la adición de compuestos de ferrofósforo y/o ferrosilicio, con o sin la presencia de grafito, puede reducir de forma significativa los requisitos de tiempo de calentamiento de la

preforma para permitir una producción de botellas más rápida sin impactar negativamente sobre los valores de la turbidez y color de la preforma y la botella.

Ejemplo 2

Todas las resinas descritas en el ejemplo anterior usaron un estabilizador de fosfito. De este modo, el rendimiento de calentamiento de la resina es un efecto combinado del contenido añadido de fosfuros de hierro/siliciuro de hierro del aditivo de ferrofósforo (FeP) y antimonio metálico precipitado, Sb^0 , a partir de la reacción de oxidación-reducción (REDOX) entre el catalizador de antimonio y el estabilizador de fosfato, un agente reductor.

Los fosfuros de hierro/siliciuro de hierro también pueden proporcionar una mejora sustancial del rendimiento de calentamiento de las resinas de poliéster que no emplean antimonio metálico precipitado, Sb^0 , a partir de la reacción de oxidación-reducción entre el catalizador de antimonio y el estabilizador de fosfato. Estas resinas de poliéster se estabilizan con aditivos de fósforo pentavalente no reductor (P^{+5}) tales como ácido fosfórico y sus ésteres.

Se modificó una resina de PET comercial que tenía una cantidad de 1,8 % de IPA, y se preparó por medio de reacción de ácido isoftálico, ácido tereftálico, etilenglicol, dietilenglicol (creado in situ con o sin DEG adicional añadido), catalizador de óxido de antimonio, estabilizador de ácido fosfórico (es decir, un fosfito), y un tonificante de color de acetato de cobalto tetra-hidratado, con un aditivo de ferrofósforo/ferrosilicio FerroPhos®.

La tabla V muestra una composición de monómero y estabilizador de resinas F-I de poliéster, al tiempo que identifica los absorbedores de EMR presentes.

TABLA V

RESINAS F-I: MONÓMEROS Y ADITIVOS								
ID de resina	Composición, % en moles				Tipo de Estabilizador, en ppm			Absorbedor EMR
	TPA	IPA	EG	DEG	P^{+3}	P^{+5}	Sb^0	FeP
F	98,2	1,8	97	3	30		X	
G	98,2	1,8	97	3	40		X	
H	100	0	96	4		40		
I	100	0	96	4		40		X

EMR = Radiación electromagnética, es decir, radiación Infrarroja (IR)

FeP = Compuesto de ferrofósforo (puede contener FeP, Fe_2P , Fe_3P , FeSi)

Las resinas F a H se producen comercialmente, y la resina I es resina H que contiene el aditivo de ferrofósforo experimental. Las resinas F y G son composiciones estabilizadas de fosfito. La resina G es una versión de calentamiento rápido de la resina F, lograda por medio de un mayor nivel de Sb^0 precipitado REDOX por medio del uso de un mayor contenido de fosfito. La resina H es una composición estabilizada de ácido fosfórico, y la resina I es resina H con 120 ppm de ferrosilicio/ferrofósforo FerrPhos® añadido.

La tabla VI muestra los valores de turbidez y color de la preforma para las resinas F hasta 1.

La tabla VII siguiente muestra los datos medios de botellas para resinas F a I, incluyendo la cantidad de aditivo de ferrosilicio/ferrofósforo FerrPhos® de la resina I con valores de color estéticos aplicables para L^* , a^* , b^* y % de turbidez.

La tabla VIII muestra la temperatura media de la preforma para cada una de las resinas F hasta 1.

TABLA VI

RESINAS F-I: TURBIDEZ Y COLOR DE PREFORMA														
Muestra	Composición de aditivo, ppm						L^*		a^*		b^*		% de turbidez	
	Na	P^{+3}	P^{+5}	Sb^{+3}	Co^{+2}	FeP	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
F	2	30	0	236	21	0	68,02	1,96	0,21	0,49	4,2	0,67	67,9	3,19
G	2	40	0	250	40	0	56,96	2,29	-0,23	0,06	3,32	0,36	67,9	3,13
H	0	0	40	210	40	0	71,43	2,87	0,37	0,16	3,88	1,74	64,9	2,49
I	0	0	40	210	40	120	55,69	1,00	0,25	0,10	5,67	0,73	63,5	3,19

TABLA VII

RESINAS F-I: TURBIDEZ Y COLOR DE BOTELLA														
Muestra	Composición de aditivo, ppm						L*		a*		b*		% de turbidez	
	Na	P ⁺³	P ⁺⁵	Sb ⁺³	Co ⁺²	FeP ²	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
F	2	30	0	236	21	0	90,12	0,11	-0,10	0,01	1,62	0,07	3,23	0,31
G	2	40	0	250	40	0	87,13	0,59	-0,16	0,02	2,88	0,33	4,95	0,88
H	0	0	40	210	40	0	90,58	0,25	-0,05	0,03	1,55	0,26	3,87	1,11
I	0	0	40	210	40	120	89,16	0,10	-0,08	0,01	1,63	0,08	5,59	0,64

TABLA VIII

RESINAS F-I: AUMENTO DE TEMPERATURA SUPERFICIAL DE PREFORMA											
Muestra	Composición de aditivo, ppm						Temperatura superficial de la preforma, °C				
	Na	P ⁺³	P ⁺⁵	Sb ⁺³	Co ⁺²	FeP ²	Media	Delta	Media	% de C.V.	
F	2	30	0	236	21	0	240,12	-	1,35	0,56	
G	2	40	0	250	40	0	257,26	17,14	0,46	0,18	
H	0	0	40	210	40	0	233,56	-	0,59	0,25	
I	0	0	40	210	40	120	251,08	17,52	0,64	0,25	

- 5 En la tabla VIII, sin la ayuda de antimonio metálico precipitado REDOX, Sb⁰, la resina I estabilizada de ácido fosfórico (resina H con 120 ppm de FerroPhos®) logró un rendimiento de calor equivalente como el de un producto comercial de velocidad de calentamiento elevada, resina G. Esto se muestra por medio de un aumento de temperatura igual con respecto a la resina H que no contiene FerroPhos®, obtenido para la resina G con respecto a la resina F, por medio de la adición de más estabilizador de fósforo trivalente, para precipitar Sb⁰ adicional para un
- 10 rendimiento de calentamiento mejorado.

La figura 1 muestra, en un gráfico, temperaturas superficiales de re-calentamiento de la preforma y diferencias de temperatura para resinas F a I de este ejemplo. Estas temperaturas son las medidas en la superficie de la preforma por medio de un sensor de temperatura de detección IR justo antes del cierre del molde de la botella en el momento del moldeo por soplado de la botella. El aumento resultante de la temperatura superficial de la preforma en el cierre del molde para la resina I (es decir, la resina H con 120 ppm de FerroPhos®), implica velocidades de calentamiento más rápidas y un potencial de procesamiento más rápido.

15

La adición de compuestos de ferrofósforo/ferrosilicio a poliésteres basados en naftalato o que contienen naftalato tiene también como resultado mayores eficacias de calentamiento.

20

La disminución de L* y los valores comparables de b* para los recipientes basados en resina de PET modificado con ferrosilicio/ferrofósforo, películas, o laminados, es aceptable desde el punto de vista estético. Se piensa que el aumento del % de turbidez a 120 ppm no es destructivo para la capacidad comercial de la resina, y los productos fabricados a partir de la misma.

25

De este modo, debería resultar evidente que la composición de la presente invención es altamente eficaz para mejorar las características de calentamiento de varios polímeros termoplásticos. La invención se adapta de forma particular a PET, pero no necesariamente se limita al mismo. La composición de la presente invención se puede usar con un equipo o métodos conocidos para la fabricación de preformas para botellas.

30

Basándose en la descripción anterior, debería resultar evidente que el uso de la composición descrita en la presente memoria lleva a cabo los objetivos y ventajas explicadas anteriormente. En particular, los polímeros termoplásticos de acuerdo con la presente invención no necesariamente se limitan a PET. Además, como se aprecia anteriormente, se pueden sustituir otros elementos metálicos por el antimonio preferiblemente usado. De este modo, el alcance de la invención incluirá todas las modificaciones y variaciones que pueden encontrarse dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

35

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de materia que comprende un polímero de poliéster y un compuesto de hierro que es un fosfuro de hierro, un siliciuro de hierro o una combinación de ellos y está presente de forma separada o en combinación en una cantidad de 10 ppm a 500 ppm en base al peso del polímero.
2. La composición de la reivindicación 1, que además comprende un metal elemental.
3. La composición de la reivindicación 1, que contiene un estabilizador que es el compuesto de fósforo de fosfito de etilenglicol presente en una cantidad de 7 a 160 ppm basado en el peso del polímero.
4. La composición de la reivindicación 1, en la que la combinación comprende FeP, Fe₂P, Fe₃P y FeSi.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que el fosfuro de hierro, siliciuro de hierro o una de sus combinaciones, están presentes por separado o en una combinación en una cantidad de 25 ppm a 150 ppm basado en el peso del polímero.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición además comprende un catalizador de antimonio activo en una concentración de 40 ppm a 400 ppm basado en el peso del polímero.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero de poliéster comprende un poli(tereftalato de etileno) (PET) que comprende al menos 95 de por ciento de la composición.
8. La composición de la reivindicación 7 en la que PET se forma por medio de reacción de polimerización de un ácido dicarboxílico aromático, o un ácido carboxílico con sustitución de hidroxialquilo o hidroxialcoxi, o sus ésteres, con un glicol.
9. La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos un estabilizador de color o un colorante, un inhibidor de DEG, y un inhibidor de fisuración por tensión.
10. Una preforma capaz de conformarse para dar lugar a un recipiente, preparada a partir de una composición de materia de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

Figura 1

RESINAS F-I: TEMPERATURA DE LA PREFORMA @ CIERRE DEL MOLDE

