

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 213**

51 Int. Cl.:

C08G 63/84 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2009 E 09703813 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2235088**

54 Título: **Productos en fase fundida de poliéster y proceso para su fabricación**

30 Prioridad:

22.01.2008 US 17365

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

24.05.2016

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:

**WHITE, ALAN WAYNE;
QUILLEN, DONNA RICE;
WEINHOLD, STEPHEN;
PEARCY, BARRY GLEN y
JENKINS, JASON CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 571 213 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

Productos en fase fundida de poliéster y proceso para su fabricación

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a polímeros de poliéster que comprenden al menos un poliéster de tereftalato de polietileno; al menos un compuesto de metal alcalino y aluminio; según la reivindicación 1. La invención también se refiere a artículos que contienen al menos un producto en fase fundida de polímero de poliéster según la reivindicación 4.

10 Esta invención también se refiere a un proceso de fabricación de un producto en fase fundida de polímero de poliéster según la reivindicación 6.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Determinadas composiciones de poliéster, adecuadas para el modelado, son útiles en el envasado, como en la fabricación de envases para bebidas. Por ejemplo, algunos polímeros de poli(tereftalato de etileno) («PET») son útiles para este fin, y el PET se ha hecho popular debido a su ligereza, transparencia y estabilidad química.

20 El PET se produce normalmente en un proceso de dos etapas, empezando con una etapa en fase fundida seguida de una etapa en estado sólido. La etapa en fase fundida típicamente es un proceso en tres fases. En primer lugar, en la etapa de esterificación, se hace reaccionar etilenglicol con ácido tereftálico en una pasta en suspensión a presión positiva y a una temperatura de 250-280 °C lo que da lugar a un PET oligomérico. A continuación, el oligómero se calienta a una temperatura ligeramente superior, normalmente a 260-290 °C y la presión positiva se cambia a un ligero vacío, normalmente 20-100 mm, para obtener el prepolímero. Finalmente, el prepolímero se convierte en el

25 polímero final siguiendo la reducción de la presión a 0,5-3,0 mm y, en ocasiones, elevando la temperatura. Una vez completado el proceso de fusión en tres fases, típicamente las pellas obtenidas al final de la etapa de polímero se aumentan de peso molecular mediante un proceso en estado sólido. Normalmente, ambas etapas de fase fundida y proceso en estado sólido se realizan en presencia de un catalizador de antimonio.

30 No obstante, el antimonio puede ser problemático. Cuando se utiliza un catalizador de policondensación para el poliéster y el poliéster se moldea en forma de botella, por ejemplo, esta botella es generalmente opaca y, a menudo, tiene una apariencia oscura debido al catalizador de antimonio que se reduce a metal antimonio.

35 Las desventajas implicadas en el uso de antimonio, al igual que otros factores, llevaron al desarrollo de un proceso solo en fase de fusión sin antimonio. No obstante, la estabilidad oxidativa del PET preparado mediante este procedimiento puede verse disminuida y tener como consecuencia la reducción del peso molecular cuando el PET se expone al aire a temperaturas próximas o superiores a 165 °C. Esto es problemático porque el PET tiene que secarse antes de ser procesado y el secado del PET generalmente tiene lugar por encima de 165 °C.

40 Por tanto, sigue existiendo una necesidad en la técnica para que el PET pueda fabricarse mediante un proceso de solo una fase fundida sin antimonio y que tenga una mayor estabilidad oxidativa. El aumento de la estabilidad puede permitir el secado a temperaturas más altas. Adicionalmente, puede eliminarse la necesidad de producir PET de mayor peso molecular para compensar la descomposición del peso molecular.

45 En los documentos JP 2002-332337, EP 1 227 117 y US 2 720 506 se describen polímeros de PET que comprenden un catalizador de metal alcalino y aluminio. En los documentos EP 620 245 y WO 2006/032022 se describen antioxidantes fenólicos que aumentan la estabilidad oxidativa de los copolímeros de PET.

RESUMEN DE LA INVENCION

50

Hemos encontrado que la incorporación de al menos un compuesto de metal alcalino y aluminio y al menos un estabilizante fenólico en un proceso de solo una fase fundida para la fabricación de un polímero de poliéster puede proporcionar un aumento de la estabilidad oxidativa de modo que el producto resultante pueda secarse a temperaturas más altas.

55

Ahora se proporcionan polímeros de poliéster según la reivindicación 1. Esta invención también se refiere a un proceso en fase fundida para la fabricación de un producto en fase fundida de polímero de poliéster según la reivindicación 6.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En la **figura 1** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 1, en comparación con PET y PET que se preparó con Irganox 1010 (941 ppm) añadido antes del proceso de esterificación.

En la **figura 2** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 1, en comparación con PET y PET que se preparó con Irganox 1010 (948 ppm) añadido antes del proceso de esterificación.

10 En la **figura 3** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 2, en comparación con PET y PET que se preparó con Irganox 1010 (1400 ppm) añadido en un proceso continuo.

En la **figura 4** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 2, en comparación con PET que se preparó con diversos niveles de Irganox 1010 en un proceso continuo.

En la **figura 5** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 3, en comparación con PET y PET que se preparó con diversos niveles de Irganox 1010 añadidos en la etapa de prepolímero.

20 En la **figura 6** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 4, en comparación con PET y PET que se preparó con diversos niveles de Irganox 1010 añadidos al final de la etapa de polimerización.

25 En la **Figura 7** se muestra la estabilidad del PET en aire a 192 °C durante el transcurso de 24 horas según el ejemplo 5, en comparación con PET y PET que se preparó con nonilfenol, BHT o vitamina E en un proceso continuo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

30 La presente invención puede entenderse más fácilmente en referencia a la siguiente descripción detallada de la invención, incluyendo las figuras anexas, y a los ejemplos proporcionados. Se entenderá que esta invención no se limita a los procesos y condiciones específicas descritas en los ejemplos, ya que los procesos específicos y las condiciones de dichos procesos para el procesamiento de artículos de plástico pueden variar. También se entenderá que la terminología usada tiene la intención de describir realizaciones en particular y no pretende ser limitante.

35 Según se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, las formas singulares «un/una» y «el/la» incluyen los referentes plurales siempre que el contexto no dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a «preforma», «envase» o «botella» o un «artículo» pretende incluir diversas preformas, envases, botellas o artículos.

40 Por «que comprende» o «que contiene» queremos decir que al menos el compuesto, elemento, partícula, etc., mencionado puede estar presente en la composición o artículo, pero no se excluye la presencia de otros compuestos, materiales, partículas, etc., incluso si los demás compuestos, material, partículas, etc., tienen la misma función que el mencionado.

45 También se entenderá que la mención a una*j* o más etapas del proceso no es prelude de la presencia de etapas del proceso adicionales antes, después o entre aquellas etapas expresamente identificadas, siempre que dicha etapa del proceso no haya sido excluida expresamente por la reivindicación.

50 La expresión de un intervalo incluye todos los números enteros y sus fracciones dentro del intervalo. La expresión de una temperatura o un intervalo de temperaturas en un proceso, o de una mezcla de reacción, o de una fusión o aplicada a una fusión, o de un polímero o aplicada al polímero significa en todos los casos que las condiciones de reacción se establecen a la temperatura especificada o a cualquier temperatura, de forma continua o intermitente, dentro del intervalo, y que la mezcla de reacción, fusión o polímero está sometido a la temperatura específica.

55 Un «producto en fase fundida» es un polímero de poliéster obtenidos a partir de una reacción en fase fundida. Los productos en fase fundida puede aislarse en forma de pellas o lascas, o pueden incorporarse en estado fundido a los extrusores directamente desde las máquinas acabadoras de fase fundida y ser dirigidos a los moldes para fabricar los artículos conformados como preformas de botella (p. ej., «fundido para molde» o «fundido para preforma»). Siempre que no se especifique lo contrario, el producto en fase fundida puede tomar cualquier figura o forma,

incluido pellas amorfas, pellas cristalizadas, sedimentos en estado sólido, preformas, láminas, botellas, bandejas, frascos, etc.

5 El término «fundido» en el contexto del producto de fase fundida es un término general amplio que se refiere a una reacción experimentada en flujo en cualquier momento de la fase fundida para la fabricación de un polímero de poliéster, e incluye el flujo en la fase de esterificación incluso si la viscosidad de este flujo típicamente no es significativa, y también incluye el flujo en la fase de policondensación que incluye las fases de prepolímero y acabado, entre cada fase, y hasta el punto en que el material fundido se solidifica, y excluye un producto de poliéster sometido a un aumento del peso molecular en estado sólido.

10 El término «metal alcalino» se refiere a cualquier metal del grupo 1A de la tabla periódica, en concreto se refiere a litio, sodio y potasio. El término catalizador de metal alcalino y aluminio se refiere a un compuesto que contiene tanto un metal alcalino como aluminio que es eficaz para catalizar una reacción del poliéster o cualquier combinación de un compuesto de metal alcalino y un compuesto de aluminio que es un catalizador eficaz. Por ejemplo, este podría
15 incluir, pero sin limitaciones, una combinación de hidróxido de litio e isopropóxido de aluminio, así como una combinación de hidróxido sódico y acetato de aluminio.

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

20

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

donde

25 η_{inh} = viscosidad inherente 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 %.

ln = logaritmo natural

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

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

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

En este documento, las medidas de la viscosidad inherente (VI) se realizaron en la condiciones descritas anteriormente (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 %).

35

Las coordenadas de color L^* , a^* y b^* se miden en discos de modelado de inyección transparentes, según el siguiente procedimiento. Se usa un Mini-Jector modelo 55-1 para moldear un disco circular con un diámetro de 40 mm y un grosor de 2,5 mm. Antes del modelado, las pellas se secan durante al menos 120 minutos y no más de 150 minutos en un horno de convección mecánica de aire forzado fijado a 170 °C. Los parámetros del Mini-Jector
40 son los siguientes: zona posterior del calefactor = 275 °C; las dos zonas frontales del calefactor = 285 °C; tiempo del ciclo = 32 segundos y temporizador de inyección = 30 segundos. El color del disco de modelado de inyección transparente se mide usando un espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab. El espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab se utiliza con una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y una geometría esférica integrada. El espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab se ajusta a cero, se estandariza, se
45 calibra con UV y se verifica con el control. La medida del control se realiza en modo de transición total (TTRAN). El valor L^* indica la transmisión/opacidad de la muestra. El valor « a^* » indica la coloración roja (+)/coloración verde (-) de la muestra. El valor « b^* » indica la coloración amarilla (+)/coloración azul (-) de la muestra.

Alternativamente, los valores del color se midieron en pellas de poliéster cristalizadas o polímeros cristalizados
50 molidos hasta un polvo que atraviesa un tamiz de 3 mm. Las pellas de poliéster o las muestras de polímero que se muelen hasta obtener un polvo tienen un grado mínimo de cristalinidad del 15 %. El espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab se utiliza con una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y una geometría esférica integrada. El espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab se ajusta a cero, homologa, calibra con UV y verifican en control. La medida del control se realiza en modo de reflectancia (RSIN). Los resultados se
55 expresan en la escala de color CIE 1976 L^* , a^* , b^* (CIELAB). El valor « L^* » indica la transmisión/opacidad de la muestra. La « a^* » indica la coloración roja (+)/coloración verde (-) de la muestra. La « b^* » indica la coloración amarilla (+)/coloración azul (-) de la muestra.

El al menos un polímero de poliéster y productos en fase fundida del polímero de poliéster de la presente invención comprende al menos un poliéster de tereftalato de polietileno. En una realización, el al menos un poliéster de tereftalato de polietileno es un poliéster de tereftalato de polietileno virgen (es decir, no reciclado). En una realización, el al menos un poliéster de tereftalato de polietileno no comprende ningún tereftalato de polietileno 5 reciclado postconsumo. En una realización, el al menos un poliéster de tereftalato de polietileno no comprende ningún tereftalato de polietileno reciclado preconsumo.

Según la presente invención, el al menos un poliéster de tereftalato de polietileno comprende:

10 (a) restos de al menos un componente ácido carboxílico en el que al menos el 90 % molar de los restos son restos de ácido tereftálico en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente ácido carboxílico, y

(b) restos de al menos un componente hidroxilo en el que al menos el 90 % molar de los restos son restos de etilenglicol en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente hidroxilo. En una realización, el al 15 menos un poliéster de tereftalato de polietileno además comprende hasta el 10 % molar de restos seleccionados entre restos de ácido isoftálico, restos de ácido naftalen dicarboxílico, resto de dietilenglicol, restos de 1,4-ciclohexanodiol (CHDM) y restos de derivados de los mismos.

Los ejemplos de intervalos no limitantes para los restos de ácido isoftálico son de 0,5-5,0 % molar relativo a los 20 componentes diácidos totales, para los restos de dietilenglicol son de 0,5-4,0 % en peso, en base al peso del polímero y para los restos de CHDM son de 0,5-4,0 % molar relativo a los componentes glicol. En una realización, el polímero de poliéster además comprende restos de ácido fosfórico.

Según la presente invención, el al menos un compuesto de metal alcalino y aluminio es litio y aluminio.

25 En una realización, la cantidad de el al menos un compuesto de metal alcalino y aluminio presente en el polímero oscila de 3 ppm a 60 ppm en base al peso del aluminio que contiene el compuesto. En una realización, la cantidad de el al menos un compuesto de metal alcalino y aluminio presente en el polímero oscila de 3 ppm a 100 ppm en base al peso del aluminio que contiene el compuesto. En una realización, la cantidad de el al menos un compuesto 30 de metal alcalino y aluminio presente en el polímero oscila de 3 ppm a 20 ppm en base a la cantidad de metal alcalino.

En una realización, el al menos un catalizador puede seleccionarse entre catalizadores de metal alcalino y aluminio. En una realización, el al menos un catalizador de álcali y aluminio es litio y aluminio.

35 En una realización, la cantidad de el al menos un catalizador de álcali y aluminio presente en el polímero oscila de 3 ppm a 60 ppm en base al peso del aluminio que contiene el catalizador. En una realización, la cantidad de el al menos un catalizador de álcali y aluminio presente en el polímero oscila de 3 ppm a 100 ppm en base al peso del aluminio que contiene el catalizador. En una realización, la cantidad de el al menos un catalizador de metal alcalino y 40 aluminio presente en el polímero oscila de 3 ppm a 20 ppm basado en la cantidad de metal alcalino.

La invención comprende al menos un estabilizante fenólico. El al menos un estabilizante fenólico puede reaccionar cuando se añade al sistema. En consecuencia, como se usa en el presente documento, el término «al menos un estabilizante fenólico» abarca tanto el estabilizante inicial que se añade al sistema, como cualquier resto y/o 45 producto de reacción del estabilizante inicial.

El al menos un estabilizante fenólico debe tener el peso molecular suficiente para que no se elimine a partir de proceso de producción del polímero. En una realización, el al menos un estabilizante fenólico se selecciona entre estabilizantes fenólicos que tienen un peso molecular alto, como el nonilfenol. El al menos un estabilizante fenólico 50 de acuerdo con la presente invención es tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritriol (p. ej., Irganox 1010; N.º de registro CAS 6683-19-8).

El al menos un estabilizante fenólico está presente en una cantidad que oscila de 150 ppm a 350 ppm. En una realización, el al menos un estabilizante fenólico está presente en una cantidad que oscila de 200 ppm a 300 ppm. 55 En una realización, el al menos un estabilizante fenólico está presente en una cantidad que oscila de 225 ppm a 275 ppm. En una realización, el al menos un estabilizante fenólico está presente en una cantidad que oscila de 100 ppm a 200 ppm. En una realización, el al menos un estabilizante fenólico está presente en una cantidad que oscila de 5 ppm a 100 ppm.

La cantidad de el al menos un estabilizante fenólico en PET puede medirse de la siguiente manera, como ilustra la presente invención, en la que el al menos un estabilizante fenólico es Irganox 1010. Aproximadamente 0,12 g de la muestra de PET se pesa en un vial con espacio de cabeza de 20 ml con un imán de agitación desechable. Se pesan en el vial 3 ml de nPrOH con aproximadamente 100 ppm de nonanol y se añaden 1,5 ml de solución de hidróxido de tetrabutilamonio (60 % en agua). El vial se tapa y se coloca en un bloque caliente/con agitación a 125 °C hasta que la muestra se haya hidrolizado completamente, lo que ocurre aproximadamente en 15 minutos. Los patrones del Irganox 1010 se pesan en viales con espacio de cabeza y se preparan de la misma manera que las muestras comentadas anteriormente. Cuando las muestras se hidrolizan y se enfrían, se añaden 3 ml de piridina acidificada (30 % de HCl) y el contenido del vial se agita rápidamente durante aproximadamente un minuto. Se transfiere una alícuota de 100 µl de la solución de la muestra a un vial de CG y se añadieron 500 µl de BSTFA (N,O-Bis(trimetilil)trifluoroacetamida). El vial se tapa y se pone en un bloque caliente a 80 °C durante 10 minutos para completar la derivatización de los grupos hidroxilo. El Irganox 1010 se desintegra en la hidrólisis y se mide la porción alquilo se la molécula (pentaeritriol). El espectrómetro de masas, un Agilent 5973N, se ajusta para monitorizar los iones 147 y 191 cuando se inyecta la muestra, los dos iones más grandes del pentaeritriol. El CG Agilent 5890 tiene una columna capilar DB-17 que separa los componentes de la muestra y luego los introduce en el espectrómetro de masas. Se procesan primero los patrones y se genera una curva de calibración a partir de los resultados. Se calcula entonces el área del pentaeritriol con la ecuación lineal para determinar el porcentaje en peso del Irganox 1010 de la muestra.

El al menos un estabilizante fenólico se puede incorporar en cualquier punto o puntos durante el proceso en fase fundida desde la formación de la pasta en suspensión de al menos etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (TPA) justo antes de la formación de pellas. El al menos un estabilizante fenólico se puede añadir al flujo del proceso completo y/o puede añadirse a una concentración más alta a un flujo retrógrado y luego mezclarse de nuevo con el flujo del proceso completo para obtener el nivel deseado de estabilizante. En una realización, el al menos un estabilizante fenólico se añade en una pasta en suspensión que comprende etilenglicol y ácido tereftálico.

En una realización, el al menos un poliéster de tereftalato de polietileno es un poliéster de tereftalato de polietileno virgen (no reciclado, pre y/o postconsumo).

Además, según la invención, en una realización, se proporciona un artículo según la reivindicación 4. En una realización, el al menos un polímero de poliéster es al menos un producto en fase fundida de polímero de poliéster. En una realización, el artículo puede ser una botella, una preforma, un frasco o una bandeja. El artículo, en una realización, comprende poliéster de tereftalato de polietileno virgen (no reciclado, pre y/o postconsumo).

En una realización, dicho polímero de poliéster no comprende titanio. En una realización, dicho polímero de poliéster no comprende manganeso. En una realización, dicho polímero de poliéster no comprende un compuesto fosfito.

En una realización, se proporciona un polímero de poliéster que comprende

(a) al menos un poliéster de tereftalato de polietileno que comprende

(i) restos de al menos un componente ácido carboxílico donde al menos el 90 % molar de los restos son restos de ácido tereftálico en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente ácido carboxílico,
(ii) restos de al menos un componente hidroxilo donde al menos el 90 % molar de los restos son restos de etilenglicol en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente hidroxilo, y
(iii) hasta el 10 % molar de restos seleccionados entre restos de ácido isoftálico, restos de ácido naftalen dicarboxílico, resto de dietilenglicol, restos de 1,4-ciclohexanodiol y restos de derivados de los mismos,

(b) al menos un compuesto de litio y aluminio; y

(c) de 200 ppm a 300 ppm de tetrakis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol. En una realización, el polímero de poliéster además comprende restos de ácido fosfórico. En una realización, el polímero de poliéster además comprende un aditivo recalentado.

En una realización, se proporciona un polímero de poliéster que comprende

(a) al menos un poliéster de tereftalato de polietileno que comprende

(i) restos de al menos un componente ácido carboxílico donde al menos el 90 % molar de los restos son restos

de ácido tereftálico en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente ácido carboxílico,
 (ii) restos de al menos un componente hidroxilo donde al menos el 90 % molar de los restos son restos de etilenglicol en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente hidroxilo, y
 (iii) hasta el 10 % molar de restos seleccionados entre restos de ácido isoftálico, restos de ácido naftalen dicarboxílico, resto de dietilenglicol, restos de 1,4-ciclohexanodiol y restos de derivados de los mismos,

(b) al menos un compuesto de litio y aluminio; y

(c) de 100 ppm a 200 ppm de tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol. En una realización, el polímero de poliéster además comprende restos de ácido fosfórico. En una realización, el polímero de poliéster además comprende un aditivo recalentado.

Adicionalmente, según la invención, en una realización, se proporciona un proceso en fase fundida para la fabricación de un producto en fase fundida de polímero de poliéster según la reivindicación 6.

Esta invención puede ilustrarse adicionalmente mediante los ejemplos siguientes, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen simplemente con fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención siempre que no se indique específicamente lo contrario.

20 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Adición de estabilizante al inicio de un procedimiento de laboratorio

La síntesis de PET en el laboratorio consta de dos etapas: esterificación del ácido tereftálico (TPA) y del ácido isoftálico (IPA) con etilenglicol (EG) en un reactor de alta presión Parr y polimerización del oligómero resultante.

Etapas 1) Esterificación: Un recipiente de reacción de dos litros construidos en acero inoxidable se cargó con TPA, IPA (2 % molar en relación con PTA) y EG, y se purgó con nitrógeno. Se añadió hidróxido de trimetilamonio como supresor del dietilenglicol (DEG).

El calentamiento, la agitación y la presión se controlaron todos ellos mediante un sistema de control distribuido. El recipiente se calentó a continuación a 245 °C con agitación constante a una presión de nitrógeno de 40 psi. Según se desarrolla la reacción, se eliminó el agua del reactor y se recogió en un matraz receptor. El alcance de la reacción se controló mediante la masa de agua eliminada.

Al terminar, la presión se redujo hasta presión atmosférica. A continuación, el oligómero fundido se drenó del fondo del recipiente. Parte del material se recogió en un platillo redondo pequeño de aluminio. Se realizó una medida del color de este material de la siguiente forma. El espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab se manejó usando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10 ° y una geometría esférica integrada. El espectrofotómetro UltraScan XE® de HunterLab se ajustó a cero, se estandarizó, se calibró con UV y se verificó con el control. La medida de color se realizó en modo de reflectancia (RSIN) con la muestra de oligómero colocada en el puerto de reflectancia. En las tablas 1 a 3 se enumeran la carga de materia prima, los parámetros de la reacción y los resultados analíticos de los oligómeros producidos, respectivamente.

Tabla 1: Materias primas

Materia prima	Control A	Muestra A
TPA (g)	651	651
IPA (g)	13	13
EG (g)	397	397
Solución de hidróxido de trimetilamonio al 25 % en agua (tampón)	0,78	0,78
Irganox 1010 (g)	0,0	0,78

Tabla 2: Parámetros de la reacción para la esterificación

Etapa del proceso	Tiempo (min)	Velocidad de agitación (rpm)	Presión (psi)	Temp. del reactor (°C)
1	1	0	0	25
2	5	250	40	25
3	60	250	40	245
4	5	250	40	245
5	200	250	40	245
6	25	250	0	245
7	1	250	0	245

Tabla 3: Resultados analíticos de los controles y el oligómero experimental

Referencia	Control A	Muestra A
Conversión (%)	97,30	97,30
Grado de polimerización	2,69	2,72
Dietilenglicol (% molar)	2,0	1,9
Agua producida (gramos)	120	118
L*	95,29	95,09
a*	-0,46	-0,55
b*	0,81	0,95

5 *Etapa 2) Polimerización:* Se rompió el oligómero sólido (113 g) y se cargó en un matraz de fondo redondo de 500 ml junto con el catalizador (0,40 g de solución que contenía LiOH [2250 ppm de Li] e isopropóxido de aluminio [3000 ppm de Al] en EG). El matraz se equipó con un agitador de paletas de acero inoxidable y la reacción se inició de acuerdo con los parámetros recogidos en la tabla 4 a continuación. La temperatura, el vacío y la agitación del agitador se controlaron todos ellos mediante un sistema de control distribuido. Se añadió ácido fosfórico (20 mg) al final de la polimerización (véase la tabla 4, etapa de proceso 9).

10 Cuando se completó la secuencia de polimerización, se retiró el calor y se dejó que el polímero cristalizara. Tras la cristalización, el polímero se trituró en un molinillo Wiley. Se llevó a cabo una prueba adicional con este material triturado. La tabla 5 contiene los datos del polímero final.

15

Las muestras que contienen menos de 100 ppm o más de 350 ppm de Irganox son ejemplos comparativos.

Tabla 4: Parámetros de la reacción para la polimerización

Etapa del proceso	Tiempo (min)	Temp (grados C)	Vac (torr)	Velocidad (rpm)
1	0,1	275	760	0
2	10	275	760	150
3	8	288	33	150
4	25	288	33	150
5	5	285	5	100
6	60	285	5	100
7	5	284	2,3	50
8	120	284	2,3	50
9	1	284	300	50

10	2	284	300	50
11	1	284	300	0

Tabla 5: Datos del polímero final

Descripción del polímero	Control B	Muestra B	Control C	Muestra C
Fuente de oligómero	Control A	Muestra A	Control A	Muestra A
IV (dl/g)	0,663	0,610	0,704	0,740
ICP (ppm de Li)	7,7	7,9	7,9	9,6
ICP (ppm de Al)	12,4	11,4	11,7	13,7
ICP (ppm de P)	4,2	16,4	46	30
Irg1010 (ppm)	0	941	0	948

Prueba de estabilidad: La estabilidad de las muestras de PET preparadas a partir de cada uno de los procesos anteriores se comprobó de la siguiente forma. Las muestras de PET se trituraron para que pasaran a través de un tamiz de 3 mm. A continuación, el material triturado se tamizó con tamices USA Standard Testing N.º 8 y 16 para eliminar finos y obtener un tamaño de partícula de 1,2 a 2,4 mm para la prueba. Se vertieron aproximadamente 40 g de PET en una cámara de vidrio que se mantuvo a aproximadamente 196 °C con reflujo de 1-octanol. Se forzó aire seco ascendente a través de los gránulos a una velocidad de 12 scfh durante todo el proceso, y se determinó que la temperatura de la pella era de 192-193 °C. Las muestras se extrajeron de la cámara a intervalos de tiempo diferentes y se enviaron para realizar las mediciones de la viscosidad inherente («IV») para determina la pérdida de IV en función del tiempo.

En la **figura 1** se muestra la diferencia entre la IV del control B en comparación con la muestra B durante 24 horas.

15

En la **figura 2** se muestra la diferencia entre la IV del control C en comparación con la muestra C durante 24 horas.

Ejemplo 2: Adición de estabilizante tras la esterificación en un proceso continuo

Se añadió Irganox 1010 a un proceso continuo de polimerización a base de TPA. El Irganox 1010 se añadió con una pasta en suspensión en etilenglicol en un punto del proceso entre la esterificación y la prepolimerización. El nivel objetivo de Irganox 1010 era de 1400 ppm. La proporción molar de la pasta en suspensión de TPA/IPA/EG era de 1,0/0,02/1,5. La esterificación se realizó a 270 °C y 1,72 bares. La prepolimerización se realizó en dos etapas de 275 a 285 °C y de una ligera presión positiva a aproximadamente 100 mm de vacío. La polimerización final se realizó a 280-290 °C a aproximadamente 2 mm de vacío. Se añadió ácido fosfórico (50 ppm como P) cuando se había obtenido la VI objetivo y se eliminó el vacío. La VI del PET resultante era de 0,80 dl/g.

En la **figura 3** se muestran las diferencias en la IV entre un control obtenido con el mismo proceso y que tiene la misma composición (aunque con una IV inicial de 0,73 dl/g para la muestra control) que la muestra pero sin Irganox y la muestra que contenía 1400 ppm de Irganox 1010 durante 24 horas.

También se investigaron niveles más bajas de Irganox 1010 mezclando el PET producido en este proceso continuo (que contenía 1400 ppm de Irganox) en un extrusor de doble husillo a 285 °C con el PET fabricado por el mismo proceso pero sin Irganox. Los niveles investigados en este proceso fueron: 1400 ppm, 1050 ppm, 700 ppm (todos comparativos), 350 ppm, 250 ppm, 200 ppm, 150 ppm (todos según la invención), 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 12,5 ppm y 6 ppm (todos comparativos). Se deduce de la figura 4 que Irganox 1010 reduce la velocidad de degradación de PET. La pendiente de las líneas es una indicación de la velocidad de degradación. Todas las líneas que representan Irganox en el intervalo reivindicado indican una degradación más lenta que la línea sin Irganox.

40 Ejemplo 3: Adición de estabilizante en la fase intermedia

El oligómero PET se preparó como se describe para el control A en el ejemplo 1 y las tablas 1 y 2. A continuación, el oligómero (102,9 g) se colocó en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con una entrada de nitrógeno y agitación mecánica. Se añadió al matraz una mezcla de catalizador de litio y aluminio (0,40 g de una solución que

contenía LiOH [2300 ppm de Li] e isopropóxido de aluminio [3000 ppm de Al] en etilenglicol) y 0,12 g de Irganox 1010. Todas las polimerizaciones se realizaron usando un sistema de control distribuido en las condiciones mostradas en la tabla 6 a continuación. Los niveles objetivo para el polímero acabado eran 9 ppm de Li, 12 ppm de Al y 1200 ppm de Irganox 1010 (muestra D). Se realizó una segunda polimerización en las mismas condiciones 5 excepto porque se añadió ácido fosfórico prácticamente al final de la polimerización (tabla 6, etapa 10) a un nivel objetivo de 100 ppm (muestra E). Se realizó una tercera polimerización en la que se añadió Irganox 1010 al oligómero y se puso como objetivo 800 ppm y se añadió el ácido fosfórico prácticamente al final de la polimerización (tabla 6, etapa 10) y tenía un nivel objetivo de P de 40 ppm (muestra F). Antes de cada polimerización, el matraz y los contenidos se purgaron con nitrógeno. Se mantuvo una velocidad constante de nitrógeno a 0,4 scfh sobre los 10 contenidos durante los 10 minutos de la fase fundida antes de aplicar el vacío.

Tabla 6: Condiciones de polimerización

Etapa	(min.)	(°C)	(torr)	(rpm)
1	0,1	275	760	0
2	10	275	760	150
3	8	288	33	150
4	25	288	33	150
5	5	285	5	100
6	60	285	5	100
7	5	284	2,3	50
8	120	284	2,3	50
9	2	284	250	50
10	4	284	250	50
11	1	284	250	0

El polímero se trituró posteriormente y se envió para una prueba analítica. Los datos de los polímeros de PET 15 resultantes se muestran en las tablas 7 a 10. Los niveles de turbidez del PET se midieron usando un turbidímetro Hach Ratio. La turbidez se midió mediante nefelometría. Se disolvió una muestra de 2,3 gramos en 30 ml de un solvente (hexafluoroisopropanol al 30 %, cloruro de metileno al 70 %) y se colocó en un vial de 30 ml. El vial se tapó y se colocó en un rotatubos para su agitación durante 24 h. A continuación, la solución del vial se leyó directamente en el turbidímetro Hach Ratio. Se dirigió un haz de luz a través de la muestra de ensayo. Se colocaron detectores 20 para medir la dispersión de la luz a 90 grados, la luz dispersada frontalmente y su luz transmitida a través de la muestra. Mediante acondicionamiento electrónico de la relación de la salida del detector de 90 grados con respecto a la suma de los otros dos detectores, se obtuvo una excelente linealidad y rechazo del color. El diseño del sistema óptico hace que la luz dispersa sea despreciable.

25 El porcentaje en peso del dietilenglicol (DEG) se determinó mediante la hidrólisis de aproximadamente 0,15 g de la muestra del polímero con KOH alcohólico y piridina. A continuación, la muestra se neutralizó, se sometió a siliación con BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) y se analizó en un cromatógrafo de gases (Hewlett-Packard 6890 o equivalente) usando alcohol nonilo como el patrón interno.

30 Los análisis de Li, Al y P se realizaron mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Tabla 7: Datos del polímero final

N.º de referencia del polímero	Carga de Irg 1010 (ppm)	V.I. (dl/g)	Li (ppm)	Al (ppm)	P (ppm)	Irg. 1010 (ppm)	DEG (% peso)	Turbidez sol. (UTN)
Muestra D	1200	0,971	9	13	0	1268	1,07	3,7
Muestra E	1200	0,666	9	12	97	1252	1,09	2,68
Muestra F	800	0,663	9	13	42	782	1,15	2,38

Tabla 8: Datos de estabilidad de la muestra D

horas	V.I. (dl/g)	L*	a*	b*	Irg. 1010 (ppm)
0	0,954	76,82	-2,37	6,28	1268
1	0,962				
2	0,971				
4	0,993				
6	0,987				
10	0,984				
24	0,846	64,98	3,54	12,11	1317

5

Tabla 9: Datos de estabilidad de la muestra E

horas	V.I. (dl/g)	L*	a*	b*	Irg. 1010 (ppm)
0	0,677	77,24	-1,91	5,20	1252
1	0,675				
2	0,675				
4	0,68				
6	0,678				
12	0,701				
24	0,708	78,73	1,46	6,73	1316

Tabla 10: Datos de estabilidad de la muestra F

horas	V.I. (dl/g)	L*	a*	b*	Irg. 1010 (ppm)
0	0,669	78,91	-1,93	5,35	782
1	0,671				
2	0,668				
4	0,671				
6	0,666				
14	0,674				
24	0,682	79,23	-1,08	7,21	768

En la **figura 5** se muestran los datos de VI representados de las tablas 8 a 10.

10

Ejemplo 4 (comparativo): Adición de estabilizante al final de la etapa de polimerización

El PET se produjo en un proceso continuo como se describe en el ejemplo 2 en las condiciones proporcionadas en

el ejemplo 2 pero sin la adición de ácido fosfórico al final del proceso y sin la adición de Irganox 1010. A continuación, se secaron exhaustivamente aproximadamente 100 g del PET durante la noche al vacío y se colocaron en un matraz bajo atmósfera de nitrógeno con la cantidad deseada de Irganox 1010 (véase la tabla 11). El matraz estaba equipado con un agitador mecánico y se sumergió en un baño de metal fundido a 278 °C. Se dejó que el PET se fundiera sin agitación durante 45 minutos. Posteriormente, se inició una agitación lenta (aproximadamente 10 rpm) para completar la fusión de las pellas. Cuando se completó la fusión se añadió ácido fosfórico (0,008 g en la muestra G y 0,016 g en la muestra H). La velocidad de agitación se aumentó gradualmente a 30 rpm durante un periodo de 5 minutos y se continuó con la agitación durante 10 minutos. Las muestras de las mezclas resultantes se trituraron y enviaron para su análisis. Los resultados se encuentran en las tablas 11 a 13.

10

Tabla 11: Datos del polímero final

N.º de referencia de la mezcla	Irg. 1010 medido (ppm)	VI (dl/g)	Li (ppm)	Al (ppm)	P (ppm)	DEG (% peso)
Muestra G	1944	0,752	9	12	22	1,44
Muestra H	3664	0,705	9	12	55	1,43

Tabla 12: Datos de estabilidad de la muestra G

horas	V.I. (dl/g)	L*	a*	b*	ppm de Irg. 1010
0	0,743	75,91	-1,17	0,58	1944
1	0,753				
2	0,746				
4	0,746				
6	0,750				
11	0,752				
24	0,773	73,24	0,36	9,72	ND

15

Tabla 13: Datos de estabilidad de la muestra H

horas	V.I. (dl/g)	L*	a*	b*	ppm de Irg. 1010
0	0,708	75,14	-1,17	0,63	3664
1	0,709				
2	0,703				
4	0,706				
6	0,707				
12	0,717				
24	0,741	74,81	-1,4	5,92	3578

En la **figura 6** se muestran los datos de VI representados de las tablas 12 y 13.

Ejemplo 5 (comparativo): estabilizantes adicionales

20

Se ha demostrado que los compuestos fenólicos distintos a Irganox 1010 estabilizaban el PET de la reducción del peso molecular. Estos compuestos se probaron mezclando el PET producido en un proceso en fase continua como se describe en el ejemplo 2, pero sin que se añada ácido fosfórico al final del proceso y sin Irganox 1010. BHT (2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol), vitamina E y nonilfenol se mezclaron usando el siguiente procedimiento: se secó el PET (100 g) durante 24 horas a 110 °C al vacío, se fundió durante 50 minutos a 278 °C y, a continuación, se trituró por separado con BHT, vitamina E y nonilfenol durante 10 minutos a 30 rpm en un matraz de fondo redondo. Todos estos compuestos mostraban la capacidad de reducir drásticamente la pérdida de peso molecular en el PET en aire a 192 °C, como se muestra en la **figura 7**.

25

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de poliéster sin antimonio que comprende:
- 5 al menos un poliéster de tereftalato de polietileno;
al menos un compuesto de metal alcalino y aluminio; y
al menos un estabilizante fenólico;
en el que dicho poliéster de tereftalato de polietileno comprende
- 10 (i) restos de al menos un componente ácido carboxílico en el que al menos el 90 % molar de los restos son restos de ácido tereftálico en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente ácido carboxílico,
(ii) restos de al menos un componente hidroxilo en el que al menos el 90 % molar de los restos son restos de etilenglicol en base al 100 % molar de los restos de al menos un componente hidroxilo, y
15 (iii) hasta el 10 % molar de restos seleccionados entre restos de ácido isoftálico, restos de ácido naftalen dicarboxílico, resto de dietilenglicol, restos de 1,4-ciclohexanodiol y restos de derivados de los mismos,
- en el que dicho compuesto de metal alcalino y aluminio es al menos un compuesto litio y aluminio y en el que dicho estabilizante fenólico es de 100 ppm a 350 ppm de tetrakis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol;
- 20 y en el que el polímero de poliéster además comprende restos de ácido fosfórico.
2. El polímero de poliéster de la reivindicación 1, en el que dicho estabilizante fenólico está de 100 a 200 ppm.
- 25 3. El polímero de poliéster de la reivindicación 1, en el que dicho estabilizante fenólico está de 200 a 300 ppm.
4. Un artículo que comprende el poliéster según la reivindicación 1.
- 30 5. El artículo según la reivindicación 4, en el que dicho artículo es una botella, una preforma, un frasco o una bandeja.
6. Un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster sin antimonio que comprende la formación de una pasta en suspensión que comprende al menos un glicol seleccionado
35 entre etilenglicol y derivados de etilenglicol y al menos un ácido seleccionado a partir de ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico; la adición de 100 ppm a 350 ppm de al menos un estabilizante fenólico seleccionado entre tetrakis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol y ácido fosfórico, y la reacción de dicho al menos un glicol y dicho al menos un ácido en presencia de al menos un catalizador seleccionado entre catalizadores de metal alcalino y aluminio, en el que dicho al menos un catalizador se seleccionado entre catalizadores de litio y
40 aluminio.
7. El proceso en fase fundida según la reivindicación 6, en el que dicho proceso no comprende polimerización en estado sólido.
- 45

Figura 1

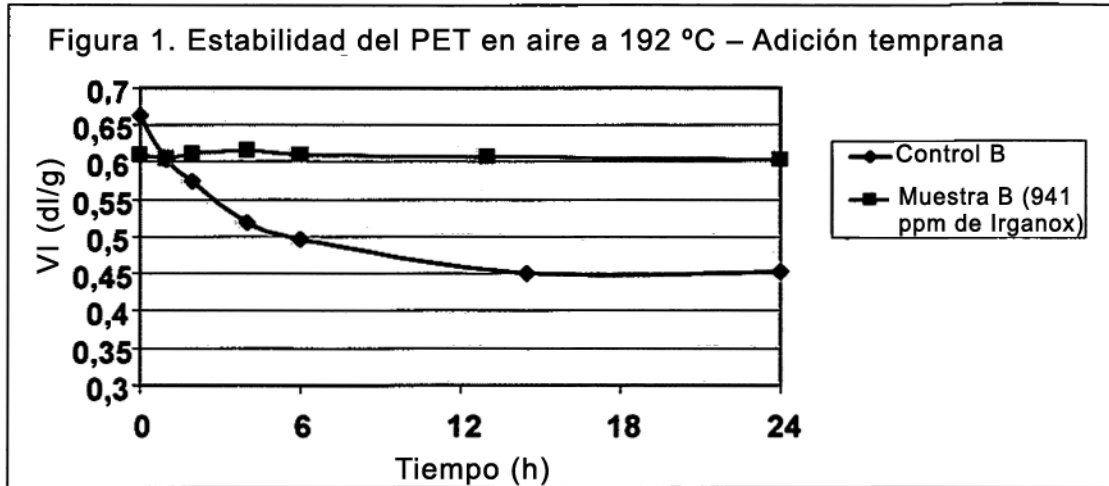


Figura 2

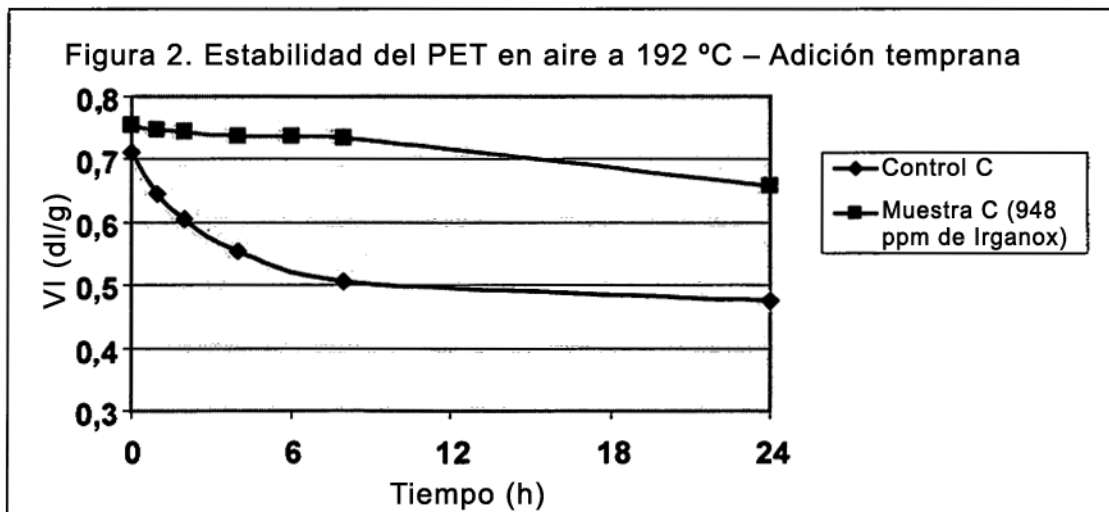


Figura 3

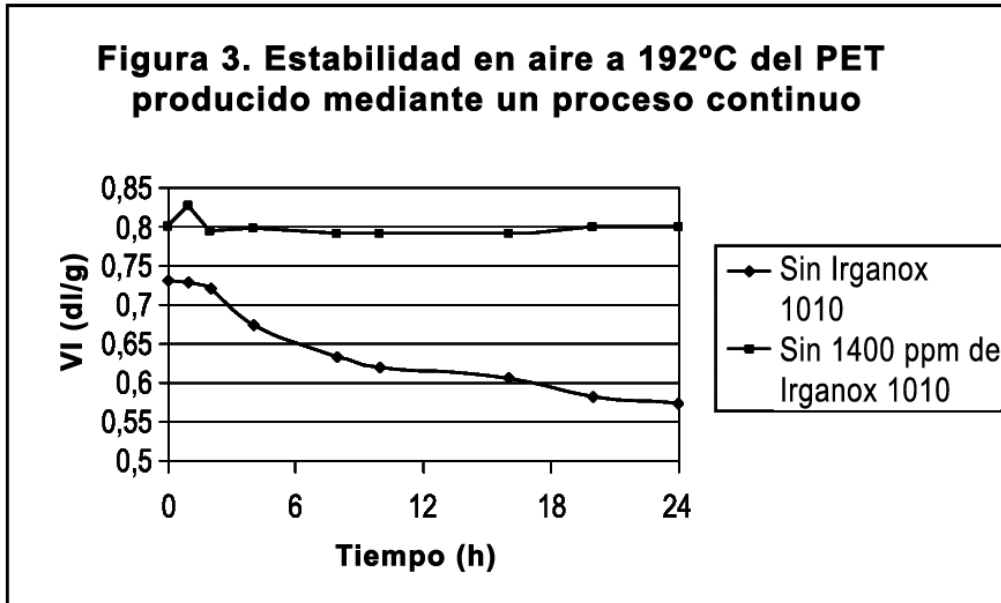


Figura 4

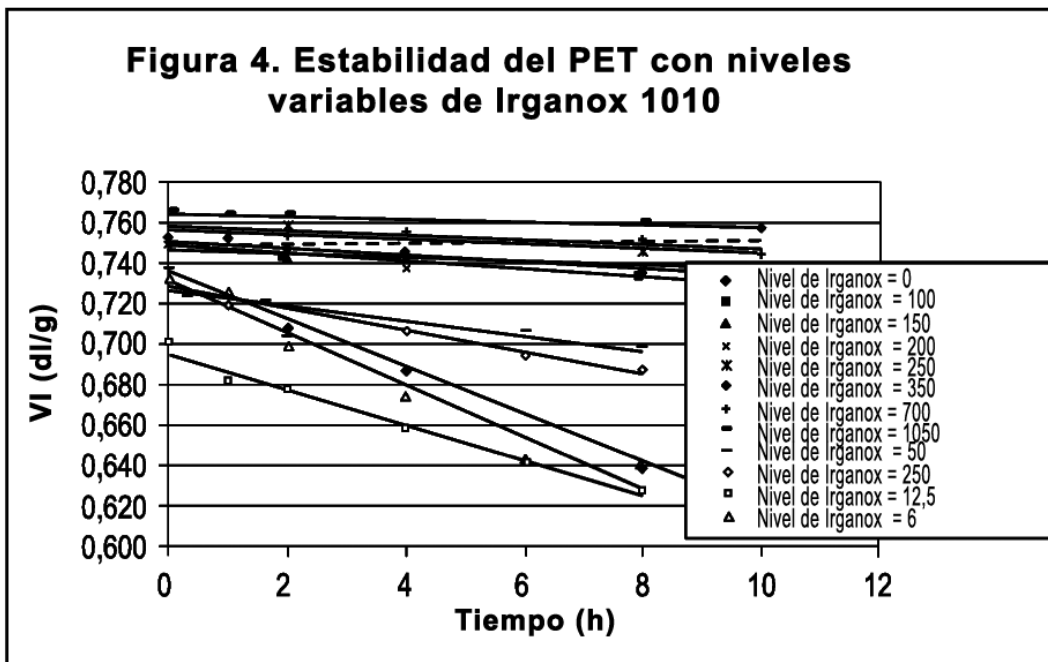


Figura 5

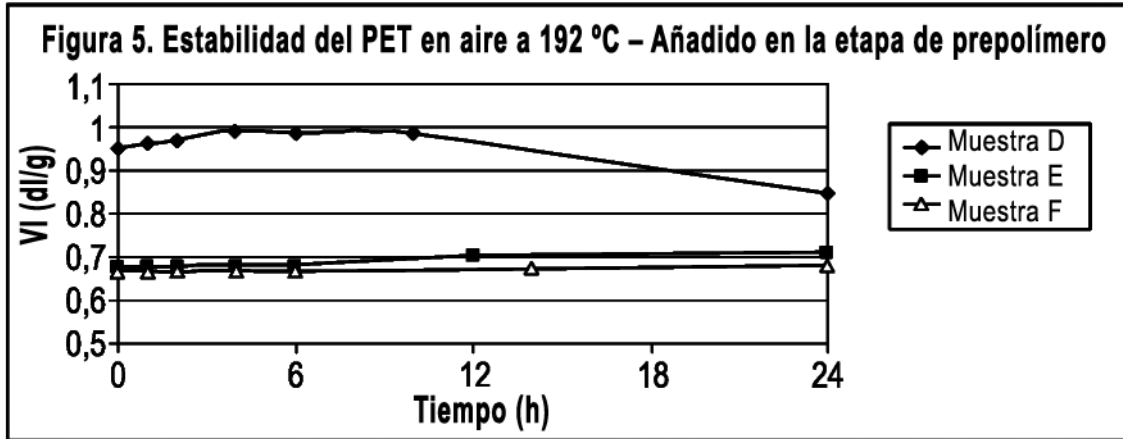


Figura 6

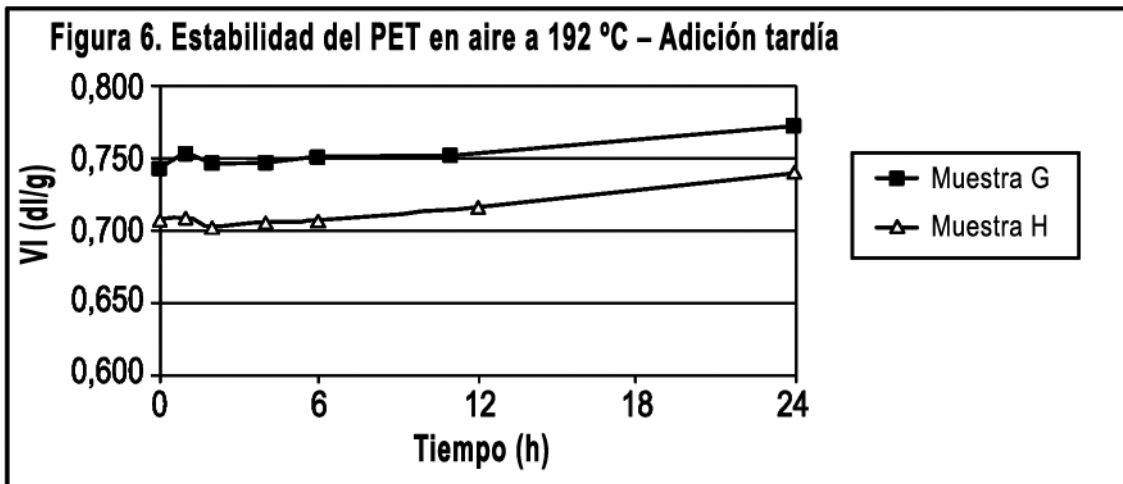


Figura 7

