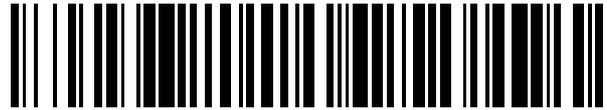


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 594**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/183** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2009 E 09752505 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2331605**

54 Título: **Composiciones en fase fundida de poliéster que tienen estabilidad termo-oxidante mejorada y procedimientos para prepararlas y usarlas**

30 Prioridad:

**18.09.2008 US 98060 P**

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

**23.02.2015**

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 García, Nuevo León 66265, MX**

72 Inventor/es:

**JENKINS, JASON CHRISTOPHER;  
BRICKEY, DENNIS EDWARD;  
HOWELL, EARL EDMONDSON, JR. y  
GREENE, CAROL JUILLIARD**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 529 594 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones en fase fundida de poliéster que tienen estabilidad termo-oxidante mejorada y procedimientos para prepararlas y usarlas.

### 5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica prioridad sobre la Solicitud Provisional de Patente de EE. UU. N.º 61/098,060, presentada el 18 de septiembre de 2008, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en esta solicitud a modo de referencia.

### 10 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a composiciones de poliéster y, más específicamente, a composiciones de poliéster que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Ciertas composiciones de poliéster, adecuadas para el moldeo, resultan útiles en el embalaje, por ejemplo en la fabricación de recipientes para bebidas. Por ejemplo, algunos polímeros de poli(tereftalato de etileno) («PET») resultan útiles para ese propósito, y el PET se ha popularizado debido a su claridad, transparencia e inactividad química.

El PET se produce normalmente en un procedimiento de dos etapas, que comienza con una etapa en fase fundida seguida por una etapa de tratamiento en estado sólido. La etapa en fase fundida es típicamente un procedimiento de tres fases. En primer lugar, en la etapa de esterificación, se hace reaccionar etilenglicol con ácido tereftálico en una suspensión bajo presión positiva y una temperatura de 250-280 °C, para producir PET oligomérico. A continuación, el oligómero se calienta a una temperatura ligeramente más alta, habitualmente 260-290 °C, y la presión positiva se cambia a un vacío leve, habitualmente 20-100 mm, para producir el prepolímero. Finalmente, el prepolímero se convierte en el polímero final al continuar reduciendo la presión hasta 0,5-3,0 mm y algunas veces elevando la temperatura. Una vez completado el procedimiento en fase fundida de tres etapas, típicamente se incrementa el peso molecular de los gránulos obtenidos al final de la etapa del polímero mediante un procedimiento en estado sólido. Típicamente, ambas de las etapas del procedimiento de fase fundida y estado sólido se llevan a cabo en presencia de un catalizador de antimonio.

Sin embargo, el antimonio puede ser problemático. Cuando se utiliza como un catalizador de policondensación para poliéster y el poliéster se moldea para formar una botella, por ejemplo, la botella generalmente es turbia y frecuentemente tiene un aspecto oscuro como consecuencia del catalizador de antimonio que se reduce a antimonio metal.

Las desventajas relacionadas con el uso del antimonio, así como otros factores, han conducido al desarrollo de un procedimiento solo en fase fundida exento de antimonio. Sin embargo, es posible que se reduzca la estabilidad oxidativa del PET preparado mediante tal procedimiento, lo que daría como resultado una descomposición en términos de peso molecular cuando el PET se expone al aire a temperaturas de aproximadamente 165 °C o superiores. Esto plantea un problema debido a que es necesario secar el PET antes de procesarlo, y el secado del PET generalmente se lleva a cabo a temperaturas superiores a 165 °C.

De esta manera, sigue existiendo una necesidad en la técnica para que el PET que se pueda producir mediante un procedimiento solo en fase fundida y que posea una mayor estabilidad oxidativa. La estabilidad incrementada puede permitir el secado a temperaturas más altas. Adicionalmente, se puede obviar la necesidad de producir PET de peso molecular más alto para compensar la subsecuente descomposición en términos del peso molecular.

### CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de poliéster que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 10 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles; y que también incluye aluminio, y opcionalmente un

metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

En otro aspecto, la invención se refiere a composiciones de poliéster que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles; aluminio presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster; y litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total de la composición de poliéster.

En todavía otro aspecto, la invención se refiere a artículos que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles; aluminio presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total del artículo; y litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total del artículo.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a procedimientos para preparar poliésteres de tereftalato de polietileno en fase fundida que incluyen las etapas de formar una mezcla que comprende etilenglicol, al menos un ácido seleccionado de entre ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico, y un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados, en donde el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados está presente en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en la mezcla que comprende el 100 % en moles; y hacer reaccionar la mezcla en presencia de aluminio, y opcionalmente un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, para obtener el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida.

Aspectos adicionales de la invención son como se dan a conocer y se reivindican en este documento.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se puede entender más fácilmente haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de la invención, que incluye las figuras adjuntas, y a los ejemplos proporcionados. Se ha de entender que esta invención no se limita a los procedimientos y condiciones específicos descritos en los ejemplos, debido a que pueden variar los procedimientos y condiciones específicos del procedimiento para el procesamiento de los artículos de plástico. También se ha de entender que la terminología utilizada tiene meramente el propósito de describir realizaciones particulares y no pretende ser limitante.

Como se utiliza en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, las formas singulares «un», «uno» y «el» incluyen los referentes plurales, a menos de que el contexto claramente dicte lo contrario. Por ejemplo, la referencia a una «preforma», «recipiente» o «botella» o un «artículo» pretende incluir una pluralidad de preformas, recipientes, botellas o artículos.

Mediante «que comprende» o «que contiene» o «que tiene» se quiere indicar que al menos el compuesto, elemento, partícula, etc. citado debe estar presente en la composición o artículo, pero no se excluye la presencia de otros compuestos, materiales, partículas, etc., incluso si estos otros compuestos, materiales, partículas, etc. tienen la misma función que es citada.

También se ha de entender que la mención de una o más etapas del procedimiento no evita la presencia de etapas del procedimiento adicionales, antes, después o que intervengan entre aquellas etapas expresamente identificadas, a menos de que tal etapa del procedimiento sea expresamente excluida por la reivindicación.

La expresión de un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos en el intervalo. La expresión de una temperatura o un intervalo de temperaturas en un procedimiento, o de una mezcla de reacción, o de una masa fundida o aplicada a una masa fundida, o de un polímero o polímero aplicado significa en todos los casos que las condiciones de reacción se establecen a la temperatura especificada o a cualquier temperatura, continua o de forma intermitente, dentro del intervalo; y que la mezcla de reacción, masa fundida o polímero se

someten a la temperatura específica.

Por «átomos» como se utiliza en conjunción con un metal, se quiere expresar que el átomo de metal ocupa cualquier estado de oxidación, cualquier estado morfológico, cualquier estado estructural y cualquier estado químico, ya sea como se añada a o como se presente en el polímero o composición de materia.

Los términos «fase fundida», «producto en fase fundida» y «poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida», etc. tienen por objeto referirse a reacciones en fase fundida y a los productos de tales reacciones. Los productos en fase fundida se pueden aislar en la forma de gránulos o virutas, o se pueden alimentar como una masa fundida directamente desde los terminadores en fase fundida en extrusores y ser dirigidos hacia moldes para preparar artículos conformados, tales como preformas de botellas (por ejemplo, «masa fundida a molde» o «masa fundida a preforma»). A menos de que se especifique lo contrario, el producto en fase fundida puede adoptar cualquier forma, tales como gránulos amorfos, gránulos cristalizados, gránulos en estado sólido, preformas, láminas, botellas, bandejas, tarros, etcétera. En un aspecto, los poliésteres de tereftalato de polietileno en fase fundida útiles de acuerdo con la invención se pueden limitar a aquellos que no han sido sometidos a un incremento del peso molecular en el estado sólido, es decir, aquellos en los que sustancialmente todo su incremento del peso molecular ocurre mientras que están en la fase fundida. La viscosidad inherente es utilizada por los expertos en la materia para estimar el peso molecular construido, de manera que aquellos poliésteres hechos completamente en la fase fundida y sin estado sólido subsecuente tendrán una viscosidad inherente en el momento de uso que no es sustancialmente mayor que la viscosidad inherente lograda durante la polimerización en fase fundida. Estos poliésteres se pueden describir o considerar como poliésteres «solo en fase fundida».

El término «masa fundida» en el contexto de un producto en fase fundida es un término de amplio alcance que se refiere a una corriente que se somete a la reacción en cualquier punto en la fase fundida para preparar un polímero de poliéster, e incluye la corriente en la fase de esterificación aunque la viscosidad de esta corriente típicamente no es significativa, y también incluye la corriente en la fase de policondensación que incluye el prepolímero y las fases de acabado, entre cada fase, y hasta el punto en el que se solidifica la masa fundida. El término «masa fundida» pretende referirse a un producto de poliéster que no se ha sometido a un incremento del peso molecular en el estado sólido, aunque, por supuesto, un producto en fase fundida se puede opcionalmente someter a un incremento de peso molecular en el estado sólido, como queda evidenciado, por ejemplo, por un incremento en la viscosidad inherente, después de lo cual ya no sería considerada una «masa fundida».

El término «metal alcalino» se refiere a cualquier metal del grupo IA de la tabla periódica y, en particular, se refiere a litio, sodio y potasio. El término «metal alcalinotérreo» se refiere a cualquier metal del Grupo IIA de la tabla periódica y, en particular, Mg, Ca o Sr. El aluminio y el metal alcalino o metal alcalinotérreo se pueden proporcionar en una variedad de formas que podrían incluir, por ejemplo, una combinación de hidróxido de litio e isopropóxido de aluminio, así como una combinación de hidróxido de sodio y acetato de aluminio.

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

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

En la que  $\eta_{int}$  = viscosidad intrínseca  $\eta_r$  = viscosidad relativa =  $t_s/t_0$   
 $\eta_{sp}$  = viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

La calibración de los instrumentos incluye un ensayo por duplicado de un material de referencia patrón y aplicar seguidamente ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores «aceptados» de la I.V.

$$\text{Factor de calibración} = \frac{\text{Ih. V. Aceptada de Material de Referencia}}{\text{Promedio de determinaciones por triplicado}}$$

$$\text{I.h. V. corregida} = \text{Ih. V. calculada} \times \text{factor de calibración}$$

La viscosidad intrínseca (Ih.V. o  $\eta_{int}$ ) se puede estimar usando la ecuación de Billmeyer como sigue:

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

La viscosidad inherente (I.V.) se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen estas mediciones de viscosidad de la solución:

5

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

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

$I_n$  = logaritmo natural

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

$t_0$  = tiempo de flujo en blanco de disolvente a través de un tubo capilar

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

En esta invención, las mediciones de la viscosidad inherente (IV) se realizaron en las condiciones descritas anteriormente (a 25 °C a una concentración de polímero de 0,50 g/100 ml de fenol al 60 % y 1,1,2,2-tetracloroetano al 40 %).

Las coordenadas de color  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se miden en discos moldeados por inyección transparentes, de acuerdo con el siguiente procedimiento. Un modelo Mini-Jector 55-1 se utiliza para moldear un disco circular que tiene un diámetro de 40 mm y un grosor de 2,5 mm. Antes del moldeo, los gránulos se secan durante al menos 120 minutos y no más de 150 minutos en un horno de convección mecánico de aire forzado ajustado a 170 °C. Los ajustes del Mini-Jector son los siguientes: zona posterior del calentador = 275 °C; dos zonas de calentamiento frontales = 285 °C; tiempo de ciclo = 32 segundos; y tiempo de inyección 30 segundos. El color del disco moldeado por inyección transparente se mide utilizando un espectrofotómetro HunterLab UltraScan XE®. El espectrofotómetro HunterLab  
25 UltraScan XE® se hace funcionar utilizando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y geometría de esfera de integración. El espectrofotómetro HunterLab UltraScan XE® se pone en cero, se estandariza, se calibra a UV y se verifica en control. La medición del color se hace en el modo de transición total (TTRAN). El valor  $L^*$  indica la transmisión/opacidad de la muestra. El valor « $a^*$ » indica el grado de rojo (+)/verde (-) de la muestra. El valor « $b^*$ » indica el grado de amarillo (+)/azul (-) de la muestra.

30

De manera alternativa, los valores de color se miden sobre gránulos de poliéster cristalizados o polímero cristalizado molido a un polvo que pasa un tamiz de 3 mm. Los gránulos de poliéster o especímenes de polímero que se muelen a un polvo tienen un grado mínimo de cristalinidad del 15 %. El espectrofotómetro HunterLab UltraScan XE® se hace funcionar utilizando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y geometría de esfera de integración. El espectrofotómetro HunterLab UltraScan XE® se pone en cero, se estandariza, se calibra a UV y se verifica en control. La medición del color se lleva a cabo en el modo de reflectancia (RSIN). Los resultados se expresan en la escala de color CIE 1976  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (CIELAB). El valor « $L^*$ » indica la claridad/oscuridad de la muestra. El « $a^*$ » indica el grado de rojo (+)/verde (-) de la muestra. El « $b^*$ » indica el grado de amarillo (+)/azul (-) de la muestra.

40

En un aspecto, la invención se refiere a composiciones de poliéster que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 10 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles. De manera alternativa, la cantidad de residuos del monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados puede estar entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, o entre aproximadamente el 0,5 % en moles y aproximadamente el 2,5 % en moles, en cada caso basada en la cantidad total de los residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles.

50

En otros aspectos, la cantidad de residuos del monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados puede ser al menos del 0,05 % en moles, o al menos del 0,1 % en moles o al menos del 0,25 % en moles. Además, la cantidad de residuos del monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados puede ser de hasta aproximadamente el 3 % en moles, o hasta del 5 % en moles, o hasta del 10 % en moles, en cada caso basada en el cantidad total de los residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles.

55

De acuerdo con la invención, el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida puede comprender, por

ejemplo, residuos de ácido tereftálico, presentes en una cantidad de al menos el 90 % en moles, basada en la cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles, y residuos de etilenglicol, presentes en una cantidad de al menos el 90 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de diol en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles. En realizaciones alternativas, los residuos de ácido tereftálico pueden estar presentes en una cantidad de al menos el 92 % en moles, o al menos el 95 % en moles, en cada caso basada en la cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles, y los residuos de etilenglicol pueden estar presentes en una cantidad de al menos el 92 % en moles, o al menos el 95 % en moles, en cada caso basada en una cantidad total de residuos de diol en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles.

El poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida útil de acuerdo con la invención incluye uno o más monómeros que tienen dos o más anillos aromáticos fusionados, por ejemplo ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo; ácido 9-antracencarboxílico; ácido 2,6-antracenicarboxílico; 2,6-antracenicarboxilato de dimetilo; ácido 1,5-antracenicarboxílico; 1,5-antracenicarboxilato de dimetilo; ácido, 1,8-antracenicarboxílico; o 1,8-antracenicarboxilato de dimetilo. De esta manera, en un aspecto la invención se refiere a composiciones de poliéster en las cuales el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados comprende ácido 2,6-naftalenodicarboxílico presente en una cantidad, por ejemplo, de entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles. De manera alternativa, el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico se puede presentar, por ejemplo, en una cantidad de entre aproximadamente el 0,5 % en moles y aproximadamente el 2,5 % en moles, o según se describe en otras partes de este documento con respecto al uno o más monómeros que tienen dos o más anillos aromáticos fusionados.

Las composiciones de poliéster de la invención comprenden además aluminio y, opcionalmente, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, por ejemplo litio.

Las composiciones de poliéster de la invención pueden comprender además residuos de ácido fosfórico.

En algunos aspectos de la invención, las composiciones de poliéster pueden no comprender otros metales que tengan efecto catalítico y pueden, por ejemplo, no comprender antimonio o germanio o titanio. Por consiguiente, tales composiciones y los poliésteres presentes en ellas se pueden preparar en ausencia de antimonio o germanio o titanio, o mezclas de estos metales.

El aluminio de las composiciones de poliéster se puede aportar en una variedad de formas, según se describe en otras partes de este documento, y se puede aportar en diversas cantidades, por ejemplo en una cantidad de entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 150 ppm de átomos de aluminio, o de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, o de entre 5 ppm y 60 ppm de átomos de aluminio, en cada caso basada en el peso total de la composición de poliéster.

De manera similar, el metal alcalino o metal alcalinotérreo opcional se puede aportar en una variedad de formas, según se describe en otras partes de este documento, y puede comprender litio, por ejemplo, presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 400 ppm de átomos de litio, o de entre 30 ppm y 250 ppm de átomos de litio, en cada caso basada en el peso total de la composición de poliéster.

En otro aspecto, el aluminio se puede presentar en una cantidad de entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster; y el metal alcalino o metal alcalinotérreo puede comprender litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total de la composición de poliéster.

En todavía otro aspecto, las composiciones de poliéster de la invención pueden comprender además fósforo, presente en una cantidad de entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 300 ppm de átomos de fósforo, o de entre 12 ppm y 250 ppm, o de entre 15 ppm y 200 ppm, en cada caso basada en el peso total de la composición de poliéster. De manera alternativa, la cantidad de fósforo presente se puede definir como una proporción molar de fósforo al total combinado de aluminio y metal alcalino o metal alcalinotérreo opcional, y de esta manera varía, por ejemplo, entre aproximadamente 0,25 moles de fósforo por mol de aluminio y metal alcalino o metal alcalinotérreo opcional, y aproximadamente 3 moles de fósforo por mol de aluminio y metal alcalino o metal alcalinotérreo opcional.

El fósforo se puede aportar como un compuesto de fósforo que contiene uno o más átomos de fósforo, y especialmente triésteres de fosfato, compuestos de fósforo ácidos o sus derivados de éster, y sales de amina de

compuestos que contienen fósforo ácido.

Entre los ejemplos específicos de compuestos de fósforo se incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, ácidos alquilfosfónicos, derivados de ácido fosfónico y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluidos ésteres de fosfatos ácidos como mono- y di-ésteres de fosfatos y ésteres de fosfatos no ácidos (por ejemplo, triésteres de fosfato) como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), triésteres de fosfatos oligómeros, fosfato de triocetilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, metil-fosfonato de dimetilo, metilendifosfonato de tetrakispropilo, mono-, di- y tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o 2-etilhexanol o mezclas de cada uno de ellos.

En un aspecto adicional, los poliésteres de tereftalato de polietileno en fase fundida de la invención pueden tener una I.V., obtenida a partir de una reacción de polimerización en fase fundida, de al menos 0,72 dL/g, o al menos 0,75 dL/g, o al menos 0,78 dL/g, o al menos 0,80 dL/g, o según se describe en otras partes de este documento. Estos poliésteres se pueden someter después a un incremento adicional del peso molecular en el estado sólido, como queda evidenciado por un incremento de la viscosidad inherente, o alternativamente, sustancialmente todo su incremento del peso molecular puede ocurrir mientras que están en la fase fundida. Así pues, los poliésteres de tereftalato de polietileno en fase fundida de la invención pueden tener una I.V., lograda durante una polimerización en fase fundida, de al menos 0,72 dL/g, o al menos 0,75 dL/g, o al menos 0,78 dL/g, o al menos 0,80 dL/g, o según se describe en otras partes de este documento. La viscosidad inherente puede disminuir después debido al procesamiento subsecuente, especialmente a temperaturas elevadas, de tal manera que puede ser deseable una mayor viscosidad inherente con el fin de compensar esta pérdida subsecuente del peso molecular.

En un aspecto adicional, se dan a conocer composiciones de poliéster que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles; aluminio presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster; y litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total de la composición de poliéster.

En todavía otro aspecto, se dan a conocer artículos que incluyen un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles; aluminio presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total del artículo; y litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total del artículo. Estos artículos se pueden presentar, por ejemplo, en forma de una botella, una preforma, un tarro o una bandeja.

En todavía otro aspecto, la invención se refiere a procedimientos para hacer un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida, que incluye las etapas de formar una mezcla que comprende etilenglicol, al menos un ácido seleccionado de entre ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico, y un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados, en donde el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados está presente en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en la mezcla que comprende el 100 % en moles; y hacer reaccionar la mezcla en presencia de aluminio y un metal alcalino o un metal alcalinotérreo para obtener el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida. De manera alternativa, el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados puede estar presente en una cantidad de entre aproximadamente el 0,5 % en moles y aproximadamente el 2,5% en moles.

En un aspecto adicional, la mezcla puede comprender ácido tereftálico, presente en una cantidad de al menos el 90 % en moles, basada en la cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en la mezcla que comprende el 100 % en moles, y el etilenglicol puede estar presente en la mezcla en una cantidad de al menos el 90 % en moles, basada en una cantidad total de dioles en la mezcla que comprende el 100 % en moles.

En todavía otro aspecto, el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados aportado a la mezcla puede incluir uno o más de: ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo; ácido 9-

antracencarboxílico; ácido 2, 6-antracencarboxílico; 2,6-antracencarboxilato de dimetilo; ácido 1,5-antracencarboxílico; 1,5-antracencarboxilato de dimetilo; ácido 1,8-antracencarboxílico; o 1,8-antracencarboxilato de dimetilo, y puede ser especialmente, por ejemplo, ácido 2,6-naftalenocarboxílico, presente en la mezcla en una cantidad, por ejemplo, de aproximadamente el 0,5 % en moles y aproximadamente el 5 2,5 % en moles.

En un aspecto adicional, el metal alcalino o metal alcalinotérreo puede comprender litio, por ejemplo, y no puede comprender antimonio o germanio. En todavía otro aspecto, el aluminio puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 200 ppm de átomos de aluminio, o 10 de entre 3 ppm y 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido.

En todavía otro aspecto, el metal alcalino o metal alcalinotérreo aportado a la mezcla puede comprender litio, por ejemplo en una cantidad de entre 6 ppm y 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido. 15

En todavía otro aspecto, se puede aportar el aluminio a la mezcla en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido; y el metal alcalino o metal alcalinotérreo puede comprender litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido. 20

En todavía otro aspecto, los procedimientos de la invención incluyen una etapa adicional de añadir fósforo al poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido, en una cantidad de entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 300 ppm de fósforo, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido, o según se describe en otras partes de este documento. 25

En un aspecto adicional, el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido pueden tener una I.V. de al menos 0,72 dL/g, o al menos 0,78 dL/g, o según se describe en otras partes de este documento. En todavía otro aspecto, los procedimientos de la invención pueden excluir una etapa de polimerización en estado sólido y, de esta manera, pueden excluir opcionalmente las composiciones que tengan un incremento significativo del peso molecular en el estado sólido. En este aspecto, la I.V. se puede lograr completamente en la fase fundida. 30

Los inventores han descubierto inesperadamente que, en los procedimientos en fase fundida para la fabricación de poliésteres de tereftalato de polietileno, ya sea con homopolímeros o copolímeros, y especialmente aquellos llevados a cabo en la ausencia de antimonio, por ejemplo, incluyendo aluminio y un metal alcalino o un metal alcalinotérreo como catalizadores, o titanio como se describe y se reivindica en la solicitud copendiente con esta solicitud, la inclusión de un comonomero que contiene dos o más anillos aromáticos fusionados, tal como ácido 2,6-naftalenocarboxílico, mejora significativamente la estabilidad termo-oxidante de estas resinas de PET. En concreto, 40 se observa una menor pérdida de peso molecular durante el secado al aire.

Los inventores han encontrado que las composiciones fabricadas utilizando un sistema de catalizador exento de antimonio son inestables desde el punto de vista termo-oxidante en los secadores de los clientes a las temperaturas habitualmente usadas. Esta inestabilidad causa que los polímeros pierdan peso molecular y desarrollen color 45 cuando se secan a las temperaturas necesarias para asegurar un procesamiento fiable y una fabricación de preformas exentas de defecto. Como se muestra en los ejemplos, la inclusión de comonomeros con dos o más anillos aromáticos fusionados reduce significativamente la cantidad de pérdida de peso molecular durante el secado simulado.

50 Los inventores han encontrado que la incorporación de al menos una fuente de aluminio, y opcionalmente al menos una fuente de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, y un comonomero con dos o más anillos aromáticos fusionados en la cadena principal del comonomero, en un procedimiento en fase fundida para producir los poliésteres de tereftalato de polietileno, da como resultado un producto de poliéster que tiene una estabilidad termo-oxidante mejorada. Entre los ejemplos de comonomeros aceptables se incluyen ácido 2,6-naftalenocarboxílico, 55 2,6-naftalenocarboxilato de dimetilo, ácido 9-antracencarboxílico, ácido 2,6-antracencarboxílico, 2,6-antracencarboxilato de dimetilo, ácido 1,5-antracencarboxílico, 1,5-antracencarboxilato de dimetilo, ácido 1,8-antracencarboxílico, 1,8-antracencarboxilato de dimetilo y derivados similares de antraceno, naftaleno, fenantreno y pireno.

Las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención permiten el secado a temperaturas de secado estándar, al tiempo que se mantiene un peso molecular satisfactorio.

Los poliésteres de tereftalato de polietileno en fase fundida de la invención incluyen al menos un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida. En una realización, el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida es poliéster de tereftalato de polietileno virgen (por ejemplo, no reciclado). En una realización, el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida no comprende ningún tereftalato de polietileno reciclado con posterioridad al consumo. En una realización, el al menos un poliéster de tereftalato de polietileno no comprende ningún tereftalato de polietileno reciclado con anterioridad al consumo.

En un aspecto, el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida comprende:

(a) residuos de al menos un componente de ácido carboxílico en los que al menos el 90 % en moles de los residuos son residuos de ácido tereftálico, basado en el 100 % en moles de los residuos de al menos un componente de ácido carboxílico, y

(b) residuos de al menos un componente de hidroxilo en los que al menos el 90 % en moles de los residuos son residuos de etilenglicol, basado en el 100 % en moles de los residuos de al menos un componente de hidroxilo. En una realización, el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida comprende además hasta el 10 % en moles de residuos seleccionados entre residuos de ácido isoftálico, residuos de dietilenglicol, residuos de 1,4-ciclohexanodiol (CHDM) y residuos de derivados de los mismos. Los intervalos ejemplares no limitantes para los residuos de ácido isoftálico son del 0,5-5,0 % en moles en relación con los componentes de diácido totales, para los residuos de dietilenglicol son del 0,5-4,0 % en peso basado en el peso del polímero, y para los residuos de CHDM son del 0,5-4,0 % en moles en relación con los componentes de glicol. En una realización, las composiciones de poliéster comprenden además residuos de ácido fosfórico.

En un aspecto, las composiciones de poliéster comprenden aluminio, y el metal alcalino o metal alcalinotérreo comprende litio. En otro aspecto, la cantidad de aluminio puede ser de entre 3 ppm y 100 ppm, basada en el peso total de la composición de poliéster. En todavía otro aspecto, la cantidad del al menos un metal alcalino o metal alcalinotérreo puede ser de entre 3 ppm y 100 ppm, basada en el peso total de la composición de poliéster. En otro aspecto, el metal alcalino o metal alcalinotérreo comprende un metal alcalino, presente en las composiciones de poliéster en una cantidad de entre 3 ppm y entre 20 ppm de metal alcalino, basada en el peso total de las composiciones de poliéster.

El aluminio útil en las composiciones y procedimientos de la invención se puede aportar en una variedad de formas y cantidades. Por ejemplo, el aluminio estará presente típicamente como un residuo de aluminio, es decir, un radical restante en una masa fundida del polímero tras la adición de átomos de aluminio al procedimiento en fase fundida para fabricar el polímero de poliéster, y no se limita el estado de oxidación, estado morfológico, estado estructural o estado químico del compuesto de aluminio añadido o del residuo presente en las composiciones. El residuo de aluminio se puede presentar en la misma forma que el compuesto de aluminio añadido a la reacción en fase fundida, pero típicamente estará alterado, puesto que el aluminio participa en acelerar la velocidad de policondensación.

Con el término «átomos de aluminio» o «aluminio» se entiende la presencia de aluminio en el polímero de poliéster detectada mediante cualquier técnica analítica adecuada, independientemente del estado de oxidación del aluminio. Entre los procedimientos de detección adecuados para la presencia de aluminio se incluyen espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). La concentración de aluminio se comunica como las partes por millón de los átomos de metal basadas en el peso de las composiciones de polímero. El término «metal» no implica un estado de oxidación particular.

Se puede añadir aluminio a los procedimientos de la invención como un compuesto o como un metal, siempre y cuando el aluminio sea fundamentalmente activo como un catalizador en la fase de policondensación, ya sea solo o en combinación con el metal alcalino o metal alcalinotérreo. Los óxidos de aluminio no se incluyen dentro del significado de un compuesto de aluminio o metal, debido a que son insolubles y tienen, en cualquier caso, poca actividad catalítica en la masa fundida del polímero. Es deseable seleccionar un compuesto de aluminio el cual se pueda disolver en un diluyente o un portador que sea volátil y/o reactivo con los ingredientes que forman el poliéster. Los compuestos de aluminio también se pueden añadir como lechadas o suspensiones en un líquido que es volátil y/o reactivo con los ingredientes que forman el poliéster. Una manera de adición de los compuestos de aluminio consiste en la adición a un tanque de mezcla del catalizador, que forma parte de los equipos de procesamiento en fase fundida del poliéster. El tanque de mezcla del catalizador también puede contener un compuesto de metal

alcalino o un compuesto alcalinotérreo, así como un disolvente adecuado, por ejemplo etilenglicol.

Entre los ejemplos adecuados de compuestos de aluminio se incluyen 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-ter-butirato de aluminio, diisopropilato de mono-sec-butoxialuminio y quelatos de aluminio, en los cuales el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio es parcialmente o completamente sustituido por agentes quelantes, tales como un acetoacetato de alquilo o acetilacetona, tal como acetoacetato de etilo, diisopropilato de aluminio, tris(acetoacetato de etilo) de aluminio, acetoacetato de alquilo-diisopropilato de aluminio, bis(acetoacetato de etilo), monoacetilacetato de aluminio, tris(acetato de acetilo) de aluminio, acetilacetato de aluminio.

La cantidad de aluminio presente de acuerdo con la invención puede ser de al menos 1 ppm, o al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 8 ppm, o al menos 10 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 átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster, o basada en el peso total de la mezcla de reacción, según sea el caso. Se cree que incrementar la proporción molar del metal alcalino o alcalinotérreo al aluminio (M:Al) incrementa la velocidad de reacción. Por lo tanto, cargas bajas de aluminio pueden dar una velocidad razonable con una M:Al de moderada a alta, al tiempo que dan velocidades bajas con una proporción molar de M:Al baja.

Los metales alcalinos o metales alcalinotérreos útiles en las composiciones y procedimientos de la invención se pueden aportar en una variedad de formas y cantidades, y están típicamente presentes como un residuo de metal alcalino o un residuo de metal alcalinotérreo, estando presentes los átomos de metal alcalino o átomos de metal alcalinotérreo en el polímero de poliéster en cualquier forma o estado de oxidación. Sus estados de oxidación o estados físico, morfológico, estructural o químico últimos no están limitados. La palabra «metal alcalino» o «metal alcalinotérreo» o «metal» incluye el átomo en su estado elemental o en un estado de oxidación que corresponda a sus valencias admisibles en su grupo periódico. De igual manera, en el momento de adición no está limitado el estado químico del compuesto de metal alcalinotérreo o compuesto de metal alcalino.

Los metales alcalinos y metales alcalinotérreos útiles de acuerdo con la invención son aquellos metales del grupo IA y del grupo IIA de la tabla periódica, que incluyen, sin limitación, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y, especialmente, Li, Na o K. Si las velocidades rápidas y la claridad son la principal preocupación, Li puede ser preferente. Si el color es la principal preocupación, Na puede ser preferente. Los metales se pueden añadir a la fase fundida como compuestos de metal (que incluyen un complejo o una sal) que tienen contraiones, por ejemplo hidróxidos, carbonatos y ácidos carboxílicos.

Esta invención se puede ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque deberá entenderse que estos ejemplos se incluyen simplemente a efectos de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención, a menos de que se indique específicamente lo contrario.

## EJEMPLOS

### Ejemplos 1-6

Síntesis de los oligómeros: Se prepararon oligómeros de tereftalato de polietileno a partir de ácido tereftálico y etilenglicol virgen y, en algunos casos, con diversas cantidades de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico adquirido a Aldrich Chemical Company (n.º de ref. 301353, [1141-38-4]), o con ácido isoftálico o ciclohexanodimetanol, según se describe a continuación. Se cargó a cada lote una mezcla acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) en agua para reducir la cantidad de dietilenglicol formado durante la reacción de esterificación. El TMAH se adquirió a Aldrich Chemical Company (n.º de ref. 328251, [75-59-2]) y se diluyó 1 parte en 10 partes de agua destilada antes del uso. En cada caso, todas las materias primas se mezclaron conjuntamente en un vaso de precipitados de polietileno de 2 litros y luego se cargaron en un reactor Parr de alta presión. Asimismo, se preparó un oligómero de control que contenía un dos por ciento en moles de modificación de isoftalato a partir de un material de partida de ácido isoftálico de BP-Amoco. Se preparó otro oligómero de control que contenía como material de partida ciclohexanodimetanol de Eastman.

En la tabla siguiente se muestran las cargas de reactivos típicas para el reactor de esterificación. La «proporción molar tal cual se carga» fue de entre 1,6 moles de glicol y 1,0 moles de ácidos totales, y el rendimiento de agua esperado fue de 144 gramos. No estuvo presente ningún catalizador durante la etapa de esterificación.

Tabla 1

Materias primas cargadas en el reactor de esterificación:						
Reactivo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Ácido tereftálico	664,6 4g [4,00 moles]	651,3 5g [3,98 moles]	664,65g [4,00 moles]	661,3 5g [3,98 moles]	651,4 0g [3,91 moles]	651,3 8g [3,92 moles]
Etilenglicol	397,2 8g [6,40 moles]	397,2 5g [6,40 moles]	397,22g [6,40 moles]	397,2 5g [6,40 moles]	397,2 8g [6,40 moles]	397,3 2g [6,40 moles]
2,6-ácido naftalenodicarboxílico	0g	0g	0g	4,32g [0,02 moles]	8,71g [0,04 moles]	17,20 g [0,08 moles]
Ácido isoftálico	0g	13,32 g [0,08 moles]	0g	0g	0g	0g
Ciclohexanodimetanol	0g	0g	10,43g [0,07 moles]	0g	0g	0g
Solución de TMAH - H <sub>2</sub> O	0,5g	0,5g	0,6g	0,5g	0,4g	0,7g

- 5 El reactor utilizado para llevar a cabo la esterificación tenía un volumen de 2 litros y se equipó con una columna con relleno calentada, para la separación y eliminación del subproducto de reacción. La columna de relleno estaba conectada a un condensador enfriado con agua, el cual estaba, a su vez, conectado a un regulador de presión y alojaba la fuente de nitrógeno. El flujo de nitrógeno en el sistema se controlaba mediante este regulador. El volumen de nitrógeno que se ha de purgar del sistema se determinó sobre la base de la salida de un transductor de presión
- 10 localizado en la cabeza del reactor. La salida del vapor de reacción, la cual se enfrió en la sección del condensador, se recogió y se midió su masa continuamente con el fin de estimar el grado de reacción. La unidad estaba provista de un agitador de estilo «hélice» para proporcionar agitación.

Las condiciones de reacción se controlaron y se monitorizaron utilizando un sistema de adquisición de datos y

15 control distribuido por Camile®. Los parámetros de reacción objetivo fueron los que se muestran en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Fase	Duración (minutos)	Temperatura del reactor (°C)	Presión del reactor (psig)	Velocidad de agitación (rpm del eje)	Temperatura de la columna (°C)
1	5	25	40	180	25
2	60	245	40	180	25
3	5	245	40	180	150
4	200	245	40	180	150
5	25	245	0	0	25
6	1	25	0	0	0

20

- Una vez finalizada la secuencia de reacción, el producto se retiró del reactor Parr por medio de una válvula de sellado de ribete equipada en la sección inferior del reactor. Una parte pequeña de la mezcla de reacción se recogió en un bandeja de aluminio con una profundidad de media pulgada (1,27 cm) y tres pulgadas de diámetro (7,62 cm) para la evaluación del color. El oligómero restante se drenó en una bandeja de acero inoxidable y se dejó solidificar
- 25 antes de sumergirlo en nitrógeno líquido. El oligómero enfriado se pulverizó con un martillo para producir un polvo grueso adecuado para la polimerización.

El oligómero producto se analizó mediante NMR de protones para determinar la composición, proporción molar de EG a ácidos totales, grado de polimerización y contenido de dietilenglicol. El color se midió en el disco enfriado de

30 oligómero recogido en la bandeja de aluminio, según se describió anteriormente. La medición se realizó con ayuda de un instrumento Hunter Ultrascan XE.

Síntesis del polímero (Ejemplos 1-6): Las muestras del oligómero granular de cada ciclo en el Parr se cargaron a una serie matraces de fondo redondo de pared gruesa de 500 ml para su polimerización. Se usó una carga de

35 catalizador de nueve partes por millón de litio y veinte partes por millón de aluminio basado en el rendimiento

esperado de cien gramos de producto de polímero. El litio y el aluminio se introdujeron en el oligómero como una solución de hidróxido de litio (Aldrich 402974, [1310-66-3]) e isopropilato de aluminio (Aldrich 220418, [555-31-7]) en dietilenglicol. La adición de la mezcla de catalizador se hizo utilizando una jeringa.

- 5 A continuación se insertó en el matraz un agitador de acero inoxidable (paleta de 2" (5,04 cm) de diámetro) y luego cada matraz se equipó con una cabeza adaptadora de polímero. Esta cabeza incluyó una boquilla para la unión de una línea de purga de nitrógeno, un puerto con pared de caucho para la inyección de aditivos, una sección tubular de interior liso para el eje de agitación y dos juntas macho de 24/40 ahusadas estándar: una para inserción en la junta hembra del matraz y la segunda, la cual está orientada a un ángulo de 45° con respecto a la primera, se conectó a una sección de tubo de vidrio que terminaba en un sistema condensador de vacío. Se insertó un cojinete tubular de teflón en la sección de interior liso del adaptador. El eje de agitación de acero inoxidable se pasó a través del diámetro interior de este cojinete y se acopló una sección de manguera de caucho alrededor del eje de agitación y sobre el diámetro exterior del tubo de vidrio. Este conjunto permite lograr un sello hermético al vacío de baja fricción entre el eje de agitación y la cabeza adaptadora del matraz de reacción. El aparato ensamblado se sujetó en una «plataforma» de polimerización, y el eje de agitación se conectó a un motor de agitación de 1/8 caballos de potencia. La plataforma de polimerización incluyó un baño de metal fundido, el cual se podía subir para aportar calor al matraz. El motor de agitación también se podía subir o bajar para asegurar que el álabe del agitador estaba completamente sumergido en el oligómero/polímero fundido mientras se llevaba a cabo la reacción.
- 10
- 15
- 20 En la tabla 3 se muestran las condiciones típicas de la reacción de polimerización en fase fundida. Como ocurre en el caso de la reacción de secuencia de esterificación, los parámetros se monitorizaron y se controlaron utilizando un sistema Camile®.

**Tabla 3**

25

Número de fase	Duración (minutos)	Temperatura (°C)	Presión del sistema (mmHg)	Velocidad de agitación (rpm del eje)
1	0,1	275	760	0
2	10	275	760	150
3	2	275	140	300
4	1	275	141	300
5	10	275	51	300
6	5	275	51	300
7	2	275	140	300
8	2	275	140	300
9	2	275	4,5	300
10	20	275	4,5	300
11	10	275	0,5	30
12	180	275	0,5	30
13	0,1	275	0,5	30
14	1	275	600	30
15	1	275	600	30
16	1	275	600	30
17	1	275	600	0

- Al final de la secuencia de reacción, se bajó el baño de metal y se dejó enfriar la masa de polímero. Después de diez a quince minutos, el polímero se había solidificado y el baño de calentamiento se subió para volver a fundir el polímero y permitir que se soltase de las paredes del matraz. Tras un enfriamiento durante unos quince minutos adicionales, se rompió el matraz y se sumergió la masa de polímero sólida en nitrógeno líquido. La masa de polímero enfriada se retiró de la varilla de agitación utilizando un ariete hidráulico equipado con un accesorio de cincel. Los «terrones» del polímero recogidos se enfriaron nuevamente en nitrógeno líquido y finalmente se molieron en un molino Wiley. El molino estaba equipado con una malla con orificios de 3 mm de diámetro. El polímero molido grueso resultante se recogió y se sometió a diversas pruebas analíticas.
- 30
- 35

**Ejemplos 7 y 8**

Mezcla de resinas (Ejemplos 7 y 8): Las resinas se mezclaron utilizando un extrusor Sterling con un tornillo de uso

general de 1,5 pulgadas (3,81 cm) de diámetro que giró a 100 rpm. La zona 1 del extrusor se ajustó a 260 °C. Las zonas 2 y 3 se ajustaron a 280 °C. El molde estaba a 260 °C. El polímero de naftenato de polietileno usado para la mezcla, el cual contenía un 8 por ciento en moles de restos de ácido tereftálico basado en los diácido totales, se secó a 160 °C en aire durante 18 horas antes de la extrusión y la muestra de tereftalato de polietileno, la cual contenía 9 ppm de Li y 12 ppm de Al como residuos de catalizador, se secó a 150 °C en aire durante 8 horas antes de la extrusión. La muestra 7 fue simplemente el control de tereftalato de polietileno extrudido. La muestra 8 fue una mezcla de 29,70 libras (13,47 kg) de la resina de tereftalato de polietileno con 0,30 libras (0,14 kg) de la resina de naftenato de polietileno ligeramente modificada, la cual produjo un polímero que contenía el 1 por ciento en moles de monómero de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico basado en el contenido de monómero de diácido total. Los ejemplos 7 y 8 se realizaron en forma de gránulos cilíndricos.

Prueba de estabilidad termo-oxidante (TOS): Se evaluó la estabilidad termo-oxidante de los ejemplos 1-8 haciendo pasar aire seco y caliente a través de las partículas de PET a 12 scfh (20,39 m<sup>3</sup>/h) y 192 °C. El aparato de laboratorio consistió de una frita de filtro encamisado de vidrio con la muestra colocada sobre la frita. Se introdujo aire seco en la muestra desde abajo tras pasar a través de una espiral de vidrio y calentarse por contacto indirecto con un reflujo de 1-octanol. La temperatura de muestra se midió mediante un termopar colocado directamente en la muestra. Las muestras se retiraron a t = 1, 2, 4, 6, 8 y 24 horas y se analizó su viscosidad inherente, como ya se ha descrito en la tabla 4 anterior.

Tabla 4. Prueba TOS de las muestras 1-6

Ejemplo	Descripción de la composición (tal como se carga en el reactor de esterificación)	I.V. después de calentar en corriente de aire durante										Pérdida total de I.V.
		0 horas	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	24 horas				
1	100 % en moles de tereftalato, 100 % en moles de etilenglicol	0,665	0,639	0,636	0,622	0,604	0,582	0,516	0,149			
2	98 % en moles de tereftalato, 2 % en moles de isoftalato, 100 % en moles de etilenglicol	0,713	0,684	0,673	0,618	0,572	0,564	0,497	0,216			
3	100 % en moles de tereftalato, 98,9 % en moles de etilenglicol, 1,1 % en moles de 2,4-ciclohexanodimetanol	0,777	0,684	0,628	0,582	0,541	0,529	0,481	0,296			
4	99,5 % en moles de tereftalato, 0,5 % en moles de naftalato, 100 % en moles de etilenglicol	0,741	0,755	0,735	0,713	0,684	0,668	0,587	0,154			
5	99,0 % en moles de tereftalato, 1,0 % en moles de naftalato, 100 % en moles de etilenglicol	0,741	0,725	0,719	0,694	0,676	0,660	0,608	0,134			
6	98,0 % en moles de tereftalato, 2,0 % en moles de naftalato, 100 % en moles de etilenglicol	0,818	1,215	0,805	0,798	0,794	0,782	0,745	0,073			

**Tabla 5.** Prueba TOD de las muestras 7 y 8

Muestra	Descripción	I.V. después de calentar en corriente de aire durante								Pérdida de IV total
		0 horas	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas	24 horas		
7	Control	0,752	0,732	0,716	0,669	0,664	0,634	0,590	0,162	
8	1 % en moles de resto de naftaleno	0,735	0,724	0,718	0,698	0,693	0,691	0,675	0,060	

Los resultados de las tablas 4 y 5 muestran que la inclusión de resto de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico en PET 5 catalizado con Li/Al aumentó sustancialmente la estabilidad termo-oxidativa de la resina. En concreto, se observa una menor pérdida de peso molecular y, por consiguiente, una menor ruptura de la IV, frente a una serie de controles.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de poliéster que comprende:
- 5 un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 10 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles;
- 10 aluminio; y  
opcionalmente, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.
2. El polímero de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida comprende:
- 15 (a) residuos de ácido tereftálico, presentes en una cantidad de al menos el 90 % en moles, basada en la cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles, y  
(b) residuos de etilenglicol, presentes en una cantidad de al menos el 90 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de diol en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles.
- 20 3. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados comprende uno o más de: ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; 2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo; ácido 9-antracencarboxílico; ácido 2,6-antracencarboxílico; 2,6-antracencarboxilato de dimetilo; ácido 1,5-antracencarboxílico; 1,5-antracencarboxilato de dimetilo; ácido 1,8-antracencarboxílico; o 1,8-antracencarboxilato de dimetilo.
- 25 4. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados es ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.
- 30 5. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el metal alcalino o metal alcalinotérreo está presente y comprende litio.
6. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la composición de poliéster comprende además residuos de ácido fosfórico.
- 35 7. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el aluminio está presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster.
- 40 8. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el metal alcalino o metal alcalinotérreo está presente y comprende litio, presente en una cantidad de entre 30 ppm y 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total de la composición de poliéster.
- 45 9. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el aluminio está presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster; y el metal alcalino o metal alcalinotérreo está presente y comprende litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total de la composición de poliéster.
- 50 10. La composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida tiene una I.V., obtenida de una reacción de polimerización en fase fundida, de al menos 0,72 dL/g.
- 55 11. Una composición de poliéster que comprende:  
un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 10 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de

polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles;  
aluminio presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total de la composición de poliéster; y  
litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio,  
5 basada en el peso total de la composición de poliéster.

12. Un artículo que comprende:

un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que tiene incorporado en el mismo residuos de ácido 2,6-  
10 naftalenodicarboxílico, en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 10 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que comprende el 100 % en moles;  
aluminio presente en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm de átomos de aluminio, basada en el peso total del artículo; y  
15 litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total del artículo.

13. Un procedimiento para hacer un poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida que consiste en:

20 formar una mezcla que comprende etilenglicol, al menos un ácido seleccionado de entre ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico, y un monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados, en donde el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados está presente en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % en moles y aproximadamente el 3 % en moles, basada en una cantidad total de residuos de ácido dicarboxílico en la mezcla que comprende el 100 % en moles; y  
25 hacer reaccionar la mezcla en presencia de aluminio, y opcionalmente un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, para obtener el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el monómero que tiene dos o más anillos aromáticos fusionados comprende ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, presente en una cantidad de  
30 entre aproximadamente el 0,5 % en moles y aproximadamente el 2,5 % en moles.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el metal alcalino o metal alcalinotérreo está presente y comprende litio.

35 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque los átomos de aluminio están presentes en una cantidad de entre aproximadamente 3 ppm y aproximadamente 100 ppm, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido; y en donde el metal alcalino o metal alcalinotérreo está presente y comprende litio presente en una cantidad de entre aproximadamente 4 ppm y aproximadamente 250 ppm de átomos de litio, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en  
40 fase fundida obtenido.

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende una etapa adicional de:

añadir fósforo al poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido, en una cantidad de entre  
45 aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 300 ppm de fósforo, basada en el peso total del poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido.

18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el poliéster de tereftalato de polietileno en fase fundida obtenido tiene una I.V. de al menos 0,72 dL/g lograda en la fase fundida.  
50

19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el procedimiento no comprende polimerización en estado sólido.