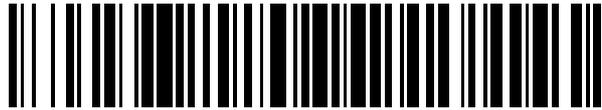


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 903**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2008 E 08767824 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2152805**

54 Título: **Mezclas de poliéster que presentan dureza a baja temperatura**

30 Prioridad:

01.06.2007 US 809761

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

14.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COLHOUN, FREDERICK, LESLIE;
STEWART, MARK, EDWARD;
WEINHOLD, STEPHEN;
PETERS, RICHARD, DALTON y
MARTIN, ROGER, LEE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 485 903 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

Mezclas de poliéster que presentan dureza a baja temperatura

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros que son particularmente útiles para moldear o conformar en recipientes y artículos moldeados similares por procedimientos de termoconformado. Más específicamente, las
10 novedosas mezclas de polímeros comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de poliéster termoplásticos, un modificador del impacto y un nucleador para potenciar la velocidad de cristalización de la mezcla de polímeros. Las mezclas de polímeros presentan resistencia al impacto mejorada, particularmente a bajas temperaturas, y son adecuadas para bandejas para alimentos (recipientes) que pueden someterse a bajas temperaturas (refrigeración).

15 2. Antecedentes de la invención

Los poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) son termoplásticos de ingeniería usados en una amplia variedad de aplicaciones de uso final tales como fibras, películas, partes del automóvil, recipientes para comida y bebida y similares. El PET puede procesarse mediante una variedad de técnicas que incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado y combinaciones de los mismos. Extruido
20 en película (también conocida como hoja) de entre 100 y 1000 micrómetros de espesor, el PET puede usarse como se fabrica o forma, por ejemplo, por termoconformado, en artículos tales como pantallas, señales, tarjetas de crédito o de débito o artículos de envasado. Por ejemplo, el material en películas de PET extruido puede usarse para preparar bandejas, envases o recipientes en los que alimentos congelados pueden tanto guardarse como calentarse y/o cocinarse en un horno. Como se usa en el presente documento, los términos bandeja o bandejas pretenden
25 incluir envases y recipientes en los que la comida, especialmente comida congelada, se envasa y vende para el posterior calentamiento y/o cocción mientras que todavía está en la bandeja, envase o recipiente. Las bandejas para alimentos fabricadas de PET cristalizado retienen buena estabilidad dimensional con respecto al intervalo de temperaturas comúnmente encontrado durante tanto la cocción en hornos microondas como de convección.

Un problema encontrado con las bandejas para alimentos de PET es que ocasionalmente se rompen cuando las bandejas que contienen comida congelada se caen. Una forma de mejorar la dureza a baja temperatura de las bandejas, como se mide reduciendo la temperatura de transición de dúctil a frágil, es usar PET de alto peso molecular en la fabricación de la bandeja. Por tanto, el PET usado en bandejas para alimentos frecuentemente se fabrica especialmente a una viscosidad intrínseca (v.it.) de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 1,05 dl/g.
35 Otro enfoque es añadir un modificador del impacto al PET durante el procedimiento de extrusión de películas. En general, las bandejas son más duras cuando se utilizan ambos enfoques.

La patente de EE.UU. 4.172.859 desvela que los materiales poliméricos que funcionan bien como modificadores del impacto deben (i) poseer un módulo 1/10 de aquel del material de matriz del poliéster, (ii) dispersarse bien dentro del material de matriz en fases discretas de 0,01 micrómetros a 3,0 micrómetros de tamaño y (iii) unirse bien a la matriz.
40

Los polímeros de bajo módulo comúnmente usados como modificadores del impacto se clasifican en varias clases generales. La primera clase comprende cauchos basados en butadieno o isopreno, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, estireno-butadieno (SBR), acrilonitrilo-butadieno (ABN o caucho de nitrilo), estireno-butadieno-estireno (SBS) o SBS hidrogenado, copolímeros de bloques de (estireno-etileno-buteno-estireno) (SEBS) o polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) que contienen altos niveles de butadieno. Los cauchos basados en butadieno generalmente tienen bajas temperaturas de transición vítrea (T_g) que ayudan a mejorar la dureza a baja temperatura, pero pueden no ser estables bajo las altas temperaturas a las que se procesan los poliésteres. La segunda clase importante de modificadores del impacto comprenden elastómeros basados en polietileno, por ejemplo, cauchos de etileno-propileno (EPR) o EPR con una pequeña cantidad de resto de dieno de cadena lateral (EPDM), copolímeros de etileno-acrilato tales como etileno/acrilato de metilo, etileno/acrilato de etilo, etileno/acrilato de butilo y etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo, o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA). Un tercer grupo de modificadores del impacto consiste en modificadores del impacto de núcleo-envuelta tales como aquellos que contienen una envuelta dura de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) con tanto un núcleo de butadieno,
50 metacrilato-butadieno-estireno (MBS) como acrilato de butilo (acrílico), por ejemplo, PARALOID fabricado por Rohm & Haas Company. Los modificadores del impacto de núcleo-envuelta basados en acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) también están comercialmente disponibles, por ejemplo, BLENDEX fabricado por GE Specialty Chemical. Otros elastómeros que pueden servir de modificadores del impacto incluyen poliésteres, por ejemplo, HYTREL fabricado por E.I. DuPont de Nemours Company y ECDEL fabricado por Eastman Chemical Company, y poliuretanos, por ejemplo, PELLETHANE fabricado por Dow Chemical Company, o cauchos de silicona.

Haciendo coincidir apropiadamente las viscosidades de fusión de la matriz y el modificador del impacto a las temperaturas de mezcla del fundido puede crearse una fase de modificador del impacto discreta fina por las fuerzas de cizallamiento obtenidas durante el procesamiento del fundido. Debe diseñarse apropiadamente un tornillo de
65 mezcla para crear los campos de cizallamiento apropiados durante un procedimiento de combinación/extrusión. Sin

embargo, los modificadores del impacto dispersados por la acción puramente mecánica pueden re-coalescer durante una etapa posterior de procesamiento en la que puede reducirse el cizallamiento.

5 Alternativamente, los modificadores del impacto pueden fabricarse a un tamaño inherentemente pequeño usando látex u otros procedimientos de polimerización. Los modificadores del impacto fabricados de esta forma
frecuentemente contienen una envuelta rígida de polímero más duro y, por tanto, frecuentemente se denominan
10 modificadores del impacto de núcleo-envuelta. Estos modificadores del impacto pueden prepararse en tamaños de 0,2 - 0,5 micrómetros idealmente aptos para afectar la modificación de nailon, policarbonatos y poliésteres. Sin embargo, estos modificadores del impacto de núcleo-envuelta también deben dispersarse por la acción de cizallamiento durante el procesamiento del fundido, y tienen tendencia a re-coalescer durante las posteriores etapas de moldeo o combinación.

15 Una forma de potenciar la dispersión y prevenir la coalescencia es introducir grupos funcionales en el modificador del impacto que tanto son altamente solubles en el polímero de matriz como reaccionarán con el polímero de matriz. La interacción entre estos grupos funcionales y la matriz durante la combinación crea una delgada capa intermedia de material que hace el modificador del impacto y la matriz más energéticamente compatibles. La compatibilidad relacionada con estos grupos funcionales conduce a buena mezcla y buena dispersión del modificador del impacto. La compatibilidad potenciada también reducirá la posibilidad de que las fases del modificador del impacto re-coaleszan después durante el procesamiento. Por tanto, los modificadores del impacto que contienen grupos
20 funcionales que reaccionan rápidamente con el polímero de matriz producen fases del modificador del impacto bien dispersas de pequeño tamaño de partícula (véase "Rubber Toughened Engineering Plastics", A.A. Collyer, Chapman & Hall, Londres, 1994). La incorporación de grupos funcionales en el modificador del impacto también garantizarán un buen enlace entre el modificador del impacto y la matriz, es decir, adhesión interfacial entre estas fases inmiscibles.

25 Los modificadores del impacto pueden funcionalizarse con una variedad de monómeros reactivos o no reactivos. Estos monómeros funcionales pueden incorporarse en el modificador del impacto directamente durante la preparación del modificador del impacto o posteriormente por medio de una etapa de polimerización por injerto. Los modificadores del impacto no reactivos (por ejemplo, un SAN injertado con EPDM) compatibilizan ellos mismos con la matriz mediante una coincidencia más próxima de los parámetros de solubilidad, sin en realidad unirse al polímero de matriz. Los grupos reactivos de modificadores del impacto reactivos se unen químicamente al polímero de matriz pero, para ser eficaces, deben hacerlo en el tiempo limitado disponible en la prensa extrusora durante la combinación (es decir, durante la mezcla de fundido).

30 La patente de EE.UU. 4.172.859 enumera una variedad de grupos funcionales que pueden injertarse o copolimerizarse sobre elastómeros basados en etileno para su uso con poliésteres y nailon. En la práctica, los modificadores del impacto funcionalizados con anhídrido maleico (MAH) funcionan bien para nailon, y hay muchos productos disponibles comerciales, por ejemplo, EPR-MAH, EVA-MAH y SEBS-MAH. Sin embargo, la reacción entre anhídrido maleico y poliésteres no es suficientemente rápida para la compatibilización significativa en las escalas de tiempo encontradas durante la combinación normal. Un grupo funcional que reacciona particularmente bien con poliésteres es el grupo oxirano, o epoxi, monosustituido tal como está presente en metacrilato de glicidilo (GMA), acrilato de glicidilo, alil glicidil éter y 3,4-epoxi-1-buteno (EpB). Esta patente describe composiciones termoplásticas que comprenden mezclas de poliésteres y copolímeros de etileno al azar funcionalizados con epoxi.

35 Los siguientes documentos de patente describen composiciones de poliéster que contienen materiales poliméricos basados en etileno que contienen epoxi (véase también Scheirs, J., Additives for the Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers in Modern polyesters, Scheirs, J. y Long, T.E. (Eds), Wiley, Nueva York, 2003, pág. 506-515)). La patente de EE.UU. 4.172.859 describe composiciones termoplásticas que comprenden mezclas de poliésteres y copolímeros de etileno al azar funcionalizados con epoxi. Esta patente no hace referencia a residuos de catalizador presentes en los poliésteres. La patente de EE.UU. 4.284.540 describe el uso de copolímero de etileno/GMA como agente de endurecimiento para poliésteres cuando se combinan con 0,1 al 5 por ciento en peso de un catalizador de bario añadido. Esta patente indica que se prefiere PET que contiene residuos de catalizador de antimonio para promover una reacción con materiales olefínicos que contienen epoxi. Sin embargo, la patente no proporciona ningún dato que muestre cualquier potenciamiento de la dureza debido a estos
45 residuos de catalizador. La patente de EE.UU. 4.753.980 desvela que las composiciones de poliéster que contienen 3-40 por ciento en peso de tanto terpolímero de etileno/acrilato de etilo/GMA como terpolímero de etileno/acrilato de butilo/GMA poseen dureza superior a baja temperatura cuando se comparan con las composiciones de poliéster análogas que contienen un terpolímero de etileno/acrilato de metilo/GMA. No hay referencia a los residuos de catalizador en esta patente. La patente de EE.UU. 6.576.309 desvela una composición polimérica que comprende un poli(tereftalato de alquileno), 4% en peso al 40% en peso de copolímero de etileno/acrilato de metilo y 0,1 % en peso al 8 % en peso de un terpolímero de olefina/acrilato/GMA compatibilizante, sin embargo la patente no hace referencia a los residuos de catalizador presentes. Las patentes de EE.UU. 5.098.953, 5.086.119, 5.086.118, 5.086.116 y 5.068.283 desvelan que la dureza de composiciones de poliéster que contienen copolímero de etileno/GMA o terpolímeros de etileno/acrilato de alquilo/GMA puede mejorarse añadiendo un reticulante funcional a las composiciones. El reticulante funcional contiene, en una molécula, al menos dos grupos funcionales que tienen
50
55
60
65

reactividad con grupo epoxi, grupo carboxilo o grupo hidroxilo.

5 La solicitud de EE.UU. 20060276587 desvela un modificador del impacto de núcleo-envuelta usado en polímeros de rendimiento (por ejemplo, poliésteres) para mejorar el rendimiento del impacto a baja temperatura. En una realización preferida, la envuelta es poli(metacrilato de metilo) o un copolímero que contiene al menos 85 por ciento en peso de metacrilato de metilo. Para la modificación de poliésteres, poliamida o similares, pequeñas cantidades de funcionalidad reactiva se incorporan normalmente en la etapa de envuelta. Tal monómero reactivo puede ser (met)acrilato de glicidilo, amida (met)acrílica, ácido (met)acrílico, anhídrido maleico y similares.

10 La patente de EE.UU. 5.206.291 describe composiciones que comprenden un poliéster que contiene residuos de 1,4-ciclohexanodimetanol y un copolímero de etileno/GMA. Stewart y col., Polymer Engineering and Science, 33 (11), 675 (1993), desvelan que el PET que contiene residuos de catalizador de antimonio reacciona más rápido con un copolímero de etileno/GMA que el PET catalizado por otros metales. La patente de EE.UU. 5.436.296 desvela que un copolímero de etileno/GMA puede usarse para compatibilizar mezclas de polietileno y poliéster. La solicitud de patente europea EP 481.471 131 y Penco y col., Journal of Applied Polymer Science, 57, 329 (1995), desvelan
15 composiciones que comprenden un poliéster, un polietileno de baja densidad lineal, un terpolímero de etileno/acrilato de etilo/GMA y 0,5 % al 1 % de una amina para la apertura de un anillo epoxi.

20 Las patentes de EE.UU. 5.483.001, 5.407.999 y 5.208.292 y Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992, 196 p89, desvelan composiciones de poliéster que tienen dureza mejorada que contienen un terpolímero de etileno/acrilato de alquilo/GMA, un terpolímero de etileno/acrilato de alquilo/anhídrido maleico y un catalizador tal como dimetilestearilamina que acelera la reacción entre los grupos funcionales de los dos terpolímeros. La patente de EE.UU. 5.652.306 y la publicación de patente europea EP 737.715 A2 desvelan composiciones de poliéster que
25 contienen modificadores del impacto de núcleo-envuelta de MBS o tipo acrílico combinados con pequeñas cantidades de un terpolímero de etileno/acrilato de alquilo/GMA. Las patentes de EE.UU. 7.015.261 y 7.119.152 desvelan un modificador del impacto mejorado para poliésteres termoplásticos. El modificador del impacto es una mezcla de (A) un modificador del impacto tipo núcleo/envuelta y (B) un copolímero lineal derivado de etileno, ésteres (met)acrílicos y monómero que contiene un grupo epoxi.

30 Aunque varias de las patentes precedentes tratan el uso de catalizadores añadidos para promover una reacción entre polímeros de etileno que contienen epoxi y un poliéster, en ninguna de estas patentes hay ninguna divulgación de que la dureza de la mezcla esté afectada por la presencia de residuos de catalizadores usados en la preparación del poliéster. Los poliésteres normalmente se preparan usando catalizadores de metal que siguen en el producto de poliéster. Ejemplos de estos catalizadores incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico, cobalto,
35 estaño, antimonio, cinc, titanio, magnesio, galio, germanio, sodio, litio y similares. Los compuestos de titanio y antimonio se usan frecuentemente en la preparación de PET.

40 Hay referencia en la patente de EE.UU. 4.284.540 y en Stewart y col., Poly. Eng. & Sci., 33 (11), 675 (1993), de que ciertos catalizadores residuales presentes en PET pueden afectar significativamente la velocidad de reacción de polímeros con funcionalidad epoxi con PET. El documento U.S. 4.284.540 cita que, entre los catalizadores de polimerización de poliéster residuales anteriormente mencionados, los residuos de catalizador de antimonio se prefieren para promover la reacción entre el poliéster y un grupo epoxi. Sin embargo, la patente no proporciona ningún dato de dureza relacionado con la presencia de estos residuos de catalizador. Stewart y col. cuantificaron la
45 velocidad de reacción entre el PET y un copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo (E/GMA) monitorizando el aumento en el par de torsión de una mezcla de estos dos componentes en un tazón de mezcla con instrumentos (también conocido como un reómetro de par de torsión). Según Stewart y col., el reómetro de par de torsión proporciona un procedimiento simple y directo de monitorización de la viscosidad de mezclas de polímeros en función del tiempo de mezcla. El reómetro mide continuamente el par de torsión requerido para girar las palas del rotor que cizallan y mezclan la muestra dentro del tazón de mezcla. Para un material dado y conjunto de condiciones
50 de procesamiento, el par de torsión medido es aproximadamente una función lineal de la viscosidad de la muestra. Cualquier cambio en la viscosidad con el tiempo está a su vez relacionado con efectos tales como cambios en el peso molecular de la muestra (por ejemplo, un aumento debido a una reacción o una disminución debido a degradación) o formación de injertos, ramas o reticulaciones en la muestra. El trabajo de Stewart y col. muestra que mezclas de E/GMA con PET que contiene residuos de catalizador de antimonio dan lugar a aumentos significativos
55 en el par de torsión con el tiempo de mezcla. Esto condujo a la conclusión de que el PET que contiene residuos de catalizador de antimonio aceleró la reacción entre el PET y E/GMA. Se encontró que el PET que contiene catalizador de antimonio residual produjo un aumento más rápido en el par de torsión que PET que contiene otros catalizadores residuales. Frecuentemente se insinúa por aquellos conocedores en la materia que una rápida reacción entre E/GMA y PET que contiene catalizador de antimonio residual debe conducir a una mejor dispersión de E/GMA (es decir, un tamaño de partícula más pequeño) y mejor enlace al PET. Esta dispersión superior debe, a su vez,
60 conducir a pureza mejorada en la mezcla resultante. Además, como el PET que contiene catalizador de antimonio residual reacciona más rápido que el PET que contiene otros catalizadores, se insinúa que el uso de PET que contiene residuos de catalizador de antimonio debe conducir a mezclas más duras con copolímeros de etileno que contienen epoxi.
65

5 An diferencia de las enseñanzas de la técnica anterior tratadas anteriormente, la dureza de las mezclas de poliésteres con polímeros de etileno que contienen epoxi está fuertemente afectada por la presencia de residuos de catalizadores usados en la fabricación de los poliésteres. De hecho, cuando los polímeros de etileno que contienen epoxi se mezclan con poliésteres que contienen residuos de catalizador de antimonio, la mezcla de polímeros
10 resultante presenta valores de dureza sorprendentemente bajos. Sin embargo, se ha encontrado que valores de dureza superiores se obtienen cuanto tanto (1) se añade un compuesto de fósforo cuando se preparan mezclas usando poliésteres que contienen residuos de catalizador de antimonio como (2) cuando se preparan mezclas usando poliésteres que contienen o no contienen residuos de catalizador de antimonio. Como se desvela en los documentos JP 62-146950 y WO 00/15717, las composiciones de poliéster que comprenden un poliéster que
15 contiene metal antimonio, modificadores del impacto que contienen epoxi y un compuesto de fósforo presentan dureza mejorada. Además, los documentos JP 62-146949 y WO 00/15716 desvelaron composiciones de poliéster endurecidas que comprenden modificadores del impacto que contienen epoxi y poliéster que contiene catalizador de estaño o titanio y titanio o germanio residual, respectivamente. También se desvelan en el documento WO 00/23520 artículos fabricados a partir de mezclas de polímeros que comprenden polímeros de etileno que contienen epoxi y poliésteres con catalizadores de antimonio y fósforo residuales y poliésteres con catalizadores de titanio y/o germanio residuales.

20 Sin desear quedar ligado a teoría técnica alguna, se cree que los residuos de catalizador de antimonio presentes en un poliéster aceleran una reacción de epoxi-epoxi dentro del copolímero de etileno que contiene epoxi que puede avanzar simultáneamente con la reacción entre el poliéster y el copolímero de etileno que contiene epoxi. Por ejemplo, el trabajo posterior usando el mismo experimento del tazón de mezcla como se ha realizado por Stewart y col. ha mostrado que puede obtenerse un aumento similar en el par de torsión con el tiempo cuando se añade acetato de antimonio directamente en un copolímero de etileno que contiene epoxi sin PET presente. El copolímero de etileno que contiene epoxi resultante está altamente reticulado, sugiriendo que el catalizador es altamente activo
25 en promover las reacciones dentro del propio modificador del impacto. Las imágenes del microscopio electrónico de transmisión de mezclas de PET catalizado con antimonio con copolímeros de etileno que contienen epoxi muestran que el modificador del impacto se ha formado en grandes fases, muchas superiores a 1 micrómetro de tamaño. Estas fases son demasiado grandes para producir la máxima dureza en el PET. Se cree que el compuesto de fósforo desactiva o desactiva parcialmente el catalizador de antimonio residual, deshabilitando la reacción de epoxi-epoxi y permitiendo la reacción de epoxi-PET.
30

35 Se ha descubierto ahora que las mezclas de polímeros que comprenden ciertos polímeros de poliéster y ciertos modificadores del impacto que contienen epoxi presentan dureza mejorada cuando el poliéster utilizado contiene átomos de aluminio y átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o compuesto alcalino, es decir, residuos del uso de átomos de aluminio y átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos en la fabricación del poliéster, especialmente cuando se combina con átomos de fósforo. Además, se ha encontrado que las mezclas de polímeros inventivas preparadas con polímeros de PET catalizados con átomos de aluminio, átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos pueden prepararse usando polímeros de PET de menor peso molecular mientras que se mantiene la dureza de mezclas de polímeros preparadas con polímeros de PET convencionales de peso molecular mucho mayor. Así, los polímeros de PET de las mezclas inventivas presentan una viscosidad del fundido más próxima correspondiente al modificador del impacto basado en poliolefina, facilitando la mejor dispersión del modificador del impacto, y son menos caros de fabricar. Alternativamente, es posible obtener una mezcla de polímeros que contienen un polímero de poliéster y que tiene dureza mejorada con respecto a una mezcla de polímeros que contiene un poliéster que tiene sustancialmente la misma v.it.
45

50 La solicitud de patente de EE.UU. nº 11/495.431, presentada el 28 de julio de 2006 y que tiene cesionario común con la presente, desvela composiciones de poliéster que incluyen átomos de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm, basadas en el peso del polímero, y que incluyen adicionalmente átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, teniendo los polímeros una v.it. de al menos 0,72 dl/g obtenidos mediante una polimerización en fase fundida.

55 La solicitud de patente de EE.UU. nº 11/229.238, presentada el 16 de septiembre 2005 y que tiene cesionario común con la presente, desvela composiciones de poliéster que comprenden polímeros de poliéster, átomos de aluminio, átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos y partículas que mejoran la velocidad de recalentamiento de las composiciones.

60 Un aspecto de la presente invención se basa en el sistema de catalizador usado en la síntesis del uno o más polímeros de poliéster y el efecto que el sistema de catalizador tiene sobre la dureza de las mezclas de polímeros inventivas que comprenden el uno o más polímeros de poliéster y un modificador del impacto que contiene epoxi.

65 Las bandejas para alimentos de poliéster se fabrican convenientemente extruyendo primero una película de poliéster, luego termoconformando la bandeja en un matriz calentado. Este procedimiento de termoconformado tanto forma la bandeja como cristaliza la resina de poliéster. El material de película puede prepararse en una procedimiento separado del procedimiento de termoconformado (algunas veces denominado el procedimiento de

vidrio al molde) o el material de película puede prepararse en línea con el procedimiento de termoconformado (algunas veces denominado el procedimiento de fundido al molde). Los procedimientos para extruir película de poliéster y termoconformar el material de película para producir bandejas para alimentos de PET cristalino (también comúnmente conocido como CPET) son muy conocidos en la técnica.

5

3. Resumen de la invención

10 En un aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que tienen dureza mejorada a baja temperatura, que incluyen uno o más polímeros que modifican el impacto, y uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que contienen átomos de aluminio en una cantidad, por ejemplo, de aproximadamente 3 ppm a aproximadamente 60 ppm, y uno o más átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos en una cantidad, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 25 ppm, en cada caso basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

15 En otro aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más modificadores del impacto presentes en una cantidad, por ejemplo, de aproximadamente el 2 por ciento en peso a aproximadamente el 33 por ciento en peso, o del 3 al 20 por ciento en peso, o del 5 al 15 por ciento en peso, o del 20 al 30 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

20 En otro aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más modificadores del impacto que comprenden además modificadores del impacto que contienen aproximadamente del 20 al 35 por ciento en peso de residuos de acrilato de alquilo, aproximadamente del 2 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de residuos de metacrilato de glicidilo, o mezclas de los mismos, y que tienen un índice del fundido de aproximadamente 1 g por 10 minutos a aproximadamente 30 g por 10 minutos como se ha determinado por ASTM D-1238

25 En un aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además átomos de aluminio en una cantidad de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 35 ppm, o de aproximadamente 5 ppm a 25 ppm de aluminio, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

30 En otro aspecto, los átomos de aluminio se proporcionan al uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno como uno o más de un carboxilato de aluminio, un glicolato de aluminio, un carboxilato de aluminio básico o un alcóxido de aluminio.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos en una cantidad que oscila de 1 ppm a 25 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

40 En otro aspecto adicional, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además metal alcalinotérreo o metales alcalinos, en las que la relación molar de los átomos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos con respecto a los átomos de aluminio es de 0,1 a 75.

45 En un aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además uno o más de átomos de litio, átomos de sodio o átomos de potasio, presentes en una cantidad de 5 ppm a 18 ppm, o átomos de litio en aproximadamente de aproximadamente 7 ppm o aproximadamente 15 ppm, en cada caso basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

50 La mezcla de polímeros de la invención puede contener adicionalmente uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden átomos de fósforo.

55 En un aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además átomos de fósforo en una cantidad de 10 ppm a 200 ppm, o de 10 ppm a 115 ppm, o de 10 ppm a 70 ppm, en cada caso basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

60 En otro aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además átomos de fósforo de forma que la relación de los moles de fósforo con respecto a los moles totales de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos es de 0,1 a 3.

65 En otro aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o

copolímeros de poli(tereftalato de etileno) que tienen una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,75 dl/g, o al menos 0,80 dU/g, o al menos 0,84 dU/g, obtenidos mediante una polimerización en fase fundida.

5 En otro aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además:

(a) al menos el 80 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, basado en la cantidad total de residuos de ácidos dicarboxílicos que comprenden el 100 por cien en moles; y

10 (b) al menos el 80 por ciento en moles de residuos de etilenglicol, basado en la cantidad total de residuos de diol que comprenden el 100 por cien en moles; y en los que la cantidad de átomos de aluminio en el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno es de 3 ppm a 35 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno, y

15 en las que átomos de fósforo están presentes en el uno o más homopolímeros o copolímeros de poli(tereftalato de etileno) en una cantidad de 10 ppm a 115 ppm.

20 En otro aspecto adicional, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden además:

(a) al menos el 92 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, basado en la cantidad total de residuos de ácidos dicarboxílicos que comprenden el 100 por cien en moles; y

25 (b) al menos el 92 por ciento en moles de residuos de etilenglicol, basado en la cantidad total de residuos de diol que comprenden el 100 por cien en moles; y

30 en las que la cantidad de átomos de aluminio en el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno es de 5 ppm a 25 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno, y en las que átomos de fósforo están presentes en el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno en una cantidad de 10 ppm a 70 ppm.

35 En otro aspecto adicional, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden un nucleador presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, o el 1 % en peso al 5 % en peso, o el 1 % en peso al 3 % en peso, en cada caso basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

En otro aspecto, el nucleador en las mezclas de polímeros de la invención comprende talco, negro de carbón, polietileno, una poliamida alifática u homo- y co-polímeros de politereftalato de tetrametileno.

40 En otro aspecto, la mezcla de polímeros está en forma de una película extruida que tiene un espesor de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 micrómetros y una viscosidad intrínseca (v.it.) en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0 dl/g.

45 En otro aspecto, la mezcla de polímeros está en forma de una bandeja termoconformada que tiene un espesor de aproximadamente 300 a 1000 micrómetros en la que el poliéster que comprende la mezcla de polímeros tiene una viscosidad intrínseca (v.it.) en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0 dl/g y una cristalinidad entre aproximadamente el 20 por ciento y el 35 por ciento.

En otro aspecto, un procedimiento para la fabricación de un artículo que comprende las etapas de:

50 (1) calentar una película de la mezcla de polímeros a una temperatura de aproximadamente 125 a 165 °C o extruir una película fundida de mezcla de polímeros;

55 (2) colocar la película calentada o fundida sobre la abertura de un molde que tiene una temperatura superficial de aproximadamente 120 a 180 °C;

(3) hacer que la película calentada o fundida se conforme a la forma del molde para formar un artículo moldeado;

60 (4) retener el artículo moldeado dentro del molde para inducir al menos el 24 por ciento o al menos el 28 de cristalización de la composición de poliéster; y

(5) sacar el artículo moldeado del molde.

En otro aspecto adicional, el artículo termoconformado es una bandeja.

65

4. Descripción detallada de la invención

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

Como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes plurales, a menos que el contexto dicte claramente de otro modo. Por ejemplo, referencia a procesar o preparar un “polímero”, una “mezcla”, “artículo”, “película” o “bandeja” pretende incluir el procesamiento o preparación de una pluralidad de polímeros, mezclas, artículos, películas o bandejas.

Específicamente, cuando “polímero” se menciona en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término debe interpretarse que incluye no solo el producto de reacción de una única polimerización, sino también mezclas o mezclas físicas de más de un polímero, ya que los polímeros termoplásticos descritos en el presente documento puede mezclarse satisfactoriamente entre sí de manera que después pueda ser difícil identificar la fuente. Así, el término “un homopolímero o copolímero de PET” debe interpretarse, por ejemplo, que incluye tanto el producto de una única polimerización, además de mezclas de más de un homopolímero o copolímero de PET, y el término un “copolímero o terpolímero de polietileno” debe interpretarse, por ejemplo, que incluye tanto el producto de una única polimerización, además de mezclas de más de uno de los productos de reacción de copolímero o terpolímero de polietileno.

Referencias a una composición que contiene “un” componente o “un” polímero pretenden incluir otros componentes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado. Por ejemplo, cuando los presentes inventores se refieren a “un” metal de transición, el término pretende incluir el uso o presencia de más de un metal de transición. Similarmente, cuando los presentes inventores se refieren a un homopolímero o copolímero de PET, o a un copolímero o terpolímero basado en poliolefina, los términos pretenden incluir el uso o presencia de más de uno de los polímeros.

Por “que comprende” o “que contiene” o “que tiene” los presentes inventores indican que al menos el compuesto, elemento, partícula o etapa de procedimiento nombrado, etc., está presente en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc., aunque los otros compuestos, material, partículas, etapas de procedimiento, etc., tales tengan la misma función que la que se nombra, a menos que se excluya expresamente en las reivindicaciones.

Cuando los presentes inventores dicen que el uno o más modificadores del impacto se añaden a mezclan con el uno o más homopolímeros o copolímeros de PET (algunas veces en lo sucesivo descrito simplemente como el “polímero PET”), los modificadores del impacto pueden bien añadirse puros o bien como un concentrado, a menos que el contexto indique de otro modo.

Por “copolímero” los presentes inventores indican que al menos uno o más monómeros distintos se han polimerizado con o injertado sobre aquellos monómeros combinados para formar la estructura de polímero primaria. El término “copolímero” como se usa en el presente documento describe copolímeros, además de polímeros que contienen múltiples comonómeros tales como terpolímeros.

Cuando los presentes inventores dicen la película (también conocida como hoja), los presentes inventores se refieren a una película amorfa, o vitrificada, que comprende las mezclas de polímeros inventivas que se han extruido mediante una matriz para películas, luego enfriado a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea de forma que el componente del polímero de poliéster de la mezcla de polímeros del que está comprendida la película (también conocida como hoja) tenga menos de aproximadamente el 10 por ciento de cristalinidad, o menos del 5 por ciento de cristalinidad, o menos del 2 por ciento de cristalinidad. El término película (también conocida como hoja), película amorfa (también conocida como hoja amorfa) o película vitrificada (también conocida como hoja vítrea) son sinónimos y no son indicativos de ninguna temperatura e incluyen temperaturas hasta las que la película se calienta para permitir el termoconformado y cristalización. En comparación, cuando los presentes inventores dicen película fundida (también conocida como hoja fundida), los presentes inventores se refieren a la mezcla de polímeros fundida como se extruyó de una matriz de películas y antes del enfriamiento a la temperatura de transición vítrea del componente de polímeros de poliéster de la mezcla de polímeros del que está comprendida la película fundida.

También debe entenderse que la mención de una o más etapas de procedimiento no excluye la presencia de etapas de procedimiento adicionales antes o después de las etapas citadas combinadas o etapas de procedimiento intervinientes entre aquellas etapas identificadas expresamente, a menos que se indique lo contrario.

El expresar un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos dentro del intervalo. El expresar una temperatura o un intervalo de temperatura en un procedimiento, o de una mezcla de reacción, o de un fundido o aplicado a un fundido, o de un polímero o aplicado a un polímero, significa en todos los casos que la limitación se cumple si tanto la temperatura aplicada, la temperatura real del fundido o polímero, como ambos, están

a la temperatura especificada o dentro del intervalo especificado.

Como se usa en toda la memoria descriptiva, "ppm" es partes por millón en peso.

5 Por "átomos" de un metal los presentes inventores indican el átomo de metal que ocupa cualquier estado de oxidación, cualquier estado morfológico, cualquier estado estructural y cualquier estado químico, tanto si se añaden a como si están presentes en el polímero o composición de materia.

10 Por el término "residuo(s)" los presentes inventores indican la porción de un monómero(s) que queda después de polimerizarse el (los) monómero(s) para formar un polímero o cadena de oligómero, independientemente de la longitud.

15 Los valores de viscosidad intrínseca (v.it.) descritos en toda la descripción se exponen en unidades de dl/g como se calcula a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C con 0,5 gramos de muestra en 100 ml de 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano.

20 Cuando los presentes inventores dicen que las mezclas de polímeros de la invención tienen "dureza al impacto a baja temperatura mejorada", los presentes inventores indican que las muestras preparadas para las mezclas de polímeros inventivas, cuando se prueban como se describe en la sección experimental, presentan una transición de un modo de falla dúctil a un modo de falla frágil a medida que se baja la temperatura de prueba, a una temperatura inferior a la de las mezclas de polímeros preparadas con polímeros de PET convencionales.

25 Los presentes inventores han descubierto que las mezclas de polímeros que comprenden: uno o más homopolímeros o copolímeros de PET preparados en la fase fundida usando un sistema de catalizador que comprende aluminio y uno o más átomos alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos (por ejemplo, litio); y uno o más copolímeros de poliolefina que contienen grupos funcionales reactivos, descritos en cualquier parte en el presente documento, presentan excelentes valores de la temperatura de transición de dúctil a frágil. Por ejemplo, las bandejas termoconformadas que tienen un espesor que oscila de 18 milésimas de pulgada a 22 milésimas de pulgada que tienen un grado de cristalinidad que oscila del 25 % al 30 % obtenidas de mezclas de polímeros de la invención que contienen una carga de modificador del impacto que oscila del 4 al 14 % en peso, o del 5 al 12 % en peso, basado en el peso de la mezcla de polímeros, conteniendo dicha mezcla polímeros de poliéster que tienen una v.it. de 0,88 dl/g o menos, o 0,86 dl/g o menos, o 0,84 dl/g o menos, o 0,82 dl/g o menos, pueden obtener valores de la temperatura de transición de dúctil a frágil de -25 °C o menos, o -28 °C o menos, o -30 °C o menos, o -35 °C o menos, o -37 °C o menos, o -40 °C o menos, o -45 °C o menos. El procedimiento de prueba de la temperatura de transición de dúctil a frágil se describe adicionalmente más adelante, usando el protocolo de prueba modificado basado en ASTM D1790-02 (es decir, "Procedimiento de prueba estándar para la temperatura de fragilidad de láminas de plástico por impacto").

40 Los presentes inventores también han descubierto que mezclas de polímeros que comprenden: uno o más homopolímeros o copolímeros de PET que contienen átomos de aluminio y uno o más átomos alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos (por ejemplo, litio); y uno o más copolímeros de poliolefina que contienen grupos funcionales reactivos, descritos en cualquier parte en el presente documento, presentan dureza al impacto a baja temperatura mejorada en comparación con mezclas de polímeros preparadas usando polímeros de PET que contienen sistemas de catalizadores convencionales. Por ejemplo, las mezclas de polímeros comparativas de los ejemplos que incluyen polímeros de PET preparados mediante policondensación en fase fundida convencional usando catalizadores de antimonio, seguido de polimerización en estado sólido para lograr la v.it. final, presentan dureza al impacto a baja temperatura relativamente escasa como se mide por la temperatura de transición de dúctil a frágil en comparación con las mezclas inventivas descritas en el presente documento.

50 Los presentes inventores también han descubierto que las mezclas de polímeros de la invención pueden prepararse con polímeros de poliéster que tienen v.it. mucho menores que las mezclas de polímeros usando polímeros de poliéster preparadas con sistemas de catalizadores convencionales tales como antimonio mientras que se mantiene dureza al impacto a baja temperatura similar, eliminándose así la necesidad de fabricar polímeros de poliéster que tienen v.it. alta usados para compensar la pérdida en peso molecular durante la extrusión, y siendo ahora capaz de hacer coincidir más estrechamente la v.it. de los polímeros de poliéster con la del modificador del impacto.

60 La caída en la v.it. experimentada con el procesamiento del fundido de polímeros de poliéster en la forma de un artículo se reduce cuando los polímeros de poliéster de la invención se emplean con respecto a los polímeros de PET preparados con catalizadores convencionales. Por ejemplo, se proporciona un procedimiento de preparación de un artículo (por ejemplo, hoja o bandeja termoconformada o película, fundida o vitrificada) que comprende alimentar un polímero de poliéster a una zona de procesamiento del fundido en la que al menos el 95 % en peso, o al menos el 97 % en peso, o al menos el 99 % en peso, o el 100 % en peso de los polímeros de poliéster alimentados a la zona de procesamiento del fundido, tienen una v.it. inicial de 0,90 dl/g o menos, o 0,88 o menos, o 0,86 o menos, combinar los polímeros de poliéster con un modificador del impacto en la zona de procesamiento del fundido y

extruir el artículo que tiene una v.it. final, en el que la v.it. final del artículo está dentro de al menos el 70 %, o al menos el 72 %, o al menos el 74 %, o al menos el 76 %, o al menos el 80 %, o al menos el 82 %, o al menos el 85 % de la v.it. inicial de los polímeros de poliéster, y el artículo tiene una temperatura de transición de dúctil a frágil superior al valor absoluto de -25 °C, o al menos -27 °C, o al menos -30 °C.

5 En un aspecto, la invención se refiere a mezclas de polímeros que comprenden uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno (PET) preparados en la polimerización en fase fundida en presencia de un sistema de catalizador que comprende aluminio y uno o más átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos como sistema de catalizador. Las mezclas de polímeros de la invención comprenden además uno o más modificadores del impacto y que tienen dureza al impacto a baja temperatura mejorada.

10 Los polímeros de poliéster de la invención incluyen cualquier polímero que tenga enlaces de poliéster, preferentemente que también contenga restos aromáticos. Entre los polímeros de poliéster preferidos están polímeros que contienen enlaces de tereftalato de etileno. Típicos entre éstos son homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno. Los polímeros de poliéster pueden comprender mezclas de polímeros que incluyen homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno, adicionalmente descritos más adelante.

15 Los polímeros de poliéster son termoplásticos e incluyen átomos de aluminio, por ejemplo, en una cantidad de al menos 3 ppm basadas en el peso del polímero, además de uno o más átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, por ejemplo, litio. Tales polímeros normalmente tienen una v.it. de al menos 0,72 dl/g, obtenida durante la polimerización en fase fundida.

20 Los homopolímeros o copolímeros de PET que comprenden las mezclas inventivas incluyen los desvelados y reivindicados en la solicitud de patente de EE.UU. nº 11/495.431, presentada el 28 de julio de 2006 y que tiene cesionario común con la presente.

25 En otro aspecto, los polímeros de poliéster comprenden átomos de aluminio, además de uno o más átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, proporcionados como sistema de catalizador, y comprenden además un desactivador de catalizador eficaz para desactivar al menos parcialmente la actividad catalítica de la combinación de los átomos de aluminio y los átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos.

30 En un aspecto, los polímeros de poliéster se preparan mediante un procedimiento que comprende policondensar un fundido de polímero de poliéster en presencia de átomos de aluminio y uno o más átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o compuestos alcalinos.

35 En otro aspecto más de la invención, los polímeros de poliéster adecuados para su uso según la invención pueden producirse mediante un procedimiento que incluye una etapa de añadir átomos de fósforo a un fundido de poliéster que contiene átomos de aluminio y átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, por ejemplo, átomos de litio.

40 Las mezclas de polímeros de la invención, que contienen uno o más homopolímeros o copolímeros de PET preparados usando los sistemas de catalizadores que se acaban de describir y elaborados adicionalmente más adelante, mezclados con el uno o más modificadores del impacto descritos en cualquier parte en el presente documento, poseen dureza al impacto a baja temperatura mejorada en comparación con los polímeros de PET preparados usando sistemas de catalizadores convencionales.

45 Así, los homopolímeros o copolímeros de PET útiles según la invención comprenden, como sistema de catalizador, átomos de aluminio y uno o más átomos alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, opcionalmente desactivados con uno o más desactivadores de catalizadores.

50 Los átomos de aluminio pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 35 ppm, o de 5 ppm a 25 ppm, o de 10 ppm a 20 ppm, en cada caso basadas en el peso total de los polímeros de poliéster.

55 El uno o más átomos alcalinotérreos (por ejemplo, litio, sodio o potasio), átomos de metales alcalinos (por ejemplo, magnesio o calcio) o residuos de compuestos alcalinos pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad total de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 25 ppm, o de 1 ppm a 20 ppm, o de 5 ppm a 18 ppm, o de 8 ppm a 15 ppm, en cada caso basadas en el peso total del uno o más homopolímeros o copolímeros de PET.

60 En un aspecto, el uno o más átomos alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos comprende litio. En este aspecto, la cantidad de litio puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 25 ppm, o de 5 ppm a 20 ppm, o de 8 ppm a 15 ppm, en cada caso basadas en el peso total de los polímeros de poliéster.

65

5 En los procedimientos por los que se preparan los polímeros de poliéster, los sistemas de catalizadores usados pueden desactivarse por uno o más desactivadores de catalizadores, por ejemplo, átomos de fósforo. Si está presente, la cantidad de átomos de fósforo puede oscilar, por ejemplo, hasta aproximadamente 200 ppm, o hasta 150 ppm, o hasta 115 ppm, o hasta 70 ppm.

10 En un aspecto, los polímeros de poliéster pueden tener viscosidades intrínsecas (v.it.) en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 1,1, o viscosidades inherentes (v.ih.) en el intervalo de aproximadamente 0,52 a aproximadamente 1,2.

15 En los procedimientos por los que se producen los polímeros de poliéster, la v.it. final del polímero de poliéster se obtiene normalmente completamente en la polimerización en el procedimiento en fase fundida. Esto es a diferencia con los procedimientos convencionales, en los que el peso molecular del polímero de poliéster aumenta a una v.it. moderada, solidifica y luego, seguido de polimerización en fase sólida, continúa el aumento de peso molecular hasta la mayor v.it. deseada final. El procedimiento convencional no permite la desactivación apreciable de catalizador en la fase fundida, debido a que la posterior polimerización en fase sólida requiere catálisis. Como el procedimiento puede formar el peso molecular a la v.it. final deseada completamente en la fase fundida, el catalizador puede desactivarse al menos parcialmente para así evitar al menos algo de la actividad catalítica tras la posterior fusión del polímero de poliéster.

20 Así, en un aspecto, los polímeros de poliéster comprenden átomos de aluminio, presentes en una cantidad de al menos 3 ppm basadas en el peso del polímero, teniendo dicho polímero una v.it. de al menos 0,72 dl/g obtenido mediante una polimerización en fase fundida.

25 En otro aspecto, los polímeros de poliéster comprenden: (i) átomos de aluminio, (ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, y (iii) un desactivador de catalizador en una cantidad eficaz para desactivar al menos parcialmente la actividad catalítica de la combinación de (i) los átomos de aluminio y (ii) los átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos.

30 Los polímeros de poliéster útiles según la invención pueden cristalizarse durante el termoconformado de la bandeja para alimentos y preferentemente comprenden:

35 (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 % en moles de los residuos de ácido tereftálico, y

(ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos 80 % en moles de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol,

40 basado en el 100 por cien en moles de los residuos de componentes de ácido carboxílico y el 100 por cien en moles de residuos de componentes de hidroxilo en el (los) polímero(s) de poliéster.

45 Normalmente, los polímeros de PET se preparan haciendo reaccionar dioles que comprenden etilenglicol con ácidos dicarboxílicos que comprenden ácido tereftálico (como ácido libre o su éster de diaquilo C₁-C₄) para producir un monómero de éster y/u oligómeros, que luego se policondensan para producir el poliéster. Más de un compuesto que contiene grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del (de los) mismo(s) puede hacerse reaccionar durante el procedimiento. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del (de los) mismo(s) que son parte del producto de poliéster comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del (de los) mismo(s) que están en el producto suma 100. "Residuos" de compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del (de los) mismo(s) que están en los polímeros de PET se refiere a la porción del (de los) compuesto(s) que sigue en los polímeros de PET después de que el (los) compuesto(s) se condense(n) con un compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) hidroxilo y adicionalmente se policondense(n) para formar cadenas de polímero de PET de longitud variable.

55 Más de un compuesto que contiene grupo(s) hidroxilo o derivados del (de los mismos) puede ser parte de los polímeros de PET. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados del (de los mismos) que son parte de los polímeros de PET comprenden el componente de hidroxilo. El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados del (de los mismos) que son parte de los polímeros de PET suman 100. "Residuos" de compuesto(s) con funcionalidad hidroxilo o derivados del (de los) mismo(s) que son parte de los polímeros de PET se refiere a la porción del (de los) compuesto(s) que sigue en los polímeros de PET después de que el (los) compuesto(s) se condense(n) con un compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) del (de los) mismo(s) y adicionalmente se policondense(n) para formar cadenas de polímero de PET de longitud variable.

65

El % en moles de los residuos hidroxilo y residuos ácido carboxílico en los polímeros de poliéster puede determinarse, por ejemplo, por RMN de protones.

En otros aspectos, el uno o más homopolímeros o copolímeros de PET comprenden:

5 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90 % en moles, o al menos el 92 % en moles, o al menos el 96 % en moles, de los residuos de ácido tereftálico, o derivados de ácido tereftálico, y

10 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90 % en moles, o al menos el 92 % en moles, o al menos el 96 % en moles de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol, más preferentemente etilenglicol,

basados en el 100 por cien en moles de los residuos de componentes de ácido carboxílico y el 100 por cien en moles de los residuos de componentes de hidroxilo en los polímeros de PET.

15 Pueden estar presentes modificadores en cantidad de hasta el 40 % en moles, o hasta el 20 % en moles, o hasta el 10 % en moles, o hasta el 8 % en moles, o hasta el 5 % en moles, basado en el 100 por cien en moles de su componente respectivo, ácido carboxílico o hidroxilo, en el polímero. Modificadores de funcionalidad mono-, tri- y superior están normalmente presentes y/o se añaden en cantidades de solo hasta aproximadamente el 8 % en moles, o hasta el 4 % en moles, o hasta aproximadamente el 2 % en moles, basado en el 100 por cien en moles de su componente respectivo, ácido carboxílico o hidroxilo, en el polímero.

25 Además de un componente de diácido de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, el (los) componente(s) de ácido carboxílico de los presentes polímeros de PET pueden incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales tales como ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, compuestos de ácido mono-carboxílico, otros compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un mayor número de grupos ácido carboxílico. Ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferentemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferentemente 8 a 12 átomos de carbono. Más ejemplos específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como parte de un
30 componente(s) de ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares, siendo el ácido isoftálico y el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico especialmente adecuados. Debe entenderse que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido correspondientes de estos ácidos se incluye en el término "ácido carboxílico". También es posible que agentes de ramificación de compuestos de tricarbóxilo y compuestos con un mayor número de grupos ácido carboxílico modifiquen los polímeros de PET, junto con terminadores de cadena de ácido monocarboxílico.

35 Derivados de ácido tereftálico adecuados para inclusión incluyen tereftalatos de dialquilo C₁ - C₄ tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

40 Además de un componente de hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente de hidroxilo de los presentes polímeros de PET puede incluir mono-oles, dioles o compuestos con un mayor número de grupos hidroxilo modificadores adicionales. Ejemplos de compuestos de hidroxilo modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferentemente 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferentemente 3 a 20 átomos de carbono. Más ejemplos específicos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; 45 propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentano(2,4)diol; 2-metilpentano(1,4)diol; 2,2,4-trimetilpentano(1,3)diol; 2,5-etilhexano(1,3)diol; 2,2-dietilpropano(1,3)diol; hexano(1,3)diol; 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano. Como modificadores de componentes de
50 hidroxilo, los polímeros de PET pueden contener preferentemente comonomeros tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

Los polímeros de PET pueden mezclarse con poli(naftalatos de alquileo) u otros polímeros termoplásticas tales como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere, sin embargo, que los polímeros de PET comprendan predominantemente polímeros de poli(tereftalato de etileno) de repetición, por ejemplo, en una cantidad de al menos el 80 % en peso, o al menos el 90 % en peso, o al menos el 95 % en peso, basado en el peso total de los homopolímeros o copolímeros de PET.

60 Así, los polímeros de poliéster útiles según la invención incluyen átomos de aluminio que comprenden un residuo de aluminio, que es el resto que queda en un fundido de polímero tras la adición de átomos de aluminio al procedimiento en fase fundida para preparar los polímeros de poliéster, sin consideración del estado de oxidación, estado morfológico, estado estructural o estado químico del compuesto de aluminio según se necesite o del residuo presente en la composición. El residuo de aluminio puede estar en una forma idéntica al compuesto de aluminio como se añadió a la reacción en fase fundida, pero normalmente se alterará ya que se cree que el aluminio participa
65 en acelerar la velocidad de policondensación. Por el término "átomos de aluminio" o "aluminio" los presentes

inventores indican la presencia de aluminio en el polímero de poliéster detectado mediante cualquier técnica analítica adecuada independientemente del estado de oxidación del aluminio. Procedimientos de detección adecuados de la presencia de aluminio incluyen espectroscopia de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP). La concentración de aluminio se informa como partes por millón de átomos de metal basados en el peso de los polímeros de poliéster. El término "metal" no implica un estado de oxidación particular.

Ejemplos adecuados de compuestos de aluminio incluyen las sales de ácido carboxílico de aluminio 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, tri-terc-butirato de aluminio, diisopropilato de mono-sec-butoxialuminio, glicolatos de aluminio tales como etilenglicolato de aluminio, y quelatos de aluminio en los que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcialmente o completamente sustituido con agentes quelantes tales como un acetoacetato de alquilo o acetilacetona tal como acetoacetato de etilo-diisopropilato de aluminio, tris(etilacetoacetato) de aluminio, acetoacetato de alquilo-diisopropilato de aluminio, monoacetilacetato de aluminio-bis(acetoacetato de etilo), tris(acetilacetato) de aluminio, acetilacetato de aluminio.

Entre los compuestos de aluminio se prefieren las sales de ácido carboxílico básicas de aluminio y alcoholatos de aluminio. Las sales de ácido carboxílico básicas de aluminio incluyen compuestos monobásicos y dibásicos. El acetato de aluminio básico usado puede ser tanto el compuesto de monohidroxi de diacetato como el compuesto de dihidroxi de monoacetato o una mezcla de los mismos. En particular, el acetato de aluminio básico y el isopropóxido de aluminio son compuestos de aluminio preferidos. La estabilización del acetato de aluminio básico con ácido bórico puede aumentar en algunos casos su solubilidad. El isopropóxido de aluminio es el más deseable.

La cantidad de aluminio presente en los polímeros de poliéster generalmente oscila de al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 8 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 de aluminio, basadas en el peso del polímero. El intervalo preferido de aluminio es de 5 ppm a 60 ppm. Otras cantidades adecuadas incluyen de 7, o de 10 ppm y hasta 60 ppm, o hasta 40 ppm, o hasta 30 ppm de átomos de aluminio.

Un residuo de metal alcalino o un residuo de metal alcalinotérreo es los átomos de metales alcalinos o átomos de metales alcalinotérreos presentes en los polímeros de poliéster en cualquier forma o estado de oxidación, o si se usa un compuesto alcalino, entonces el resto residual del compuesto alcalino presente dentro del fundido del polímero o el polímero acabado o artículo, sin consideración a los estados de oxidación o estados físicos, morfológicos, estructurales o químicos definitivos. La palabra "metal alcalino" o "metal alcalinotérreo" o "metal" incluye el átomo en su estado elemental o en un estado de oxidación correspondiente a sus valencias permisibles en su grupo periódico. El estado químico del álcali tras la adición tampoco está limitado. El álcali puede añadirse como compuesto metálico, compuesto organometálico o como un compuesto sin un metal. Asimismo, el estado químico del compuesto de metal alcalinotérreo o compuesto de metal alcalino tras la adición no está limitado.

Los metales alcalinos y metales alcalinotérreos incluyen los metales en el grupo IA y grupo IIA de la tabla periódica, que incluyen Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, y especialmente Li, Na o K. Si velocidades rápidas y claridad son la cuestión principal puede preferirse Li. Si el color es la cuestión principal puede preferirse Na. Los metales pueden añadirse a la fase fundida como compuestos metálicos (que incluyen un complejo o una sal) que tienen contraiones, entre los cuales los preferidos son hidróxidos, carbonatos y ácidos carboxílicos.

Otros compuestos alcalinos adecuados son aquellos mencionados en la patente de EE.UU. nº 6.156.867. Incluyen los compuestos de amina terciaria y los compuestos de amonio cuaternario. Los compuestos de amina particulares seleccionados son deseablemente aquellos que no confieren más color amarillo al polímero.

La relación de los moles de metal alcalino o moles de metal alcalinotérreo o moles de álcali con respecto a los moles de aluminio (relación molar de M:Al, RM de M:Al) generalmente oscila de al menos 0,1, o al menos 0,25, o al menos 0,5, o al menos 0,75, o al menos 1, o al menos 2, y hasta aproximadamente 75, hasta aproximadamente 50, hasta aproximadamente 25, hasta aproximadamente 20, hasta aproximadamente 15, hasta aproximadamente 10, o hasta aproximadamente 8, o hasta aproximadamente 6, o hasta aproximadamente 5.

El peso de aluminio y metal alcalinotérreo o metal alcalino puede medirse por técnicas analíticas para detectar la cantidad en los polímeros de poliéster acabados o artículo. Procedimientos de detección adecuados de la presencia de aluminio y metales alcalinos o metales alcalinotérreos incluyen espectroscopia de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP). Aunque la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) es un procedimiento de detección adecuado para algunos metales alcalinotérreos y algunos metales alcalinos, puede no ser adecuado para detectar aluminio a menores niveles, como aquellos encontrados en polímeros de poliéster. Como se usa en el presente documento, la concentración de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino se informa como partes por millón de átomos de metal basadas en el peso de los polímeros de poliéster.

El aluminio y metales alcalinos o alcalinotérreos pueden añadirse como una disolución, dispersión fina, una pasta, una suspensión, o puros. Se añaden preferentemente como un líquido, un fundido o un sólido fluido que puede dosificarse. Lo más preferentemente, se añaden como un líquido, y en particular como una disolución líquida o dispersión.

5 Para evitar las posibles reacciones secundarias no deseables entre el catalizador de aluminio y el agua generada en la zona de esterificación que puede inhibir o desactivar el catalizador de aluminio y así ralentizar la velocidad de policondensación, se desea añadir los compuestos de aluminio después de la sustancial completitud de la reacción de esterificación o al principio de o durante la policondensación. En otra realización, al menos el 75 %, o al menos el 85 %, o al menos el 95 % de la reacción de esterificación (en términos de conversión) se realiza en ausencia de compuestos de aluminio añadidos. Se desea añadir el compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo en o próximo al mismo punto de adición. Lo más deseable es premezclar y calentar el compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo, como en un tanque de mezcla de catalizador, antes de la adición a la línea de fabricación de la fase fundida para polímeros de poliéster.

15 Otros metales catalizadores pueden estar presentes, si se desea. Por ejemplo, pueden usarse catalizadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti y/o Ge conjuntamente con aluminio y metales alcalinotérreos o catalizadores alcalinos. Pueden usarse catalizadores de titanio, particularmente si la fabricación de la fase fundida implica reacciones de intercambio de éster, o las reacciones pueden llevarse a cabo en ausencia sustancial de titanio. Catalizadores de titanio adecuados incluyen aquellos compuestos añadidos en cantidades que aumentan la v.it. de los polímeros de poliéster fundidos al menos 0,3 dl/g, si no se desactivan, bajo las condiciones de operación usadas para preparar el polímero de poliéster.

25 En un aspecto, la cantidad de antimonio puede limitarse, o el antimonio puede estar ausente de la mezcla de reacción. Así, la cantidad de antimonio presente puede ser, por ejemplo, 0 ppm, es decir, las reacciones pueden llevarse a cabo en ausencia de antimonio. Alternativamente, la cantidad de antimonio presente puede ser no superior a 10 ppm, o no superior a 20 ppm, o no superior a 40 ppm, o no superior a 60 ppm, en cada caso basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno. Sin desear quedar ligado por teoría alguna, los presentes inventores creen que la presencia de antimonio puede catalizar la reticulación interna de los grupos reactivos de modificadores del impacto y puede interferir con el rendimiento del impacto a baja temperatura de las mezclas de polímeros inventivas, y que los poliésteres preparados usando los sistemas de catalizadores descritos en el presente documento pueden tener rendimiento del impacto a baja temperatura sustancialmente mejorado cuando se comparan con poliésteres o mezclas que contienen cantidades sustanciales de antimonio.

35 Normalmente, el catalizador de titanio añadido durante el intercambio de éster se desactivará antes de policondensar la mezcla de oligómeros resultante ya que, dejada sin tratar antes de la policondensación, el catalizador de titanio puede decolorar el polímero debido a su alta actividad, que incluye reacciones secundarias. Sin embargo, si se desea, pequeñas cantidades de catalizadores de titanio activos pueden estar presentes con el sistema de catalizador de la invención. La cantidad de catalizador de titanio, si se usa, generalmente oscila de 2 ppm a 15 ppm, basadas en el peso de los polímeros de poliéster.

45 Preferentemente, los polímeros de poliéster de las mezclas de polímeros inventivas se preparan sin la adición de titanio, cobalto o antimonio a la reacción en fase fundida, o incluso sin la adición de ningún metal catalíticamente activo o compuestos metálicos a la reacción en fase fundida distinta del sistema de aluminio/metal alcalino o alcalinotérreo o alcalino (por ejemplo, para fines de medición los compuestos son catalíticamente activos si aumentan la velocidad de reacción o aumentan la v.it. al menos 0,1 dl/g desde un punto de partida de 0,2 a 0,4 dl/g después de 1 hora a 280 °C y 0,8 mm de Hg con agitación). Debe reconocerse, sin embargo, que uno o más de los metales tales como cobalto o manganeso estarán lo más probablemente presentes a bajos niveles en el fundido debido a que vienen como impurezas con la composición de ácido tereftálico preparada a partir de un procedimiento de oxidación catalizado por metal de oxidación en fase líquida.

55 Los polímeros de poliéster adecuados para su uso en las mezclas inventivas también pueden contener un desactivador de catalizador. Por un desactivador de catalizador los presentes inventores indican un compuesto eficaz para desactivar o inhibir al menos parcialmente la actividad del sistema de catalizador. Un compuesto es eficaz para desactivar al menos parcialmente el sistema de catalizador cuando por su adición a un nivel dado, y únicamente para probar la eficacia de un compuesto a un nivel dado, cuando cualquiera o ambos a) la velocidad de reformulación de sólidos bajo condiciones de operación reales se reduce con respecto al mismo polímero sin el desactivador ("caso no aditivo") y/o b) si se añade antes, la velocidad de policondensación en fase fundida bajo condiciones de operación reales se reduce a un objetivo de v.it. constante, es decir, dura más tiempo alcanzar el objetivo de v.it., o la v.it. del polímero se reduce a tiempo constante con respecto al caso no aditivo.

65 El desactivador de catalizador se añade normalmente tarde durante el procedimiento de fabricación del fundido de polímeros de poliéster con el fin de limitar la actividad del sistema de catalizador durante las posteriores etapas de procesamiento del fundido, en que el sistema de catalizador puede catalizar de otro modo la reticulación interna de

los grupos reactivos de modificadores del impacto. El desactivador de catalizador puede también ayudar a estabilizar térmicamente el fundido de polímeros de poliéster próximo al final de la policondensación de fase fundida y durante la refusión que se produce, por ejemplo, durante la mezcla del fundido y procesamiento de las mezclas de polímeros inventivas en artículos, sin que se produjeran más reacciones para escindir las cadenas de polímero en el fundido altamente viscoso. El desactivador de catalizador no se añade junto con la adición de compuestos de aluminio o compuestos de metal alcalino o compuestos de metal alcalinotérreo o compuestos alcalinos, ni se añade al comienzo de la policondensación debido a que inhibiría la actividad catalítica de los catalizadores de metal y, por tanto, la velocidad de policondensación. Debe observarse, sin embargo, que no todos los tipos o formas de compuestos de fósforo son desactivadores, y si no son, pueden añadirse, si se desea, junto con el catalizador o al comienzo de la policondensación.

Compuestos de desactivación adecuados son preferentemente compuestos que contienen fósforo, por ejemplo, triésteres de fosfato, compuestos de fósforo ácido o sus derivados de éster, y sales de amina de compuestos que contienen fósforo ácido. Los compuestos de fósforo ácido tienen al menos un grupo oxiácido, es decir, al menos un átomo de fósforo doblemente unido al oxígeno e individualmente unido a al menos un grupo hidroxilo u OH. El número de grupos ácidos aumenta a medida que aumenta el número de grupos hidroxilo, unidos al átomo de fósforo que está doblemente unido al oxígeno. Ejemplos específicos de compuestos de fósforo incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, ácidos alquilfosfónicos, derivados de ácido fosfónico, y cada una de sus sales de ácido y ésteres de ácido y derivados, que incluyen ésteres de fosfato ácido tales como mono- y di- ésteres de fosfato y ésteres de fosfato no ácido (por ejemplo, tri-ésteres de fosfato) tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), tri-ésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, metilfosfonato de dimetilo, metilendifosfonato de tetraisopropilo, mono-, di- y tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o 2-etilhexanol, o mezclas de cada uno. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritritol, compuestos de mono- y di-hidrogenofosfato, compuestos de fosfito, ciertos compuestos de fósforo inorgánico que son preferentemente solubles en el fundido del polímero, poli(etileno)hidrogenofosfato y fosfatos de sililo. La turbidez en las disoluciones de partículas o en partes moldeadas es una indicación de la falta de solubilidad o solubilidad limitada de un aditivo en el fundido del polímero. Es más probable que los aditivos solubles desactiven/estabilicen el sistema de catalizador.

Otros compuestos de fósforo que puede añadirse incluyen las sales de amina de compuestos de fósforo ácido. Las aminas pueden ser cíclicas o acíclicas, pueden ser monoméricas, oligoméricas o poliméricas, y deben seleccionarse de manera que se minimice la turbidez y/o maximice la solubilidad cuando éstas son problemas. Los constituyentes orgánicos de la amina puede ser en principio cualquier grupo orgánico. Amoniacos y compuestos relacionados como hidróxido de amonio son adecuados.

Grupos orgánicos adecuados sobre la amina incluyen alquilo lineal y ramificado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, heteroarilo, etc. Cada uno de estos tipos de grupos orgánicos puede estar sustituido o sin sustituir (por ejemplo, con hidroxilo, carboxilo, alcoxi, halógeno y grupos similares). Los grupos orgánicos también pueden contener enlaces carbonato, ceto, éter y tioéter, además de amida, éster, sulfóxido, sulfona, epoxi y similares. Esta lista es ilustrativa y no limitante.

Aminas preferidas son aminas cíclicas que tienen un anillo de 5 a 7 miembros, preferentemente un anillo de seis miembros. Estos anillos pueden constituir una única especie "monomérica", o pueden ser parte de un oligómero o polímero mayor.

Aminas cíclicas preferidas son aminas impedidas que tienen grupos orgánicos sustituidos en posiciones de anillo adyacentes al nitrógeno del anillo. El propio nitrógeno del anillo también puede estar sustituido (por ejemplo, con alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y otros grupos). Las aminas impedidas también pueden comprender una porción de un resto oligomérico o resto polimérico.

Otro tipo de aminas adecuadas son aminoácidos. Los aminoácidos con punto de descomposición en o por encima de las temperaturas de polimerización son especialmente preferidos. Puede usarse el enantiómero L, el enantiómero D o cualquier mezcla de los mismos, que incluye mezclas racémicas. El grupo amina y el grupo ácido carboxílico no tienen que unirse al mismo carbono. Los aminoácidos pueden ser alfa, beta o gamma. Pueden usarse aminoácidos sustituidos. Los aminoácidos con alguna solubilidad en agua son especialmente preferidos ya que esto permite que la síntesis de la sal se haga en agua, es decir, sin COV (compuestos orgánicos volátiles).

La cantidad de compuesto de fósforo u otro desactivador de catalizador usado en este procedimiento es eficaz para reducir, por ejemplo, la cantidad de reticulación interna de los grupos reactivos del modificador del impacto tras la refusión del polímero producida en la fase fundida desactivando parcialmente o completamente la actividad catalítica de la combinación de los (i) átomos de aluminio y (ii) los átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos. Cantidades típicas de átomos de fósforo serán al menos 15 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm, o al menos 150 ppm, o al menos 200 ppm.

- 5 Debe considerarse la cantidad acumulada de aluminio, metales alcalinos o alcalinotérreos, y cualquier otro metal de catalizador presente en el fundido. La relación de los moles de fósforo con respecto a los moles totales de aluminio y metal alcalinotérreo y/o metal alcalino (RM de P:M en la que M es considera que es la suma de los moles de aluminio, los moles de metales alcalinotérreos, si están presentes, y los moles de metales alcalinos, si están presentes, y en la que RM representa relación molar) es generalmente al menos 0,1:1, o al menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1, y hasta aproximadamente 5:1, o más preferentemente hasta aproximadamente 3:1, o hasta 2:1, o hasta 1,8:1, o hasta 1,5:1. Deben evitarse grandes cantidades de compuestos de fósforo para minimizar la pérdida en v.it. del polímero tras la adición del compuesto de fósforo al fundido de poliéster. Un intervalo adecuado para RM de P:M es 0,5 a 1,5.
- 10 Los compuestos de metales distintos de aluminio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos también reaccionan con compuestos de fósforo. Si, además de compuestos de aluminio, metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos están presentes otros compuestos de metal que reaccionan con compuestos de fósforo, entonces la cantidad de compuesto de fósforo añadida tarde es deseablemente superior a la requerida para lograr la RM de P:M objetivo para garantizar que los compuestos de fósforo reaccionan o se combinan con todos los metales reactivos presentes.
- 15 Los polímeros de poliéster útiles para las mezclas de polímeros inventivas contienen átomos de aluminio dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 100 ppm, o 7 a 60 ppm, o 10 ppm a 30 ppm, basadas en el peso del polímero de poliéster, y la relación molar de todos los átomos de metales alcalinotérreos y metales alcalinos con respecto a los moles de átomos de aluminio puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 6:1, o 1:1 a 5:1, o 2:1 a 4:1, y la relación de P:M oscila de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 3:1, o 0,3:1 a 2:1, o 0,5:1 a 1,5:1.
- 20 Si se desea, una cantidad parcial de compuesto de fósforo puede añadirse pronto en el procedimiento de fabricación en fase fundida, tal como al inicio de la policondensación, y una cantidad final se añade tarde en el transcurso de la policondensación o a partir de aquí pero antes de la solidificación como se explica adicionalmente más adelante. Para maximizar las velocidades de policondensación y/o producción, la mayoría, o la masa, o el conjunto del compuesto de fósforo se añade tarde al procedimiento de fabricación en fase fundida.
- 25 Los polímeros de poliéster pueden prepararse en una reacción en fase fundida que comprende formar un fundido de polímero de poliéster en presencia de un compuesto de aluminio y un compuesto de metal alcalino o un metal alcalinotérreo o compuesto alcalino. Al menos una porción de la reacción de policondensación avanza en presencia de la combinación de un compuesto de aluminio, y un compuesto de metal alcalino, compuesto de metal alcalinotérreo o compuesto alcalino. Las diversas formas en las que el compuesto de aluminio, el compuesto de metal alcalino, el compuesto de metal alcalinotérreo o el compuesto alcalino pueden añadirse, su orden de adición y sus puntos de adición, se describen en la solicitud de patente de EE.UU. nº 11/495.431.
- 30 Los reactantes precursores de poliéster pueden alimentarse a un recipiente de reacción de esterificación en el que se realiza la primera etapa del procedimiento en fase fundida. El procedimiento de esterificación avanza por esterificación directa o por reacciones de intercambio de éster, también conocidas como transesterificación. En la segunda etapa del procedimiento en fase fundida, la mezcla de oligómeros formada durante la esterificación se policondensa para formar un fundido de poliéster. El peso molecular del fundido continúa aumentando en el procedimiento en fase fundida hasta la v.it. deseada.
- 35 Para ilustrar adicionalmente, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados que forman ésteres de los mismos, y uno o más dioles, tales como etilenglicol, se alimentan continuamente a un reactor de esterificación operado a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C y a una presión super-atmosférica de entre aproximadamente 1 psig hasta aproximadamente 70 psig. El tiempo de residencia de los reactantes normalmente oscila de aproximadamente una a aproximadamente cinco horas.
- 40 Normalmente, el (los) ácido(s) dicarboxílico(s) se esterifica(n) directamente con diol(es) a elevada presión y a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 285 °C. La reacción de esterificación continúa hasta que se logra una conversión de grupos ácido o éster de al menos el 70 %, pero más normalmente hasta que se logra una conversión de grupos ácido o éster de al menos el 85 % para preparar la mixtura oligomérica deseada.
- 45 La mixtura oligomérica resultante formada en la zona de esterificación (que incluye esterificación directa y los procedimientos de intercambio de ésteres) incluye monómero de bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG y cantidades traza de subproducto de condensación no totalmente eliminado en la zona de esterificación, junto con otras impurezas traza de los materiales de partida y/o posiblemente formadas por reacciones laterales catalizadas, y otros compuestos opcionalmente añadidos tales como colorantes y estabilizadores. Las cantidades relativas de BHET y especies oligoméricas variarán dependiendo de si el procedimiento es o no un procedimiento de esterificación directa en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas es significativa e incluso está presente como las especies importantes, o un procedimiento de intercambio de éster en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina con respecto a la especie oligomérica. El agua se elimina a medida que la reacción de esterificación avanza con el fin de conducir el equilibrio hacia los productos deseados. Se elimina metanol a medida que la reacción de intercambio de éster de un éster dimetilíco de un ácido dicarboxílico
- 50
- 55
- 60
- 65

avanza con el fin de conducir el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación normalmente produce las especies de monómero y oligómero, si las hay, continuamente en una serie de uno o más reactores. Alternativamente, las especies de monómero y oligómero en la mezcla oligomérica podrían producirse en uno o más reactores discontinuos. En esta etapa, la v.it. normalmente no es medible o es inferior a 0,1 dl/g. El grado de polimerización promedio de la mezcla oligomérica fundida es normalmente inferior a 15, y frecuentemente inferior a 7,0.

La reacción para preparar la mezcla oligomérica está de otro modo preferentemente sin catalizar en el procedimiento de esterificación directa y adicionalmente catalizada en los procedimientos de intercambio de éster. Catalizadores de intercambio de éster típicos que pueden usarse en una reacción de intercambio de éster incluyen compuestos de titanio y compuestos de estaño, compuestos de cinc y compuestos de manganeso, cada uno usado individualmente o en combinación entre sí. Los compuestos de metales alcalinos, tales como aquellos de litio o sodio, o compuestos alcalinotérreos, tales como aquellos de magnesio o calcio, también pueden usarse como catalizadores de intercambio de éster. Son adecuados cualquier otro material catalizador muy conocido para aquellos expertos en la materia.

Los catalizadores basados en titanio presentes durante la reacción de policondensación pueden afectar negativamente b^* haciendo el fundido más amarillo. Aunque es posible desactivar el catalizador basado en titanio con un estabilizador después de completarse la reacción de intercambio de éster y antes de comenzar la policondensación, se desea eliminar las posibilidades de la influencia negativa del catalizador basado en titanio sobre el color b^* del fundido realizando la esterificación directa o las reacciones de intercambio de éster en ausencia de cualquier compuesto que contenga titanio añadido. Así, en un aspecto, la esterificación directa o las reacciones de intercambio de éster se llevan a cabo en ausencia de titanio, o el titanio está presente en una cantidad, por ejemplo, no superior a 1 ppm, o no superior a 3 ppm, o no superior a 5 ppm, o no superior a aproximadamente 10 ppm, en cada caso con respecto al peso del fundido. Catalizadores de intercambio de éster alternativos adecuados incluyen compuestos de cinc, compuestos de manganeso, o mezclas de los mismos.

Una vez la mezcla oligomérica se prepara a la conversión en porcentaje deseada de los grupos ácido o éster, se transporta de la zona de esterificación o reactores a la zona de policondensación. El comienzo de la reacción de policondensación está generalmente marcado por tanto una mayor temperatura de operación real que la temperatura de operación en la zona de esterificación, como una marcada reducción en la presión (normalmente inferior a atmosférica) en comparación con la zona de esterificación, o ambos. Las reacciones de policondensación típicas se producen a temperaturas que oscilan de aproximadamente 260 °C a 300 °C, y a presión inferior a atmosférica de aproximadamente 350 mm de Hg a 0,2 mm de Hg. El tiempo de residencia de los reactantes normalmente oscila de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas. En la reacción de policondensación, una cantidad significativa de glicol se desprende por la condensación de las especies de éster oligoméricas y durante el transcurso de la formación de peso molecular.

En algunos procedimientos, las reacciones de policondensación se inician y continúan en la fase fundida en una zona de prepolimerización y acaban en la fase fundida en una zona de acabado, después de que el fundido haya solidificado para formar el producto en fase fundida de polímero de poliéster, generalmente en forma de pastillas, pellas o cualquier otra forma. Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción distintos que operan a diferentes condiciones, o las zonas pueden combinarse en un recipiente de reacción usando una o más sub-etapas que operan a diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores operados continuamente, uno o más reactores discontinuos, o incluso una o más etapas de reacción o sub-etapas realizadas en un único recipiente de reactor. El tiempo de residencia del fundido en la zona de acabado con respecto al tiempo de residencia del fundido en la zona de prepolimerización no está limitado. Por ejemplo, en algunos diseños de reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en términos del tiempo de reacción, mientras que la zona de acabado representa la segunda mitad de policondensación. Otros diseños de reactor pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de acabado con respecto a la zona de prepolimerización a aproximadamente una relación 1,5:1 o superior. Una distinción común entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado en muchos diseños es que la última zona frecuentemente opera a una mayor temperatura y/o menor presión que las condiciones de operación en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y de acabado comprende una o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se secuencian en una serie como parte de un procedimiento continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

La temperatura aplicada al fundido del polímero o del fundido del polímero en al menos una porción de la zona de policondensación es superior a 280 °C y hasta aproximadamente 290 °C. Las temperaturas en la zona de acabado pueden ser, a diferencia de la práctica convencional, inferiores a 280 °C con el fin de evitar el rápido aumento en la velocidad de formación del precursor AA. La presión en la zona de acabado puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,2 a 20 mm de Hg, o 0,2 a 10 mm de Hg, o 0,2 a 2 mm de Hg.

Los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos pueden, si se desea, añadirse a la zona de esterificación antes, durante o después de completarse la esterificación, o entre la zona de esterificación y la zona de

policondensación, o en un punto cuando empieza la policondensación. En un aspecto, los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos se añaden antes del 50 % de conversión de la mezcla de reacción de esterificación. Por ejemplo, el metal alcalinotérreo o álcali pueden añadirse entre la zona de esterificación y comienzo de o durante la policondensación o en el comienzo o durante la prepolimerización. Como el metal alcalino o metal alcalinotérreo o álcali opera como parte del sistema de catalizador de policondensación, se desea añadir el compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo o alcalino al fundido de poliéster pronto en la reacción de policondensación para proporcionar el beneficio de tiempo de reacción más corto o una mayor formación de peso molecular.

En el procedimiento de polimerización, el fundido de poliéster se forma policondensando la mezcla de oligómeros en presencia de un compuesto de aluminio. Un compuesto de aluminio puede añadirse tarde a la zona de esterificación, a la mezcla de oligómeros que sale de la zona de esterificación, o al inicio de la policondensación, o al fundido de poliéster durante la policondensación, y preferentemente como se observa anteriormente después de al menos aproximadamente el 75 % de conversión en la zona de esterificación. Sin embargo, como el aluminio opera como parte del sistema de catalizador de policondensación, se desea añadir el aluminio al fundido de poliéster pronto en la reacción de policondensación para proporcionar el beneficio de tiempo de reacción más corto o una mayor formación de peso molecular. Un compuesto de aluminio se añade preferentemente cuando el porcentaje de conversión de grupos terminales ácidos es al menos el 75 %, más preferentemente cuando el % de conversión de grupos terminales ácidos es al menos el 85 % y lo más preferentemente cuando el % de conversión de grupos terminales ácidos de la esterificación es al menos el 93 %.

Un compuesto de aluminio puede añadirse a la mezcla de oligómeros tras o después de completarse la esterificación o a un fundido de poliéster a más tardar cuando la v.it. del fundido alcance aproximadamente 0,3 dl/g, o a más tardar cuando la v.it. del fundido alcance 0,2 dl/g, y más preferentemente a la mezcla de oligómeros que sale de la zona de esterificación o antes de comenzar o al inicio de la policondensación.

Cuando el compuesto de fósforo se añade a un procedimiento de polimerización en fase fundida, el estabilizador de catalizador se añade al fundido de poliéster tarde durante el transcurso de la policondensación y antes de la solidificación. El desactivador se añade al fundido de poliéster tarde en el transcurso de la reacción de policondensación cuando una o más de las siguientes condiciones se cumplen o a partir de aquí y antes de la solidificación del fundido de poliéster:

a) el fundido de poliéster alcanza una v.it. de al menos 0,50 dl/g o

b) se libera el vacío aplicado al fundido de poliéster, si se ha aplicado, al menos parcialmente, o

c) si el fundido de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, añadir el compuesto de fósforo dentro de un reactor final para preparar el polímero de poliéster, próximo a su punto de descarga, o entre el reactor final y antes de una cortadora para cortar el fundido de poliéster, o

d) si el fundido de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, después de al menos el 85 % del tiempo para policondensar el fundido de poliéster; o

e) la v.it. del fundido de poliéster está dentro de +/- 0,15 dl/g de la v.it. obtenida tras la solidificación; o

f) en un punto en el plazo de 30 minutos o menos, o 20 minutos o menos, desde la solidificación del fundido de poliéster.

El desactivador puede añadirse al fundido de poliéster después de que el fundido de poliéster obtenga una v.it. de al menos 0,50 dl/g, o al menos 0,55 dl/g, o al menos 0,60 dl/g, o al menos 0,65 dl/g, o al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,78 dl/g, y lo más preferentemente, independientemente de cuándo se añada el desactivador, el polímero resultante que sale de la fabricación en fase fundida tiene una v.it. de al menos 0,68 dl/g o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,76 dl/g.

El desactivador puede añadirse al fundido de poliéster cuando la v.it. del fundido de poliéster esté dentro de 0,15 dl/g, o dentro de 0,10 dl/g, o dentro de 0,05 dl/g, o dentro de 0,030 dl/g, o dentro de 0,02 de la v.it. obtenida tras la solidificación. Por ejemplo, el fundido de poliéster podría tener una v.it. que es 0,10 dl/g por debajo de la v.it. obtenida tras la solidificación, o podría tener una v.it. que es 0,10 dl/g por encima de la v.it. obtenida tras la solidificación.

El desactivador puede añadirse al fundido de poliéster en un punto en el plazo de 30 minutos o menos, en el plazo de 20 minutos o menos, o en el plazo de 10 minutos o menos, o 5 minutos o menos, o 3 minutos o menos, desde la solidificación del fundido de poliéster. La solidificación del fundido de poliéster normalmente se produce cuando el fundido es forzado a través de una placa de matriz en un baño de agua y se corta en pellas, o en un procedimiento de fundido al molde cuando el fundido se moldea por inyección en un artículo moldeado. En el sentido más amplio, la solidificación se produce cuando la temperatura del fundido del polímero se enfría por debajo de la temperatura de

fusión cristalina del polímero.

5 El tiempo de reacción del fundido de una v.it. de 0,40 dl/g a través de y hasta una v.it. en el intervalo de al menos 0,68 dl/g a aproximadamente 0,94 dl/g es preferentemente 240 minutos o menos, 210 minutos o menos, 180 minutos o menos, 150 minutos o menos, o 120 minutos o menos, o 90 minutos o menos, o 50 minutos o menos. Durante los tiempos establecidos, el vacío aplicado está preferentemente entre 0,5 y 1,0 mm de Hg, la temperatura está preferentemente entre 275 °C y 295 °C. La v.it. objetivo está preferentemente entre 0,82 y 0,92 dl/g antes de la desactivación/estabilización.

10 Una vez se forma el peso molecular del polímero al grado deseado, se descarga del reactor de policondensación final, en este caso un acabador, para ser peletizado. Puede utilizarse una bomba de engranajes para facilitar la canalización de una cantidad de polímero en masa a través de un conducto para salir del recipiente acabador. Antes de cortar el polímero fundido, y en otro aspecto, antes de que salga del reactor final en fase fundida, puede desearse combinar el polímero en masa en fase fundida con una segunda corriente que es un líquido (que incluye una
15 corriente fundida, dispersiones, emulsiones, líquidos homogéneos y suspensiones heterogéneas). La segunda corriente puede introducirse en el procedimiento en fase fundida en cualquier etapa antes de la solidificación, pero preferentemente entre la cortadora y la entrada en el reactor de polímero en masa final (tal como un acabador). La segunda corriente puede introducirse después de la última mitad del tiempo de residencia dentro del reactor final y antes de la cortadora.

20 El modo en el que la segunda corriente de líquido se introduce y la fuente de la segunda corriente de líquido no están limitados. Por ejemplo, puede desearse tratar y adicionalmente procesar una porción de una corriente. Una vez tratada, la porción tratada de un corriente de deslizamiento puede circularse de nuevo al taque acabador. En otro ejemplo, puede desearse introducir una corriente de estela (segunda corriente líquida) en el acabador a través
25 de una prensa extrusora o un medio de bombeo de una fuente independiente de o distinta del polímero en masa producido en el procedimiento en fase fundida.

30 El desactivador de catalizador puede añadirse a una corriente de estela tomada de la corriente que sale del reactor de policondensación final y recircularse de nuevo al reactor final o en un punto antes de que la corriente de estela se tome de la corriente en fase fundida que sale del reactor final. Además, otros compuestos tales como colorantes, aditivos de recalentamiento u otros aditivos pueden añadirse a una corriente de deslizamiento que depende de la aptitud para los requisitos de uso del polímero en su aplicación definitiva. Uno cualquiera o una mezcla de estos aditivos pueden estar contenido en la segunda corriente de líquido.

35 Los polímeros cristalizados que son catalizados por sistemas de aluminio/metal alcalinotérreo o de metal alcalino tienden a ser más brillantes o tener mayores valores de color L* con respecto a polímeros cristalizados catalizados por sistemas de antimonio bajo las mismas condiciones de polimerización. Además, la adición tardía de un compuesto de fósforo a los fundidos de poliéster catalizados por sistemas de aluminio/metal alcalinotérreo o de metal alcalino produce polímeros que cuando cristalizan tienen incluso mayores valores de color L* o mayor brillo
40 con respecto al caso sin fósforo, que puede tener v.it. algo mayor. Por ejemplo, los polímeros cristalizados de poliéster obtenidos mediante el procedimiento de la invención tienen un L* de al menos 55, o al menos 60, o al menos 65, o al menos 70.

45 Una vez se obtiene la v.it. deseada, el polímero fundido de poliéster en los reactores en fase puede descargarse como un producto en fase fundida y solidificarse.

50 El producto en fase fundida se procesa a una forma deseada, tal como partículas amorfas; sin embargo, se prefieren pellas cristalizadas. La forma de las partículas del polímero de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas de forma regular o irregular sin limitación en sus dimensiones, que incluyen estrellas, esferas, esferoides, globoides, pellas cilíndricamente formadas, pellas convencionales, pastillas, y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una hoja, película, preformas, hebras o fibras.

55 El procedimiento de solidificación del polímero de poliéster del procedimiento en fase fundida no está limitado. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido del procedimiento en fase fundida puede dirigirse a través de una matriz, o simplemente cortarse, o tanto dirigirse a través de una matriz seguido de cortar el polímero fundido. Puede usarse una bomba de engranajes como fuerza motriz para conducir el polímero de poliéster fundido a través de la matriz. En lugar de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse a una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo y extruirse a través de la matriz, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o más en la boquilla extrusora. Una vez a través de la matriz, el polímero de poliéster puede sacarse en
60 hebras, ponerse en contacto con un fluido frío y cortarse en pellas, o el polímero puede peletizarse en el cabezal de la matriz, opcionalmente bajo agua. El fundido de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para eliminar partículas por encima de un tamaño designado antes de cortarse. Puede usarse cualquier procedimiento y aparato de peletización en caliente o de corte en dados convencional que incluye, pero no se limita a, cortar en dados, peletizar en hebras y peletizar en hebras (transferencia forzada), pastilladoras, peletizadoras de anillo de agua, peletizadoras de cara caliente, peletizadoras bajo agua y peletizadoras centrífugas.
65

El polímero de poliéster es uno que es cristalizable. El procedimiento y aparato usado para cristalizar el polímero de poliéster no está limitado, e incluye cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización puede producirse en un recipiente mecánicamente agitado; un lecho fluidizado; un lecho agitado por movimiento de fluido; un recipiente o tubería sin agitar; cristalizarse en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferentemente a 140 °C a 190 °C; o cualquier otro medio conocido en la técnica. Por tanto, el polímero puede cristalizar por tensión. El polímero también puede alimentarse a un cristizador a una temperatura de polímero por debajo de su T_g (del vidrio), o puede alimentarse a un cristizador a una temperatura de polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, el polímero fundido del reactor de polimerización en fase fundida puede alimentarse mediante una placa de matriz y cortarse bajo agua y luego alimentarse inmediatamente a un cristizador térmico sin enfriar la temperatura de la masa de la pella de polímero por debajo de su T_g . Alternativamente, el polímero fundido puede cortarse, dejar que se enfríe por debajo de su T_g y luego alimentarse a un aparato de cristalización térmica bajo agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O el polímero fundido puede cortarse de cualquier manera convencional, dejar que se enfríe por debajo de su T_g , opcionalmente guardarse, y luego cristalizarse.

También pueden añadirse otros componentes a las mezclas de polímeros de la presente invención para potenciar las propiedades de rendimiento de los polímeros de poliéster. Por ejemplo, pueden incluirse adyuvantes de cristalización, modificadores del impacto, lubricantes superficiales, agentes de desmoldeo, antioxidantes, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes de nucleación, compuestos reductores de acetaldehído, otros adyuvantes de potenciación de la velocidad de recalentamiento y cargas y similares. El polímero también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritrol, y otros poliácidos o dioles formadores de poliéster generalmente conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son muy conocidos en la técnica y no requieren una amplia discusión. Cualquiera de estos compuestos puede usarse en la presente composición.

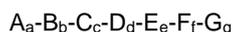
Ejemplos de aditivos de recalentamiento (un aditivo de recalentamiento se considera un compuesto añadido al fundido a diferencia de formar un aditivo de recalentamiento *in situ*) incluyen carbono activo, negro de carbón, antimonio metálico, estaño, nitruro de titanio, titanio, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro y similares, además de colorantes que absorben en el infrarrojo cercano que incluyen, pero no se limitan a, los desvelados en la patente de EE.UU. 6.197.851.

Pueden añadirse partículas de nitruro de titanio como aditivo de recalentamiento en cualquier punto durante la polimerización de los polímeros de poliéster, o después, que incluye a la zona de esterificación, a la zona de policondensación comprendida de la zona de prepolímero y la zona de acabado, a o antes de la zona de peletización, y en cualquier punto entre o entre estas zonas. Las partículas de nitruro de titanio también pueden añadirse a pellas en estado sólido a medida que están saliendo del reactor en estado sólido. Además, las partículas de nitruro de titanio pueden añadirse a los polímeros de poliéster en combinación con otras alimentaciones a una prensa extrusora usada para fabricar los polímeros de poliéster en película, o puede alimentarse por separado a la prensa extrusora. Para aclaración, las partículas pueden añadirse en la fase fundida o a la extrusora sin solidificar y aislar el polímero de poliéster en pellas. Las partículas también pueden añadirse en cualquier punto en un procedimiento posterior para preparar las mezclas de polímeros. En cada caso, en un punto de adición, las partículas pueden añadirse como un polvo puro, o en un líquido, o un concentrado de polímero, y pueden añadirse a PET virgen o reciclado, o añadirse como concentrado de polímero usando PET virgen o reciclado como soporte de polímeros de poliéster.

Las partículas de nitruro de titanio pueden tener un tamaño de partícula promedio, por ejemplo, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1.000 nm, o de 1 nm a 300 nm, o de 1 nm a 100 nm, o de 5 nm a 30 nm, y pueden estar presentes en las mezclas de polímeros de la invención en cantidades, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 1.000 ppm, o de 1 ppm a 200, o de 1 ppm a 50 ppm.

Las mezclas de polímeros de la presente invención también comprenden un modificador del impacto que comprende uno o más homopolímeros, copolímeros o polímeros basados en poliolefina de mayor orden (por ejemplo, terpolímeros) que comprenden además al menos aproximadamente el 30 por ciento en moles de residuos de etileno, residuos de propileno o una mezcla de los mismos. Opcionalmente, hasta el 90 % en peso de este modificador del impacto puede consistir en partículas de caucho preformadas junto con el uno o más homopolímeros, copolímeros o polímeros basados en poliolefina de mayor orden (más adelante algunas veces denominados "polímeros de poliolefina"). El modificador del impacto puede formarse a partir de un único polímero de poliolefina y/o mezclas de uno o más polímeros de poliolefina.

Tanto los polímeros de poliolefina de cadena ramificada como lineal pueden ser útiles como modificadores del impacto en las mezclas de polímeros inventivas y pueden representarse por la fórmula



en la que

A representa residuos derivados de etileno, propileno o una mezcla de etileno y propileno;

5 B representa monóxido de carbono;

C representa residuos derivados de un monómero insaturado seleccionado de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y derivados de los mismos seleccionados de monoésteres de alcoholes que tienen 1 a 30 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos y sales metálicas de monocarboxílicos, dicarboxílicos y monoésteres de ácidos dicarboxílicos que tienen del 0 al 100 por ciento de grupos ácido carboxílico ionizados por neutralización con iones metálicos y ácidos dicarboxílicos y monoésteres de ácidos dicarboxílicos neutralizados por oligómeros de caprolactama terminados con amina que tienen un grado de polimerización de 6 a 24;

15 D representa residuos derivados de un epóxido etilénicamente insaturado que contiene 4 a 11 átomos de carbono;

E representa residuos derivados de un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de ésteres de acrilato que tienen 4 a 22 átomos de carbono, ésteres de vinilo de ácidos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, viniléteres que tienen 3 a 20 átomos de carbono, haluros de vinilo y vinilideno, y nitrilos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono;

20 F representa residuos derivados de un monómero etilénicamente insaturado que tiene cadenas de hidrocarburos laterales de 2 a 12 átomos de carbono que pueden estar injertadas con monómeros que tienen al menos un grupo reactivo del tipo definido en C y D, y grupos aromáticos laterales que pueden tener 1 a 6 grupos sustituyentes que tienen un total de 14 átomos de carbono;

25 G representa residuos derivados de un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de la clase que consiste en compuestos ramificados, de cadena lineal y cíclicos que tienen de 4 a 14 átomos de carbono y al menos un enlace carbono-carbono insaturado no conjugado adicional que puede estar injertado con un monómero que tiene al menos un grupo reactivo del tipo definido en C y D;

30 y a = 30 al 100 por ciento en moles, b = 0 al 30 por ciento en moles, c = 0 al 50 por ciento en moles, d = 0 al 50 por ciento en moles, e = 0 al 0 al 50 por ciento en moles, f = 0 al 30 por ciento en moles, y g = 0 al 30 por ciento en moles; en los que los residuos A, B, C, D, E, F y G pueden estar presentes en cualquier orden y el componente de modificador del impacto contiene al menos el 30 por ciento en moles de residuos de etileno, residuos de propileno o una mezcla de los mismos.

35 Ejemplos de los ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados representados por C incluyen ácidos acrílicos, metacrílicos y etacrílicos y ésteres de alquilo de los mismos en los que el radical alquilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sales metálicas de los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y el monoéster del ácido dicarboxílico y derivados neutralizados de los mismos incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, éster monoetílico de ácido maleico, sales metálicas de éster monoetílico de ácido maleico, ácido fumárico, ácido fumárico éster monoetílico, ácido itacónico, ácido vinilbenzoico, ácido vinilftálico, sales metálicas de éster monoalquílico de ácido fumárico, ésteres monoalquílicos de ácidos maleico, fumárico, itacónico en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos carboxilo de tales ácidos pueden neutralizarse por oligómeros de caprolactama terminados en amina que tienen un grado de polimerización de 6 a 24. Ejemplos de los vinil éteres, ésteres vinílicos, haluros de vinilo y vinilideno y alquilnitrilos etilénicamente insaturados incluyen vinil alquil éteres en los que el grupo alquilo contiene 1 a 20 átomos de carbono, benzoato de vinilo, naftoato de vinilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y acrilonitrilo. Ejemplos de los epóxidos insaturados que tienen 4 a 11 átomos de carbono incluyen metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, vinil glicidil éter, itaconato de glicidilo, 3,4-epoxi-1-buteno y similares. Ejemplos ilustrativos de monómeros a partir de los cuales pueden obtenerse residuos F son estireno, isobutileno, vinilnaftaleno, vinilpiridina, vinilpirrolidona, mono-, di- y tri-cloroestireno, R'-estireno en la que R' es 1 a 10 átomos de carbono, buteno, octeno, deceno, etc., y similares. Ejemplos ilustrativos de monómeros de los que pueden obtenerse residuos G incluyen butadieno, hexadieno, norbornadieno, isopreno, divinilo, alilestireno y similares.

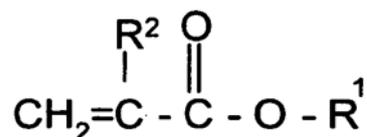
50 El modificador del impacto comprende preferentemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de residuos que contienen epoxi derivados de monómeros seleccionados de metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, 3,4-epoxi-1-buteno, o una mezcla de cualesquiera dos o más de tales monómeros. Estos monómeros que contienen epoxi pueden introducirse en el uno o más polímeros de poliolefina durante la polimerización, o pueden injertarse posteriormente sobre la una o más poliolefinas. Tales modificadores del impacto que contienen epoxi son muy conocidos en la técnica y están disponibles de una pluralidad de fabricantes.

65 El uno o más polímeros de poliolefina pueden modificarse con monómeros que contienen un grupo epoxi funcional

que incluyen, pero no se limitan a, polietileno; polipropileno; polibuteno; copolímeros y terpolímeros basados en etileno que contienen acetato de vinilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo en el que el grupo alquilo podría ser metilo, etilo, butilo o etilhexilo; copolímeros de etileno-propileno (EPR); etileno-propileno-dieno (EPDM); caucho natural; polibutadieno; poliisopreno; acrilonitrilo-butadieno (caucho de nitrilo); estireno-butadieno (SBR); estireno-butadieno-estireno (SBS); estireno-etileno-buteno-estireno (SEBS); acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); metacrilato de metilo-acrilato de butilo (núcleo-envuelta acrílico); metacrilato de metilo-butadieno-estireno (núcleo-envuelta de MBS); o combinaciones de los mismos. De estos materiales se prefieren aquellos basados en polietileno.

Un grupo útil de polímeros de poliolefina que contienen epoxi tienen, por ejemplo, las fórmulas generales respectivas E/Y y E/X/Y en las que:

X representa residuos derivados de



en la que R¹ es alquilo de hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, o un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R² es hidrógeno, metilo o etilo, y X constituye aproximadamente del 10 al 40 por ciento en peso, o 15 al 35 por ciento en peso, o 20 al 35 por ciento en peso, del copolímero E/X/Y;

Y representa residuos derivados de, por ejemplo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alil glicidil éter y 3,4-epoxi-1-buteno que constituyen aproximadamente del 0,5 a aproximadamente el 20 por ciento en peso, o del 2 al 10 por ciento en peso, del copolímero E/Y o E/X/Y; y

E representa residuos de etileno que constituyen el resto de la composición.

El modificador del impacto también puede comprender una combinación o mezcla de uno o más polímeros de poliolefina E/Y, E/X o E/X/Y, y opcionalmente, un polímero de polietileno o polipropileno. Así, cuando los presentes inventores dicen que el modificador del impacto de las mezclas de polímeros inventivas comprenden residuos de uno o más monómeros, no todos del uno o más polímeros de poliolefina necesitan contener tales residuos ni necesitan que el modificador del impacto contenga más de un copolímero de poliolefina, ya que un único copolímero puede contener todos de los residuos descritos. Similarmente, cuando los presentes inventores dicen que el modificador del impacto comprende residuos de monómero, tales residuos de monómero pueden proporcionarse en un único polímero de poliolefina o en múltiples polímeros de poliolefina, polímero de poliolefina que puede o puede no ser los mismos polímeros de poliolefina que aquellos que contienen cualquier otro residuo descrito.

En un aspecto, los polímeros de poliolefina que contienen etileno-metacrilato de glicidilo (GMA) (E/GMA) en una cantidad de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de residuos de GMA son adecuados para modificadores del impacto de la presente invención. En otro aspecto, los polímeros de poliolefina basados en etileno-acrilato de metilo-GMA, etileno-acrilato de etilo-GMA o etileno-acrilato de butilo-GMA que contienen de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de residuos de acrilato de alquilo y de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de residuos de GMA son adecuados para modificadores del impacto de la presente invención. En otro aspecto, la concentración de los modificadores del impacto que contienen epoxi en las mezclas de polímeros de la presente invención puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 30 por ciento en peso o del 3 al 15 por ciento en peso, o del 5 al 12 por ciento en peso, basado en el peso total del componente modificador del impacto. En otro aspecto adicional, la concentración de los modificadores del impacto que contienen epoxi en las mezclas de polímeros de la presente invención puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 35 por ciento en peso o del 20 al 33 por ciento en peso, o del 25 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros. Por ejemplo, mezclas de polímeros que contienen mayores cargas de modificador del impacto pueden ser adecuadas para su uso como concentrados de modificador del impacto como se describe en cualquier parte en el presente documento.

En otro aspecto, hasta aproximadamente el 90 % de uno o más modificadores del impacto pueden consistir en partículas elastoméricas preformadas tales como un caucho de núcleo-envuelta. Este modificador del impacto de núcleo-envuelta puede consistir en:

(A) un polímero de núcleo-vaina que comprende, por ejemplo, de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 95 % en peso de una primera fase elastomérica polimerizada a partir de un sistema de monómeros que comprende, por ejemplo, de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 99,8 % en peso de acrilato de alquilo C₁ a C₆, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de reticulación y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso de monómero de enlace por injerto, siendo dicho monómero de enlace por

injerito un monómero polietilénicamente insaturado que tiene una pluralidad de grupos reactivos polimerizables de adición, todos los cuales polimerizan a sustancialmente la misma velocidad de reacción, y siendo dicho monómero de enlace por injerito un monómero polietilénicamente insaturado que tiene una pluralidad de grupos reactivos polimerizables por adición, al menos uno de los cuales polimeriza a una velocidad sustancialmente diferente de la polimerización de al menos otro de dichos grupos reactivos; y aproximadamente de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 5 por ciento en peso de una fase termoplástica rígida final polimerizada en presencia de dicha fase elastomérica. Esta capa final puede contener especies químicas que reaccionan con el uno o más homopolímeros o copolímeros de PET de la presente invención para mejorar la adhesión al polímero de poliéster; y

5

10 (B) un polímero de núcleo-vaina basado en butadieno formado entre un polímero de butadieno en el que las unidades de butadieno representan al menos el 50 por ciento en moles del polímero total y al menos un monómero de vinilo.

15 Estas partículas preformadas pueden ser de tanto distribución de tamaño unimodal como multimodal. Un ejemplo de un modificador del impacto del tipo núcleo-envuelta útil en la presente invención está disponible de Rohm and Haas bajo el nombre comercial Paraloid EXL-5375. También pueden usarse partículas de caucho preformadas similares o mezclas de diversos tipos de partículas preformadas.

20 El uno o más modificadores del impacto pueden añadirse usando procedimientos muy conocidos en la técnica, tales como extrusión por combinación, tanto alimentados de una corriente separada como previamente combinados con otros aditivos descritos en la presente invención.

25 En un aspecto, un concentrado de modificador del impacto en un homopolímero o copolímero de PET puede prepararse y meterse en una prensa extrusora o máquina de moldeo por inyección a una velocidad deseada para dar la cantidad deseada de modificador del impacto en la mezcla de polímeros de la invención. El concentrado de modificador del impacto contendría así el modificador del impacto en mayor concentración que la deseada en la mezcla de polímeros, que puede estar en forma de un recipiente. Así, el modificador del impacto de las mezclas de polímeros de la invención puede proporcionarse como un concentrado, en el que el modificador del impacto puede estar presente en el concentrado de modificador del impacto en una cantidad, por ejemplo, de al menos aproximadamente el 10,0 % en peso, o al menos el 15,0 % en peso, o al menos el 20 % en peso, o hasta aproximadamente el 30 % en peso, en cada caso basado en el peso total del concentrado de modificador del impacto. El resto del concentrado de modificador del impacto puede comprender, por ejemplo, un polímero de poliéster u otro polímero termoplástico compatible con las mezclas de polímeros inventivas (por ejemplo, el uno o más homopolímeros o copolímeros de PET de la mezcla inventiva).

35 Las mezclas de polímeros de la invención pueden prepararse mediante una variedad de procedimientos. En un aspecto, el homopolímero o copolímero de PET y el uno o más modificadores del impacto pueden secarse por separado en una atmósfera de aire seco o nitrógeno seco, alimentarse a un para producir una mezcla de polímeros fundida y procesarse la mezcla de polímeros fundida en un artículo acabado (por ejemplo, extruirse a través de la matriz de una línea de extrusión de películas u hojas). En otro aspecto, el uno o más modificadores del impacto se alimentan a la zona de procesamiento del fundido de forma que la mezcla de polímeros fundida contenga modificador del impacto en una cantidad, por ejemplo, de hasta el 20 % en peso, o hasta el 25 % en peso, o hasta aproximadamente el 30 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros, y se saque a través de una matriz de varilla y se peletice para su uso como un concentrado de modificador del impacto. El concentrado de modificador del impacto y uno o más homopolímeros o copolímeros de PET pueden entonces secarse e introducirse en una zona de procesamiento del fundido para producir una mezcla de polímeros fundida de la invención con el nivel de modificador del impacto deseado, y procesarse en un artículo acabado. En otro aspecto adicional, el uno o más modificadores del impacto o concentrado de modificador del impacto puede introducirse directamente en los homopolímeros o copolímeros de PET fundidos durante la polimerización, para producir la mezcla de polímeros de la invención.

50 Así, las mezclas de polímeros de la invención pueden prepararse por cualquier procedimiento adecuado que incluye aquellos que todavía van a inventarse, siendo quizás el más simple por extrusión del fundido. En un procedimiento tal, tanto solo como en combinación con una etapa de fabricación, al menos una porción del uno o más homopolímeros o copolímeros de PET puede alimentarse en una prensa extrusora. Por ejemplo, el uno o más modificadores del impacto o concentrado de modificador del impacto puede transportarse por separado a la extrusora e introducirse en la zona de mezcla de la extrusora. El tiempo de residencia puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 minutos a un intervalo de temperatura, por ejemplo, de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 310 °C. En otro aspecto, el uno o más modificadores del impacto o concentrado de modificador del impacto pueden introducirse en la prensa extrusora y la velocidad de introducción ajustarse para proporcionar la cantidad de modificador del impacto necesaria para lograr la dureza deseada en artículos producidos a partir de la mezcla de polímeros inventiva. En otro aspecto adicional, el uno o más modificadores del impacto pueden introducirse en la extrusora a una velocidad para proporcionar la cantidad deseada de modificador del impacto para producir el concentrado de modificador del impacto. El concentrado de modificador del impacto puede introducirse posteriormente en la extrusora con uno o más homopolímeros o copolímeros de PET para producir las

mezclas de polímeros inventivas.

5 Un intervalo típico para el uno o más modificadores del impacto en tales concentrados de modificador del impacto puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o del 15 % en peso al 33 % en peso, o del 20 % en peso al 30 % en peso, en cada caso basado en el peso total del concentrado de modificador del impacto. El concentrado de modificador del impacto puede introducirse en el uno o más homopolímeros o copolímeros de poliéster para proporcionar una mezcla de polímeros con un carga de modificador del impacto de, por ejemplo, al menos aproximadamente el 2 % en peso, o al menos el 4 % en peso, o al menos el 6 % en peso, o hasta el 10 % en peso, o hasta el 12 % en peso, o hasta aproximadamente el 15 % en peso, en cada caso basado en el peso total de las mezclas de polímeros inventivas de la aplicación.

15 En un aspecto, al menos una porción del polímero de poliéster empleado en la invención se mezcla fundido con el uno o más modificadores del impacto de manera que se formen los concentrados de modificador del impacto que comprenden predominantemente el polímero de poliéster empleado en la invención. El concentrado de modificador del impacto puede mezclarse fundido con polímeros de poliéster adicionales para proporcionar suficiente modificador del impacto a la mezcla de polímeros para conferir la dureza necesaria en artículos producidos a partir de la mezcla de polímeros.

20 En otro aspecto, los polímeros de poliéster pueden mezclarse fundidos con el uno o más modificadores del impacto para producir las mezclas de polímeros inventivas, por ejemplo, alimentando el uno o más modificadores del impacto directamente en una máquina de fabricación secundaria, tal como una prensa extrusora de extrusión de películas.

25 En otro aspecto más, los polímeros de poliéster pueden mezclarse con el uno o más modificadores del impacto para producir las mezclas de polímeros inventivas, por ejemplo, alimentando los modificadores del impacto directamente al reactor de polimerización que produce el uno o más homopolímeros o copolímeros de PET.

30 El uno o más modificadores del impacto pueden añadirse al reactor de polimerización, bien puros o bien como un concentrado, en localizaciones que incluyen, pero no se limitan a, al comienzo de la esterificación, próximo a la salida de un reactor de esterificación (es decir, donde hay más del 50 % de conversión), próximo la entrada a un reactor de prepolímero, próximo a la salida a un reactor de prepolímero, en un punto entre la entrada y la salida de un reactor de prepolímero, próximo a la entrada a un reactor de policondensación, o en un punto entre la entrada y la salida de un reactor de policondensación, o en un punto entre la salida de un reactor de policondensación y una matriz para formar pellas, hojas, fibras, preformas de botella o similares.

35 En otro aspecto adicional, el uno o más modificadores del impacto pueden introducirse, bien puros o bien como un concentrado, en el reactor de policondensación final que produce el uno o más homopolímeros o copolímeros de PET próximos al fin del procedimiento de polimerización, por ejemplo, en cualquiera de los siguientes puntos:

40 a. si el fundido de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, añadir el uno o más polímeros de poliolefina dentro de un reactor final para preparar el polímero de poliéster, próximo a su punto de descarga, o entre el reactor final y antes de una cortadora para cortar el fundido de poliéster; o

b. después de que la v.it. del polímero haya subido a al menos 0,5 dl/g, o

45 c. después de liberar el vacío aplicado al fundido de poliéster, si se ha aplicado, al menos parcialmente; o

d. si el fundido de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, después de al menos el 75 % del tiempo de policondensación;

50 e. al fundido de poliéster en el procedimiento en fase fundida en un punto dentro de +/- 0,15 dl/g de la v.it. obtenida tras la solidificación; o

f. en un punto como máximo 30 minutos antes de solidificar el fundido, o como máximo 20 minutos antes de solidificar el fundido.

55 En un aspecto, el modificador del impacto puede añadirse al fundido de poliéster, bien puro o bien como un concentrado, después de que el fundido de poliéster obtenga una v.it. de al menos 0,50 dU/g, o al menos 0,55 dl/g, o al menos 0,60 dU/g, o al menos 0,65 dU/g, o al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,76 dU/g, o al menos 0,78 dU/g. Cuando se usa un procedimiento de solo fase fundida para preparar el poliéster, el polímero que sale de la fabricación en fase fundida normalmente tiene una v.it. de al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,72 dU/g, o al menos 0,76 dl/g.

65 En otro aspecto, el modificador del impacto puede añadirse, bien puro o bien como un concentrado, al fundido de poliéster durante o después de liberar el vacío del fundido de poliéster que se somete a reacciones de policondensación, o después de llevar la presión en una zona de policondensación o reactor de un nivel inferior de

10 mm de Hg o menos o de un nivel inferior de 3 mm de Hg o menos a un nivel de 300 mm de Hg o mayor, o 450 mm de Hg o mayor, o 600 mm de Hg o mayor, o a presión atmosférica o mayor, y preferentemente antes de que el fundido de poliéster solidifique.

5 En otro aspecto, el modificador del impacto puede añadirse, bien puro o bien como un concentrado, en una localización próxima a o al final de un reactor final o entre el reactor final y antes de una cortadora. Por ejemplo, el modificador del impacto puede añadirse al último reactor de policondensación en una localización proximal a la salida del último reactor de policondensación, o a una tubería que conecta directamente o indirectamente el último reactor de policondensación y una bomba de engranajes o prensa extrusora que proporciona la fuerza motriz para accionar el fundido a través de una placa de matriz para cortar en el que dicha tubería se dirige de nuevo a o proximal a la salida o el fondo del último reactor de policondensación, o a una entrada de tubería al último reactor de policondensación que es proximal a su salida.

15 Por proximal a la salida del último reactor de policondensación, los presentes inventores indican que la localización de adición está dentro del último 25 % o menos de dicho reactor o dentro del último 15 % o menos de dicho reactor o preferentemente en el último 10 % o menos de dicho reactor. El porcentaje puede ser por longitud o altura o volumen del último reactor de policondensación. Preferentemente, el porcentaje es por longitud o altura. Los últimos porcentajes de longitudes, alturas o volúmenes se miden a partir de la última salida del reactor de policondensación.

20 En otro aspecto más, el modificador del impacto, bien puro o bien como un concentrado, puede añadirse al fundido de poliéster después de 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 promedio. El tiempo de policondensación promedio es una medida del tiempo promedio transcurrido entre cuando una porción dada del fundido entra al inicio de la zona de policondensación a cuando esa porción dada del fundido llega a la salida del fundido de poliéster del último reactor de policondensación. El tiempo de policondensación promedio o tiempo de residencia promedio en la zona de policondensación puede medirse por estudios o modelado con trazador.

25 En otro aspecto, el modificador del impacto, bien puro o bien como un concentrado, puede añadirse al fundido de poliéster cuando la v.it. del fundido de poliéster está dentro de 0,15 dl/g, o dentro de 0,10 dl/g, o dentro de 0,05 dl/g, o dentro de 0,030 dl/g, o dentro de 0,02 de la v.it. obtenida tras la solidificación. Por ejemplo, el fundido de poliéster podría tener una v.it. que es 0,10 dl/g por debajo de la v.it. obtenida tras la solidificación, o podría tener una v.it. que es 0,10 dU/g por encima de la v.it. obtenida tras la solidificación.

30 En otro aspecto más, el modificador del impacto puede añadirse, bien puro o bien como un concentrado, al fundido de poliéster en un punto en el plazo de 30 minutos o menos, en el plazo de 20 minutos o menos, o en el plazo de 10 minutos o menos, o 5 minutos o menos, o 3 minutos o menos, desde la solidificación del fundido de poliéster. La solidificación del fundido de poliéster normalmente se produce cuando el fundido es forzado a través de una placa de matriz en un baño de agua y se corta en pellas, o en un procedimiento de fundido al molde cuando el fundido se moldea por inyección en un artículo moldeado. En el sentido más amplio, la solidificación se produce cuando la temperatura del fundido del polímero se enfría por debajo de la temperatura de fusión cristalina del polímero.

35 Cuando una porción del uno o más homopolímeros o copolímeros de PET se mezcla con el modificador del impacto de manera que se formen tales concentrados, la cantidad de modificador del impacto en tales concentrados de modificador del impacto puede variar, por ejemplo, de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o del 10 % en peso al 35 % en peso, o del 15 % en peso al 30 % en peso, en cada caso basado en el peso total de la mezcla de polímeros. Estos concentrados pueden entonces mezclarse adicionalmente con cantidades adicionales de uno o más homopolímeros o copolímeros de PET para obtener las cantidades de modificador del impacto por último lugar presentes en las composiciones de poliéster de la invención. El modificador del impacto y sus cantidades son como se han descrito adicionalmente en cualquier parte en el presente documento.

40 La cantidad total del modificador del impacto en las composiciones de poliéster inventivas de la invención puede variar ampliamente, y dependerá en parte de la dureza a baja temperatura deseada para la aplicación particular. Normalmente, la cantidad total de modificador del impacto en las mezclas de polímeros de la invención puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 20 % en peso, o del 3 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso, o del 5 % en peso al 14 % en peso, en cada caso basado en el peso total de los polímeros de poliéster y el modificador del impacto. En la elección de la cantidad de modificador del impacto deseado se consideran varios factores tales como el diseño de artículo (por ejemplo, diseño de bandeja), requisitos de temperatura de uso mínimo para el artículo específico, tipo y composición del modificador del impacto (por ejemplo, concentración de GMA en el uno o más polímeros de poliolefina) y costes del modificador del impacto, que influyen en la cantidad de modificador del impacto usado.

45 En general, las cantidades adecuadas de impacto para aplicaciones para bandejas para alimentos oscilan de aproximadamente el 2,0 % en peso, o del 4 % en peso, hasta aproximadamente el 16 % en peso, o hasta el 13 % en peso, o hasta el 10 % en peso. Por consiguiente, en otro aspecto, la cantidad de modificador del impacto oscila de aproximadamente el 2,0 % en peso, o del 4 % en peso, hasta aproximadamente el 14 % en peso, o hasta el 12 % en

peso, o hasta el 10 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros inventiva.

Las bandejas para alimentos que comprenden mezclas de polímeros de PET cristalizadas (CPET) tienen buena estabilidad dimensional durante el intervalo de temperaturas comúnmente encontradas durante tanto la cocción en hornos microondas como de convección. Las bandejas para alimentos de CPET se fabrican convenientemente extruyendo primero una película de mezcla de polímeros, luego termoconformado la película (tanto vitrificada como fundida) en bandejas en un molde calentado. Dos procedimientos están en uso para el termoconformado de bandejas para alimentos a partir de mezclas de polímeros de poliéster cristalizables; sin embargo, las propiedades fisicoquímicas de las mezclas de polímeros usadas en estos procedimientos son significativamente diferentes. En el primer procedimiento, algunas veces llamado el procedimiento de "alimentación por rodillo" o "en línea", como se desvela en la patente de EE.UU. 3.496.143, el procedimiento de termoconformado tanto forma la forma de la bandeja como cristaliza la película de mezcla de polímeros, que se suministra como película vitrificada (amorfa). El polímero de poliéster obtenido del fundido es amorfo, y es necesario el desarrollo de cristalinidad significativa para obtener las propiedades físicas deseadas. En este primer procedimiento, una película amorfa (también conocida como hoja amorfa) de mezcla de polímeros se calienta, y luego se suministra a un molde calentado, por ejemplo, un molde formado entre dos placas calentadas. La película caliente puede prepararse para conformarse al molde calentado por, por ejemplo, aplicación de un vacío. Entonces, la cristalización se lleva a cabo manteniendo la película de poliéster termoconformada a una temperatura entre su temperatura de transición vítrea, T_g , y su temperatura de fusión cristalina, T_m , durante una cantidad de tiempo suficiente manteniendo la película termoconformada en contacto con el molde calentado. La cristalización de la película en su forma neta produce la estabilidad a alta temperatura deseada del artículo termoconformado, y permite su extracción del molde sin daño. Un nivel deseado de cristalinidad es, por ejemplo, de al menos aproximadamente el 20 %, o al menos el 24 %, o al menos el 28 %, o al menos el 32 %, o hasta aproximadamente el 34 %. Así, en este primer procedimiento, la película de poliéster se calienta desde por debajo de su temperatura de transición vítrea a un intervalo de temperatura en el que puede producirse la cristalización.

En el segundo de los procedimientos de termoconformado, una película de mezcla de polímeros fundidos se extruye y la mezcla de polímeros fundida se termoconforma en un artículo metiendo la película fundida en un molde antes de la vitrificación completa de la película de la mezcla de polímeros fundida. Al igual que con el primer procedimiento, la película se mete en la cavidad del molde, por ejemplo, por aplicación de un vacío y se mantiene en contacto con el molde calentado hasta que el artículo presente al menos el 20 %, o al menos el 24 %, o al menos el 28 %, o al menos el 32 %, o hasta aproximadamente el 34 % de cristalinidad. Este procedimiento se llama el procedimiento de fundido en molde. A diferencia del procedimiento de alimentación por rodillo en el que la película de poliéster se calienta desde por debajo de su T_g , en el procedimiento de fundido en molde, la película de poliéster fundida está en o por encima de su T_g . Así, el procedimiento de cristalización es completamente diferente, y se ha encontrado, en general, que los nucleadores de cristalización eminentemente adecuados para el procedimiento de alimentación por rodillo son incompatibles para el procedimiento de fundido al molde. Las diferencias en la cristalización debido a la historia térmica del poliéster se tratan por D.W. van Krevelen, CHIMIA, 32 (1978), pág. 279, en el que grandes diferencias en la densidad de nucleación se observan con diferencias en la historia térmica, es decir, dependiendo de si el polímero se calienta o no desde por debajo de la temperatura de transición vítrea o se enfría a partir del fundido a la temperatura de cristalización.

Los poliésteres cristalizables sin modificar tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) cristalizan lentamente cuando se enfrían a partir del fundido o se calientan desde por debajo de la temperatura de transición vítrea. Para obtener economía de fabricación aceptable es necesario que la velocidad de cristalización térmica en el molde sea rápida.

La velocidad de cristalización de PET y otros poliésteres ha aumentado mediante el uso de aditivos. Un procedimiento muy conocido para aumentar la velocidad de cristalización es incorporar un nucleador de la cristalización en el poliéster. Estos potenciadores de la velocidad de cristalización normalmente son sólidos inorgánicos u orgánicos finamente dispersados en todo el poliéster. Ejemplos de nucleadores inorgánicos incluyen talco, TiO_2 , negro de carbón y zeolitas, mientras que ejemplos de nucleadores orgánicos incluyen poliolefinas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, polibuteno y polimetilpenteno. Una lista más amplia de nucleadores opcionales se desvela en la patente de EE.UU. 7.015.267. Tales nucleadores normalmente se usan a una concentración, con respecto al poliéster que se nuclea, en cantidades de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso. La gran mayoría de la técnica anterior que intenta aumentar la velocidad de cristalización de artículos de poliéster se refiere a la cristalización durante el enfriamiento del polímero, especialmente en procedimientos de moldeo por inyección. Una característica de muchos nucleadores de la cristalización muy conocidos en la técnica, tales como talco, es que promueven la cristalización durante el enfriamiento del fundido, además de durante el calentamiento desde por debajo de la temperatura de transición vítrea. Estos tipos de nucleadores pueden ser aptos para el segundo procedimiento tratado anteriormente (es decir, un procedimiento de fundido al molde) en el que la película fundida extruida se forma en la forma de un artículo y se cristaliza antes de que la película fundida se enfríe a una temperatura por debajo de la T_g de la mezcla de polímeros fundida que comprende la película fundida.

La solicitud de EE.UU. 20050261463 desvela composiciones de poliéster cristalizables que contienen un nucleador

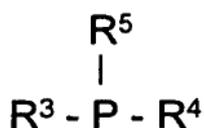
de la cristalización de poliamida alifática que presentan velocidades de cristalización controlables y ajustables tras el enfriamiento del fundido y son adecuadas en procedimientos de fundido al molde. Los nucleadores desvelados incluyen, pero no se limitan a, polibutilenadipamida, polihexilenadipamida, polioctilenadipamida, policaprolactama, poliamida-11, poliamida-12 y otras poliamidas alifáticas que son conceptualmente el producto de condensación de una alquilen C4-12-diamina y un ácido dicarboxílico C4-12, o de un ácido aminocarboxílico o lactama cíclica. Aunque la poliamida también puede contener una menor porción de residuos aromáticos, ésta debe ser inferior al 20 por ciento en moles basado en la cantidad total de todos los residuos presentes, más preferentemente inferior al 10 por ciento en moles, y todavía más preferentemente inferior al 5 por ciento en moles. Lo más preferentemente, los residuos aromáticos están ausentes.

Si, sin embargo, el objetivo es producir una parte amorfa, tal como una película vitrificada extruida como es el caso para el primer procedimiento (es decir, el procedimiento de alimentación por rodillo), la cristalización del fundido es inaceptable debido a que puede interferir con operaciones posteriores tales como el termoconformado. Los mejores aditivos de nucleación para procedimientos que requieren cristalización al calentar la película vitrificada desde por debajo de la temperatura de transición vítrea, como en el caso que se describe para un procedimiento de alimentación por rodillo, tienen idealmente poco o ningún potenciamiento (o incluso supresión) de la velocidad de cristalización cuando se enfría a partir del fundido. El polietileno se usa frecuentemente en operaciones de alimentación por rodillo, sin embargo, la patente de EE.UU. 6.986.864 desvela composiciones de poliéster que comprenden un poliéster termoplástico, un modificador del impacto y un componente que potencia la velocidad de cristalización del poliéster seleccionados de homo- y co-polímeros de poli(tereftalato de tetrametileno). Las composiciones de poliéster presentan velocidades de cristalización mejoradas con respecto a composiciones similares que no incluyen modificador del impacto o composiciones que usan otros tipos de componentes que potencian la velocidad de cristalización tales como polímeros basados en poliolefina

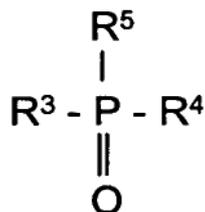
Las mezclas de polímeros proporcionadas por la presente invención también pueden contener uno o más aditivos para mejorar la estabilidad térmica. La presencia de uno o más aditivos para mejorar la estabilidad térmica puede ser deseable cuando tanto la mezcla de polímeros como la bandeja producida a partir de la misma experimenta altas temperaturas durante un periodo de tiempo significativo durante el procesamiento o en uso. Tales estabilizadores del calor normalmente funcionan mediante la inhibición de la oxidación durante la exposición a una atmósfera oxidante a altas temperaturas. Pueden emplearse diversos tipos de estabilizadores del calor incluyendo los más útiles para la presente invención fenoles sustituidos alquilados, bisfenoles, tiobisacrilatos, aminas aromáticas, fosfitos orgánicos y polifosfitos. Aminas aromáticas específicas que demuestran capacidades de estabilización al calor incluyen poliaminas primarias, diarilaminas, bisdiarilaminas, diarilaminas alquiladas, productos de condensación de cetona-diarilamina e iminas de aldehído.

Un ejemplo de un estabilizador térmico útil en la presente invención es el antioxidante *Irganox* 1010 (Ciba-Geigy Corporation) que se cree que es un estabilizador de polifenol impedido que comprende tetraquis-[metilen-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato)]metano. Otro estabilizador térmico que puede usarse es 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno. Todavía otro ejemplo es el aditivo de PEP-Q disponible de Sandoz Chemical, cuyo componente primario se cree que es fosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butil-fenil)-4,4'-bifenilo. Otros aditivos estabilizadores comunes incluyen estearato de calcio o estearato de cinc. Todavía otros estabilizadores comúnmente usados incluyen el antioxidante *Ultranox* 626 (General Electric), cuyo componente primario se cree que es difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, y el antioxidante *Ultranox* 627A que se cree que es *Ultranox* 626 que contiene aproximadamente el 7 por ciento en peso de un hidrogenocarbonato de magnesio-aluminio. Aquellos expertos en la materia pueden determinar fácilmente la cantidad de estabilizador que debe añadirse para mejorar la estabilidad térmica. Esta cantidad normalmente es aproximadamente de 0,001 a aproximadamente 5 partes por cien partes en peso del polímero de poliéster que comprende la mezcla de polímeros.

Las mezclas de polímeros novedosas también pueden contener uno o más aditivos que suprimen las reacciones de transesterificación entre el uno o más polímeros de poliéster. Tales aditivos que inhiben la transesterificación comúnmente se emplean para mezclas de poliésteres o copoliésteres y policarbonatos, tal como se describe en la patente de EE.UU. 4.088.709. Los estabilizadores de mezclas se diferencian en su capacidad para controlar la estabilidad del fundido de mezclas y la transesterificación. Estabilizadores eficaces para mezclas de poliéster/poliéster, además de poliéster/policarbonato, se conocen en la técnica y están comercialmente disponibles. Inhibidores de la transesterificación basados en fósforo adecuados que pueden estar presentes en las mezclas de polímeros de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos de fósforo:

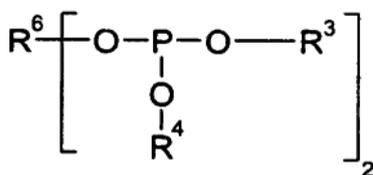


60 o

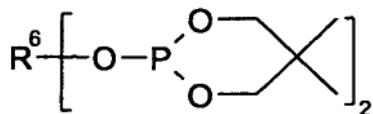


5 en las que cada uno de R^3 , R^4 y R^5 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que contiene 7 a 20 átomos de carbono o un grupo OR en el que R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene 6 a 20 átomos de carbono y grupo aralquilo que contiene 7 a 20 átomos de carbono; R^3 , R^4 y R^5 pueden ser diferentes entre sí, o al menos dos de R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales, o al menos dos de R^3 , R^4 y R^5 pueden formar un anillo, y sales metálicas de estos compuestos de fósforo.

10 Otros inhibidores de la transesterificación que pueden estar presentes incluyen compuestos que tienen las estructuras:



15 en las que R^6 representa un grupo alquilo divalente que tiene 2-12 átomos de carbono o un grupo arilo divalente que tiene 6-15 átomos de carbono; R^3 y R^4 son grupos alquilo monovalentes que tienen 2-18 átomos de carbono, o un grupo arilo monovalente o arilo sustituido que tiene 6 a 15 carbonos;



20 en la que R^6 representa un alquilo divalente o grupos poli(óxido de alquilenos) que tienen 2-12 átomos de carbono o un arilo divalente o grupo arilo sustituido que tiene 6-15 átomos de carbono.



25 en la que R^3 y R^4 representan grupos alquilo monovalentes que tienen 2-18 átomos de carbono, o un arilo monovalente o grupos arilo sustituidos que tienen 6-15 átomos de carbono.

30 Estos inhibidores de la transesterificación que contienen fósforo normalmente se usan en concentraciones de aproximadamente el 0,01 al 3 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros. Estos estabilizadores pueden usarse solos o en combinación y puede añadirse a tanto el polímero de poliéster como al modificador del impacto antes o durante el procedimiento de formación de las mezclas de polímeros de la presente invención. La idoneidad de un compuesto particular para su uso como un estabilizador de mezclas de polímeros y la determinación de cuánto va a usarse como estabilizador de mezclas de polímeros puede determinarse fácilmente
35 preparando un mezcla de polímeros y determinando el efecto sobre la velocidad de cristalización.

Otros aditivos normalmente usados en poliésteres tales como pigmentos, colorantes, plastificantes, retardantes de la llama, agentes de desmoldeo, agentes de deslizamiento y similares pueden incluirse opcionalmente según se desee.
40 pueden incluirse fibras de vidrio u otras cargas inorgánicas.

En un aspecto, las mezclas de polímeros inventivas contienen menos del 60 % en peso, o menos del 40 % en peso, o menos del 20 % en peso, o menos del 10 % en peso, o menos del 5 % en peso, o sin polímero de poliéster reciclado después del consumidor ("PCR") presente en la composición, basado en el peso total de todos los polímeros de poliéster. En otro aspecto, la composición contiene PCR en una cantidad superior a cero y hasta el 60 % en peso, o hasta el 40 % en peso, o hasta el 20 % en peso, o hasta el 10 % en peso, basado en el peso total de
45

todos los polímeros de poliéster.

En otro aspecto adicional, las mezclas de polímeros inventivas pueden contener mezclas de polímeros inventivas recicladas obtenidas de la película a partir de la cual las bandejas se termoconformaron y cortaron. Las mezclas inventivas recicladas pueden añadirse a las mezclas de polímeros de la invención en una cantidad de hasta aproximadamente el 60 % en peso, o hasta el 40 % en peso, o hasta el 20 % en peso, o hasta el 10 % en peso, basado en el peso total de todas las mezclas de polímeros. En otro aspecto, las mezclas de polímeros inventivas pueden contener mezclas de polímeros inventivas recicladas en una cantidad inferior al 60 % en peso, o inferior al 40 % en peso, o inferior al 20 % en peso, o inferior al 10 % en peso, o inferior al 5 % en peso, o ninguna mezcla de polímeros inventiva reciclada está presente en la composición, basada en el peso total de todos los polímeros de poliéster. En otro aspecto adicional, las mezclas de polímeros inventivas, especialmente cuando pretenden usarse como concentrados de modificador del impacto, pueden contener mezclas de polímeros inventivas recicladas en una cantidad suficiente para proporcionar el 100 % en peso del polímero de poliéster a la mezcla inventiva.

Las mezclas de polímeros de la presente invención pueden prepararse por tecnología de combinación convencional, tal como el uso de prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo. Las mezclas resultantes se extruyen fácilmente en película u hoja o se moldean por inyección, se moldean por compresión o se termoconforman en formas u objetos deseados.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a artículos moldeados novedoso, especialmente bandejas para alimentos, fabricadas a partir de las mezclas de polímeros inventivas. Las bandejas para alimentos preparadas a partir de las mezclas inventivas poseen buena dureza a baja temperatura para resistir a la rotura de caídas accidentales durante el almacenamiento o transporte. Las bandejas también retienen resistencia y estabilidad dimensional razonable durante un intervalo de temperaturas de -34 °C a aproximadamente 230 °C.

La presente invención puede ilustrarse adicionalmente por los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas de los mismos, aunque se entenderá que estos ejemplos están incluidos simplemente para los fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención, a menos que se indique de otro modo específicamente.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Efecto del tipo de polímero de poliéster sobre la dureza de la mezcla de polímeros

El polímero de poliéster A (PET-A) fue un homopolímero de PET que contenía residuos de ácido tereftálico y etilenglicol. El polímero contuvo aproximadamente 250 ppm de Sb y 25 ppm de P, proporcionado como sistema de catalizador. El PET-A se preparó por polimerización del fundido de los ácidos dicarboxílicos y residuos de diol en presencia de los catalizadores de antimonio y fósforo a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,72 dU/g, después de lo cual el PET fundido solidificó, se peletizó y se polimerizó en estado sólido a una viscosidad intrínseca de 0,95 dU/g.

El polímero de poliéster B (PET-B) fue un copolímero de PET que contenía residuos de ácido tereftálico, etilenglicol y ácido isoftálico, representando los residuos de ácido isoftálico aproximadamente el 2,5 % en moles de los residuos de ácido dicarboxílico. El polímero contuvo aproximadamente 250 ppm de Sb y 25 ppm de P, proporcionado como catalizador de sistema catalizador. El PET-B se preparó por polimerización del fundido de los ácidos dicarboxílicos y residuos de diol en presencia de los catalizadores de antimonio y fósforo a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,66 dl/g, después de lo cual el PET fundido solidificó, se peletizó y se polimerizó en estado sólido a una viscosidad intrínseca de 0,84 dU/g.

El polímero de poliéster C (PET-C) fue un copolímero de PET que contenía residuos de ácido tereftálico, etilenglicol y ácido isoftálico, representando los residuos de ácido isoftálico aproximadamente el 2,9 % en moles de los residuos de ácido dicarboxílico. El polímero contuvo aproximadamente 12 ppm de Al, aproximadamente 9 ppm de Li y aproximadamente 55 ppm de fósforo, proporcionado como sistema de catalizador; e incluyó un aditivo de recalentamiento y colorantes rojo y azul. El PET-C se preparó por polimerización del fundido de los ácidos dicarboxílicos y residuos de diol en presencia de los catalizadores de aluminio y litio, aditivo de recalentamiento y colorantes a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,82 dU/g, después de lo cual el fósforo se añadió y entonces el PET fundido se peletizó y solidificó.

Los polímeros de PET también contuvieron bajos niveles (inferiores al 5 % en moles) de residuos de DEG, presentes como un subproducto natural del procedimiento de polimerización del fundido, o se añadieron intencionalmente como modificador, por ejemplo, para controlar la cantidad de DEG presente en el polímero final.

Modificador del impacto: Fue una mezcla del 25/75 % en peso/% en peso de un copolímero al azar de etileno y 28 % de acrilato de metilo que tenía un índice del fundido (ASTM D-1238) de 7 g/10 minutos (LOTRYL 28MA07 de Arkema) y un terpolímero al azar de etileno, 23,5 % de acrilato de metilo y 7,25 % de metacrilato de glicidilo que tenía un índice del fundido (ASTM D-1238) de 6,5 g/10 minutos (LOTADER AX8900 de Arkema).

ES 2 485 903 T3

Nucleador: Era copoliéter-éster de poli(tetrametileno/poli(tereftalato de oxitetrametileno) de DuPont - Hytrel 5556

5 La Mezcla de polímeros 1 comparativa (es decir, Serie 10), la Mezcla de polímeros 2 comparativa (es decir, Serie 11) y la Mezcla de polímeros 3 (es decir, Serie 12), se prepararon combinando los componentes anteriores como se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones del experimento 1 de múltiples pases para producir las mezclas de polímeros 1 a 3 (series 10, 11 y 12, respectivamente):

Día	Serie	% en peso de PET A (virgen)	% en peso de PET A (remolido)	% en peso de PET B (virgen)	% en peso de PET B (remolido)	% en peso de PET C (virgen)	% en peso de PET C (remolido)	% en peso de nucleador	% en peso de modificador del impacto	Espesor de película (pulido)
1	1	89						1	10	22 milésimas de pulgada
1	2			89				1	10	22 milésimas de pulgada
1	3					89		1	10	22 milésimas de pulgada
2	4	44,5	50 (a partir del día 1)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
2	5			44,5	50 (a partir del día 1)			0,5	5	22 milésimas de pulgada
2	6					44,5	50 (a partir del día 1)	0,5	5	22 milésimas de pulgada
3	7	44,5	50 (a partir del día 2)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
3	8			44,5	50 (a partir del día 2)			0,5	5	22 milésimas de pulgada
3	9					44,5	50 (a partir del día 2)	0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	10	44,5	50 (a partir del día 3)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	11			44,5	50 (a partir del día 3)			0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	12					44,5	50 (a partir del día 3)	0,5	5	22 milésimas de pulgada
5	13	44,5	50 (a partir del día 4)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
5	14			44,5	50 (a partir del día 4)			0,5	5	22 milésimas de pulgada

Día	Serie	% en peso de PET A (virgen)	% en peso de PET A (remolido)	% en peso de PET B (virgen)	% en peso de PET B (remolido)	% en peso de PET C (virgen)	% en peso de PET C (remolido)	% en peso nucleador	% en peso de modificador del impacto	Esesor de película (pulido)
5	15					44,5	50 (a partir del día 4)	0,5	5	22 milésimas de pulgada

Las mezclas de polímeros se prepararon combinando sus componentes respectivos como se define en la Tabla 1 anterior, mezclando fundidos los componentes y extruyendo las mezclas de polímeros fundidas en películas, después de lo cual las películas se calentaron a una temperatura de aproximadamente 150 °C, se termoconformaron en bandejas y se mantuvieron en el molde de bandeja calentado hasta que las películas termoconformadas alcanzaron aproximadamente el 28 % de cristalinidad. Entonces se cortaron muestras de prueba del fondo de las bandejas termoconformadas de mezcla de polímeros.

Protocolo de extrusión:

El PET es un material higroscópico y, como resultado, su viscosidad intrínseca disminuye en función de la cantidad de agua absorbida. Inicialmente, el polímero PET se colocó en una tolva de secado a 150 °C durante 8 horas con un flujo de aire de 1 pie cúbico estándar por minuto; el modificador del impacto se secó a 40 °C durante 8 horas con un flujo de aire de 1 pie cúbico estándar por minuto, y el nucleador se secó a 120 °C durante 8 horas con un flujo de aire de 1 pie cúbico estándar por minuto. En pases de extrusión posteriores, el remolido (es decir, corte de orilla del borde antes de que la película extruida junto con el exceso de película restante después de que las bandejas termoconformadas se cortaran de la película) se secó a 150 °C durante 8 horas con un flujo de aire de 1 pie cúbico estándar por minuto. Antes de combinar los componentes individuales, las temperaturas de la secadora se redujeron a 65 °C. En el procedimiento de la presente invención, el polímero de PET secado, modificador del impacto, nucleador y remolido para los pases 2 a 5 se pesaron y se mezclaron previamente usando una mezcladora Maguire (modelo: WSB-140R) montada en la tolva de alimentación de una prensa extrusora de doble husillo Davis-Standard 2" (modelo: Mark V) y se introdujeron en la garganta de alimentación de la prensa extrusora, se mezclaron fundidos y se extruyeron a través de una matriz de película para formar una película vítrea. Unido al extremo de la extrusora estaba una matriz para extruir película termoplástica. Las condiciones de la extrusora y la matriz de película se facilitan en la Tabla 2:

Tabla 2: Condiciones de extrusión de Davis-Standard

Rpm de la prensa extrusora: 80
Temperaturas de la zonas 1-4 de la prensa extrusora: 575°F, 595°F, 540°F, 540°F
Temperatura del adaptador prensa extrusora a matriz 540°F
Temperatura del cambiador de tamiz: 540 °F
Paquetes de tamiz: 24 de malla-60 de malla-24 de malla
Bloques de alimentación: 530°F
Zona de la matriz 1: 520°F
Zona de la matriz 2: 515°F
Zona de la matriz 3: 520°F

La película extruida en forma de una mezcla de polímeros fundida se inactivó o enfrió para solidificar la película fundida usando un pila vertical de 3 rodillos enfriados (Davis-Standard modelo: EX-M-PLAR Sheet System) con la película dispuesta entre los rodillos superior y central y la película envuelta alrededor de los rodillos central e inferior. La mezcla de polímeros fundida extruida va a ponerse en contacto con la pila de rodillos enfriados de manera que no se induzca orientación o sustancialmente no se induzca orientación en la película final y haya una cristalinidad promedio térmicamente inducida en la película acabada inferior a aproximadamente el 10 % y preferentemente inferior a aproximadamente el 5 %. Las condiciones de movimiento de los rodillos respectivos se presentan en la Tabla 3. La pila de 3 rodillos se posicionó relativamente próxima a la matriz de la prensa extrusora, siendo la distancia dependiente de factores tales como la temperatura de los rodillos, la velocidad de extrusión de película, el espesor de película y la velocidad del rodillo. Generalmente, la distancia de la matriz al rodillo es aproximadamente 0,25 a 5 cm.

Tabla 3: Condiciones de los 3 rodillos en pila

Temperatura del rodillo superior: 110°F
Temperatura del rodillo central: 110°F
Temperatura del rodillo inferior: 110°F
Espacio entre rodillos: 0,0230 in
Presión de los rodillos: 2000 psi
Velocidad de la línea: 7,4 ft/min
Velocidad del rodillo superior: 7,4 ft/min
Velocidad del rodillo central: 7,4 ft/min
Velocidad del rodillo inferior: 7,4 ft/min
Calibre de la película objetivo: 22 milésimas de pulgada

- 5 Protocolo de termoconformado: La película vitrificada se termoconformó en un Hydrotrim Modes: 1620 usando un molde rectangular de aluminio de 6" por 11" con un tiro de $\frac{3}{4}$ ". La película se calentó a aproximadamente 150 °C y cristalizó en un molde que tenía una temperatura superficial de aproximadamente 163 °C durante 12 a 15 segundos.

10 La temperatura del molde se monitorizó por medio de un termopar que estaba fijado dentro del bloque de aluminio en el que el molde está montado. La temperatura superficial del molde se monitorizó y se controló por un controlador de temperatura digital. La relación entre el molde y el marco era de forma que cuando el molde se movió en contacto con la película de PET en el marco, se formó un sello entre la película calentada y el molde. Un sistema de vacío se unió al molde. El sistema de vacío consiguió un vacío de aproximadamente 25 in de Hg.

15 La dureza a baja temperatura de las mezclas de polímeros se evaluó usando un protocolo de prueba modificado basado en ASTM D1790-02 (es decir, "Procedimiento de prueba estándar para la temperatura de fragilidad de láminas de plástico por impacto"). Este procedimiento de prueba modificado ofrece una medida cuantitativa de la temperatura a la que una muestra cortada del fondo de bandejas formadas a partir de cada una de las mezclas de polímeros respectiva pasa de un modo de falla dúctil a un modo de falla frágil. Con la prueba de fragilidad de la hoja modificada, la bandeja termoconformada cristalizada se expone a disminución incremental en la temperatura induciendo así a la bandeja a atravesar una temperatura en la que la bandeja ya no falla de una forma dúctil (es decir, dura) y empieza a fallar en un comportamiento frágil. La temperatura a la que el 50 % de las muestras de bandejas presentan falla frágil se informa como la temperatura de transición de dúctil a frágil (DBTT).

25 Prueba de impacto de dúctil a frágil: Se cortaron especímenes de prueba de 2" por 5 $\frac{3}{4}$ " del fondo de bandejas termoconformadas. A temperatura ambiente, los dos extremos de cada espécimen se reunieron juntos formando un bucle cerrado gradual. Los extremos reunidos del espécimen se apilaron sobre el extremo estrecho de una tarjeta de 2" por 5" de manera que el cuerpo del bucle se pusiera sobre la tarjeta (la tarjeta de 2" por 5" se cortó de una ficha). El extremo del bucle se unió al extremo de la tarjeta mediante dos grapas de $\frac{1}{2}$ ", y paralelas a, el extremo de 2" de la pila.

30 Para cada muestra se prepararon cinco especímenes como se ha descrito y se insertaron en una cámara de prueba refrigerada con el aparato de prueba del impacto (la cámara de prueba se había dejado estabilizar previamente durante 20 minutos a la temperatura de prueba deseada). Después de 15 minutos, cada uno de los cinco especímenes de prueba se colocaron individualmente sobre el yunque del equipo de prueba del impacto con el extremo pinchado de las grapas sobre el reverso de la tarjeta ajustada en la ranura del yunque. De este modo, el bucle de muestra de la película se centra sobre el yunque con el bucle alejado del extremo pivotante del brazo de impacto. Entonces, el brazo de impacto entonces se deja caer libremente desde la vertical sobre la muestra con bucle que está descansando sobre el yunque. Las muestras entonces se quitan y se examinan para falla. La fractura parcial debe interpretarse como falla, además de la división completa en dos o más trozos.

35 Entonces, la temperatura de la cámara de prueba se bajó 5 °C, se dejó estabilizar durante 20 minutos y otro grupo de cinco especímenes se colocó en la cámara durante 15 minutos. El procedimiento de prueba y examen se repitió como se ha descrito antes. Se prueban un intervalo de temperaturas en incrementos de 5 °C para incluir temperaturas a las que todos los modos son dúctiles y una menor temperatura a la que todos los modos de falla son frágiles. Se registró el número de roturas por falla frágil (de los 5 especímenes). El "% de falla" frente a "datos de temperatura" se analizó usando un modelo de regresión logístico no lineal y la temperatura a la que el modelo de regresión predijo que el 50 % de las muestras fallaría se registró a la temperatura de transición de dúctil a frágil (DBTT). Por tanto, la temperatura de fragilidad se definió como la temperatura a la que el modelo de regresión

logística no lineal predice que el 50 % de las muestras fallarán en el modo frágil.

5 Carga de modificador del impacto: El % en peso del modificador del impacto para las mezclas de polímeros se determinó mediante hidrólisis (con base) de mezclas de polímeros, seguido de filtración. El filtro se pesó para determinar la masa del componente no PET (es decir, el modificador del impacto), que se comparó con la masa total de la muestra de mezcla de polímeros hidrolizada.

10 Viscosidad intrínseca: Los valores de la viscosidad intrínseca (v.it.) descritos en toda esta descripción se exponen en la unidad dl/g como se calcula a partir de la viscosidad inherente (v.ih.) medida a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad en disolución medida. Las siguientes ecuaciones describen estas mediciones de viscosidad en disolución, y los cálculos posteriores a v.ih. y de v.ih. a v.it.:

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

15 en la que

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

20 \ln = logaritmo natural

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

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

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

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

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

35 en la que

η_{int} = viscosidad intrínseca

η_r = viscosidad relativa = t_s/t_o

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

La calibración del instrumento implica prueba duplicada de un material de referencia patrón y luego aplicar ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de V.I. "aceptados.

45 **Factor de calibración = $\frac{\text{V.ih. aceptada del material de referencia}}{\text{Promedio de determinaciones por triplicado}}$**

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

50 La viscosidad intrínseca (v.it. o η_{int}) puede estimarse usando la siguiente ecuación de Billmeyer:

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

Las viscosidades intrínsecas informadas se calculan basándose en el peso de la mezcla de polímeros disuelta en el disolvente de fenol/tetracloroetano y no están corregidas para la proporción relativa de modificador del impacto

contenido en las mezclas de polímeros respectivas.

5 Porcentaje de cristalinidad: La cristalinidad de la película se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). El peso de la muestra para esta medición es 10 ± 1 mg. Se realizó el primer barrido de calentamiento. La muestra se calentó de aproximadamente 25 °C a 290 °C a una velocidad de 20 °C/minuto y se determina el valor absoluto del área de las endotermas de fusión (una o más) menos el área de cualquier exoterma de cristalización. Esta área se corresponde con el calor neto de fusión y se expresa en Julios. Se tomó que el calor de fusión del PET 100 % cristalino era 119 Julios/gramo, así que el porcentaje en peso de la cristalinidad de la muestra se calcula como el calor neto de la fusión dividido entre la cantidad 119 veces el porcentaje en peso de uno o más polímeros de poliéster en la mezcla de polímeros (es decir, los 119 J/g se ajustan para reflejar la cantidad de polímero de poliéster cristalizante en la mezcla de polímeros) y luego se multiplica por 100. A menos que se establezca de otro modo, el punto de fusión inicial en cada caso también se determinó usando el mismo barrido de DSC.

15 Espesores de película: Los espesores de película informados son el promedio de 20 mediciones.

La viscosidad intrínseca (sin corregir para el componente de no PET) para la mezcla de polímeros A a C y sus antecedentes respectivos siguiendo cada uno de los múltiples pases de extrusión se muestran en la Tabla 1.

Por ejemplo, para la mezcla de polímeros 1:

20 Pase 1 para la mezcla de polímeros 1 es Serie 1 en la Tabla 1,

Pase 2 para la mezcla de polímeros 1 es Serie 4,

25 Pase 3 para la mezcla de polímeros 1 es Serie 7,

Pase 4 para la mezcla de polímeros 1 es Serie 10,

30 Pase 5 para la mezcla de polímeros 1 es Serie 13,

Para la mezcla de polímeros 2:

Pase 1 para la mezcla de polímeros 2 es Serie 2,

35 Pase 2 para la mezcla de polímeros 2 es Serie 5,

Etc.

40 **Tabla 4:** Viscosidades intrínsecas (sin corregir) para las mezclas de polímeros 1 a 3 y los pases de extrusión antecedentes

	Mezcla de polímeros 1 comparativa	Mezcla de polímeros 2 comparativa	Mezcla de polímeros 3 comparativa
Virgen	0,95	0,84	0,82
Pase 1	0,831	0,755	0,781
Pase 2	0,769	0,697	0,726
Pase 3	0,753	0,657	0,691
Pase 4	0,719	0,644	0,669
Pase 5	0,762	0,675	0,721

45 El aumento en la viscosidad intrínseca del Pase 4 al Pase 5 fue inesperado e indicativo de errores en la preparación de las mezclas de polímeros. Por tanto, la película para la extrusión del 4º Pase se termoconformó en bandejas para la prueba. Los especímenes de prueba se cortaron del centro de la bandeja para la prueba.

Tabla 5: Propiedades de la película de muestras cortadas de las bandejas termoconformadas que comprenden las mezclas de polímeros 1 a 3.

		Espesor promedio (mm)	Espesor promedio Milésimas de pulgada	50 % de falla Temperatura C°	% de cristalinidad por DSC	% en peso de modificador del impacto mediante hidrólisis
Mezcla de polímeros 1 comparativa	4º Pase (Serie 10)	0,502	19,7	-25	30,4	10,82
Mezcla de polímeros 2 comparativa	4º Pase (Serie 11)	0,509	20,04	-18	27,9	10,75
Mezcla de polímeros 3	4º Pase (Serie 12)	0,524	20,8	-28	30,6	11,18

5

Tabla 6: Frecuencia de falla frente a temperatura para las muestras cortadas de bandejas termoconformadas que comprenden las mezclas de polímeros 1 a 3.

Temp	Mezcla de polímeros 1 comparativa		Mezcla de polímeros 2 comparativa		Mezcla de polímeros 3	
	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes
-10 °C	0	5	1	5	0	5
-15 °C			1	5		
-20 °C	0	5	4	5	0	5
-25 °C	2	5	4	5	0	5
-30 °C	5	5	5	5	4	5
-35 °C					5	5

10 Muestras adicionales de bandejas previamente termoconformadas para las Mezclas de polímeros 1 y 2 comparativas y la Mezcla de polímeros 3 se probaron para la temperatura de transición de dúctil a frágil:

Tabla 7: Repetición del análisis de propiedades de películas de muestras adicionales cortadas de bandejas termoconformadas que comprenden mezclas de polímeros 1 a 3.

15

		Espesor promedio (mm)	Espesor promedio Milésimas de pulgada	50 % de falla Temperatura C°
Mezcla de polímeros 1 comparativa	4º Pase (Serie 10)	0,501	19,9	-29
Mezcla de polímeros 2 comparativa	4º Pase (Serie 11)	0,516		-18
Mezcla de polímeros 3	4º Pase (Serie 12)	0,525	21,3	-28

Tabla 8: Repetición del análisis de la frecuencia de fallas frente a la temperatura para muestras adicionales cortadas de bandejas termoconformadas que comprenden las mezclas de polímeros 1 a 3.

Temp	Mezcla de polímeros 1 comparativa		Mezcla de polímeros 2 comparativa		Mezcla de polímeros 3	
	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes
-10 °C						
-15 °C			1	5		
-20 °C	0	5	4	5	1	5
-25 °C	0	5	5	5	2	5
-30 °C	3	5			4	5
-35 °C	5	5			5	5

- 5 Sorprendentemente, las bandejas de CPET preparadas a partir de la Mezcla de polímeros 3 que comprende PET-C tuvieron una menor (es decir, mejor) temperatura de transición de dúctil a frágil que aquellas preparadas a partir de PET-B, a pesar de la VI de partida del PET-C era menor que la de PET-B. Especialmente sorprendente, muestras cortadas de bandejas de CPET que comprenden PET-C (es decir, Mezcla de polímeros 3) dieron buenos resultados, además de aquellas preparadas a partir de PET-A de mayor v.it.

10

Ejemplo 2: Efecto de la carga de fósforo del polímero de PET sobre la dureza de la mezcla de polímeros

El polímero de poliéster A (PET-A) fue el mismo que se ha descrito previamente en el Ejemplo 1

- 15 El polímero de poliéster B (PET-B) fue el mismo que se ha descrito previamente en el Ejemplo 1

El polímero de poliéster C (PET-C) fue el mismo que se ha descrito previamente en el Ejemplo 1

- 20 El polímero de poliéster D (PET-D) fue un copolímero de PET que contenía residuos de ácido tereftálico, etilenglicol y ácido isoftálico, presentando los residuos de ácido isoftálico aproximadamente el 2,9 % en moles de los residuos de ácidos dicarboxílicos. El polímero contuvo aproximadamente 12 ppm de Al, aproximadamente 9 ppm de Li y aproximadamente 25 ppm de fósforo, proporcionado como sistema de catalizador; e incluyó un aditivo de recalentamiento y colorantes rojo y azul. El PET-D se preparó por polimerización del fundido de los ácidos dicarboxílicos y residuos de diol en presencia de los catalizadores de aluminio y litio, aditivo de recalentamiento y colorantes a una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,82 dl/g, después de lo cual el fósforo se añadió y entonces el PET fundido se peletizó y solidificó.

25

Los polímeros de PET también contuvieron bajos niveles (inferiores al 5 % en moles) de residuos de DEG, presentes como un subproducto natural del procedimiento de polimerización del fundido, o se añadieron intencionalmente como modificador, por ejemplo, para controlar la cantidad de DEG presente en el polímero final.

30

Modificador del impacto: Fue el mismo que se ha descrito previamente en el Ejemplo 1.

Nucleador: Fue el mismo que se ha descrito previamente en el Ejemplo 1.

35

La Mezcla de polímeros 4 comparativa (es decir, Serie 28), la Mezcla de polímeros 5 comparativa (es decir, Serie 29), la Mezcla de polímeros 7 comparativa (es decir, Serie 30) y la Mezcla de polímeros 7 (es decir, Serie 31), se prepararon combinando los componentes anteriores como se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9: Experimento 2 de composiciones de mezcla de polímeros:

Día	Serie	% en peso de PET A (virgen)	% en peso de PET A (remolido)	% en peso de PET B (virgen)	% en peso de PET B (remolido)	% en peso de PET C (virgen)	% en peso de PET C (remolido)	% en peso de PET D (virgen)	% en peso de de PET (remolido)	% en peso de nucleador	% en peso de modificador del impacto	Espesor (pulido)
1	16	89								1	10	22 milésimas de pulgada
1	17			89						1	10	22 milésimas de pulgada
1	18					89				1	10	22 milésimas de pulgada
1	19							89		1	10	22 milésimas de pulgada
2	20	44,5	50 (a partir del día 1)							0,5	5	22 milésimas de pulgada
2	21			44,5	50 (a partir del día 1)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
2	22					44,5	50 (a partir del día 1)			0,5	5	22 milésimas de pulgada
2	23							44,5	50 (a partir del día 1)	0,5	5	22 milésimas de pulgada
3	24	44,5	50 (a partir del día 2)							0,5	5	22 milésimas de pulgada

Día	Serie	% en peso de PET A (virgen)	% en peso de PET A (remolido)	% en peso de PET B (virgen)	% en peso de PET B (remolido)	% en peso de PET C (virgen)	% en peso de PET C (remolido)	% en peso de PET D (virgen)	% en peso de PET D (remolido)	% en peso de nucleador	% en peso de modificador del impacto	Espesor (pulido)
3	25			44,5	50 (a partir del día 2)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
3	26					44,5	50 (a partir del día 2)			0,5	5	22 milésimas de pulgada
3	27							44,5	50 (a partir del día 2)	0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	28	44,5	50 (a partir del día 3)							0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	29			44,5	50 (a partir del día 3)					0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	30					44,5	50 (a partir del día 3)			0,5	5	22 milésimas de pulgada
4	31							44,5	50 (a partir del día 3)	0,5	5	22 milésimas de pulgada

Las mezclas de polímeros del Ejemplo 2 se prepararon como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1 combinando sus componentes respectivos como se define en la Tabla 5 anterior. Las Ejecuciones 28 a 31 se termoconformaron para las pruebas y se corresponden con las mezclas de polímeros 4 a 7, respectivamente.

- 5 Las mezclas de polímeros 4 a 7 del Ejemplo 2 se termoconformaron en bandejas y se probaron para dureza a baja temperatura usando el protocolo de DBTT como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

Viscosidad intrínseca (v.it.): Los datos de v.it. (sin corregir para el componente no PET) siguiente cada uno de los múltiples pases de extrusión para las mezclas de polímeros y sus referencias fueron del siguiente modo:

- 10 **Tabla 10:** Viscosidades intrínsecas (sin corregir) para las Mezclas de polímeros 4 a 7 y los pases de extrusión de referencia.

	Mezcla de polímeros 4 comparativa	Mezcla de polímeros 5 comparativa	Mezcla de polímeros 6	Mezcla de polímeros 7
Virgen	0,939	0,818	0,819	0,791
Pase 1	0,818	0,733	0,755	0,739
Pase 2	0,759	0,689	0,724	0,698
Pase 3	0,753	0,672	0,720	0,697
Pase 4	0,764	0,688	0,720	0,705

- 15 La película del 4º pase de extrusión se termoconformó en bandejas. Los especímenes se cortaron del centro de las bandejas para probar.

Tabla 11: Propiedades de películas de muestras cortadas de bandejas termoconformadas que comprenden las Mezclas de polímeros 4 a 7.

20

		Espesor promedio (mm)	Espesor promedio Milésimas de pulgada	50 % de falla Temperatura Cº	% de cristalinidad por DSC	% en peso de modificador del impacto mediante hidrólisis
Mezcla de polímeros 4 competitiva	4º Pase (Serie (28))	0,539	20,2	-37	30	8,89
Mezcla de polímeros 5 competitiva	4º Pase (Serie (29))	0,532	20,9	-24	27	8,94
Mezcla de polímeros 6	4º Pase (Serie (30))	0,51	20,0	-34	26	9,72
Mezcla de polímeros 7	4º Pase (Serie (31))	0,507	19,6	-36	29	8,97

Tabla 12: Frecuencia de falla frente a la temperatura para muestras cortadas de bandejas termoconformadas que comprenden Mezclas de polímeros 4 a 7.

Temp	Mezcla de polímeros A comparativa		Mezcla de polímeros B comparativa		Mezcla de polímeros C		Mezcla de polímeros D	
	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes	Nº de roturas	Nº de especímenes
-15 °C	0	5	0	5	0	5	0	5
-20 °C	0	5	0	5	0	5	0	5
-25 °C	0	5	3	5	0	5	0	5
-30 °C	1	5	4	5	0	5	2	5
-35 °C	0	5	5	5	3	5	4	5

ES 2 485 903 T3

-40 °C	4	5			5	5	5	5
-45 °C	4	5						
-50 °C	5	5						

Hubo menos pérdida de VI durante la extrusión, para la fase fundida solo se compararon resinas con las resinas en estado sólido.

- 5 Las bandejas hechas de la fase fundida catalizada por Li/Al solo de polímeros de PET (es decir, PET C y D) presentaron menos pérdida de VI durante la extrusión en comparación con las resinas en estado sólido (es decir, PET A y B) y sorprendentemente mostraron menores (mejores) temperaturas de transición de dúctil a frágil que a partir de PET B que tiene una v.it. comparable. Además, el rendimiento del impacto de las bandejas producidas a partir de las mezclas de polímeros inventivas usando la fase fundida de solo polímeros de PET se aproximó al de aquellas hechas del homopolímero de alta v.it. 12822. Ambos niveles de fósforo en los materiales de solo fase
- 10 fundida dio buen rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros que comprende:

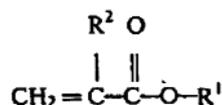
5 a. 2 al 20 por ciento en peso de uno o más polímeros que contienen epoxi que modifican el impacto, basado en el peso total de la mezcla de polímeros y

10 b. uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden átomos de aluminio en una cantidad de 3 ppm a 60 ppm y uno o más átomos de metales alcalinotérreos, átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos en una cantidad de 1 ppm a 20 ppm, preferentemente 5 ppm a 18 ppm, adicionalmente preferentemente 8 ppm a 15 ppm, en cada caso basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

15 2. La mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que los polímeros que contienen epoxi que modifican el impacto están presentes en una cantidad del 5 % en peso al 15 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

20 3. La mezcla de polímeros de la reivindicación 1 ó 2, en la que los polímeros que contienen epoxi que modifican el impacto están seleccionados de copolímeros, terpolímeros y mezclas de los mismos que tienen las fórmulas generales respectivas E/X, E/Y y E/X/Y en las que:

X representa residuos derivados de



25 en la que R¹ es alquilo de hasta 8 átomos de carbono y R² es hidrógeno, metilo o etilo, y X constituye 10 al 40 por ciento en peso de terpolímero E/X/Y;

30 Y representa residuos derivados de metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, 3,4-epoxi-1-buteno y mezclas de los mismos, que constituyen 0,5 al 20 por ciento en peso de copolímero E/Y o terpolímero E/X/Y.

E representa residuos de etileno que constituyen el resto de copolímero E/Y y terpolímero E/X/Y.

35 4. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-3, en la que el uno o más polímeros que modifican el impacto que contienen epoxi están seleccionados de:

copolímeros de etileno/acrilato de metilo, etileno/acrilato de etilo y etileno/acrilato de butilo que contienen 20 al 35 por ciento en peso de residuos de acrilato de alquilo, basado en el peso del copolímero;

40 copolímeros de etileno/metacrilato de glicidilo (GMA) que contienen 2 al 10 por ciento en peso de residuos de GMA;

terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/GMA, etileno/acrilato de etilo/GMA y etileno/acrilato de butilo/GMA que contienen 20 al 35 por ciento en peso de residuos de acrilato de alquilo y 2 al 10 por ciento en peso de residuos de GMA, en cada caso basado en el peso total del terpolímero,

45 y mixturas de los mismos, en las que el peso total del uno o más polímeros que modifican el impacto que contienen epoxi comprenden 0,5 al 20 por ciento en peso de residuos que contienen epoxi derivados de monómero de metacrilato de glicidilo.

50 5. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-4, en la que los átomos de aluminio están presentes en el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno en una cantidad de 5 ppm a 35 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.

55 6. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-5, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno comprenden metal alcalinotérreo o metales alcalinos, en la que la relación molar de los átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos con respecto a los átomos de

aluminio es de 0,1 a 75.

- 5 7. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-6, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno comprenden uno o más de átomos de litio, átomos de sodio o átomos de potasio, presentes en una cantidad de 5 ppm a 18 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.
- 10 8. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-7, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno comprenden átomos de litio, presentes en una cantidad que oscila de 7 ppm a 15 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.
- 15 9. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-8, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno comprenden además átomos de fósforo presentes en una cantidad de 10 ppm a 200 ppm, basadas en el peso del uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno.
- 20 10. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-9, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno comprenden además átomos de fósforo de forma que la relación de moles de fósforo con respecto a los moles totales de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos sea de 0,1 a 3.
- 25 11. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-10, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno tienen una viscosidad intrínseca como se mide a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano de al menos 0,72 dl/g obtenidos mediante una polimerización en fase fundida.
- 30 12. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-11, en la que el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno comprenden:
- (i) al menos 90 por ciento en moles de residuos de ácido tereftálico, basado en la cantidad total de residuos de ácidos dicarboxílicos en el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden 100 por ciento en moles; y
- (ii) al menos 90 % en moles de residuos de etilenglicol, basado en la cantidad total de residuos de diol en el uno o más homopolímeros o copolímeros de politereftalato de etileno que comprenden el 100 por ciento en moles.
- 35 13. La mezcla de polímeros de las reivindicaciones 1-12 que comprende además un nucleador presente en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros.
14. La mezcla de polímeros de la reivindicación 13, en la que el nucleador está seleccionado de talco, negro de carbón, polietileno, una poliamida alifática u homo- y copolímeros de politereftalato de tetrametileno.