

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 183**

51 Int. Cl.:

C08G 63/02	(2006.01)
C08G 63/84	(2006.01)
C08G 63/181	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)
C08K 3/10	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 3/32	(2006.01)
C08K 5/56	(2006.01)
C08K 13/02	(2006.01)
C08K 5/48	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2006 PCT/US2006/034616**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2007 WO07035256**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2006 E 06790179 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1924628**

54 Título: **Polímeros de poliéster que contienen aluminio que tienen bajas tasas de generación de aldehído**

30 Prioridad:

16.09.2005 US 718286 P
28.07.2006 US 495431

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2017

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:

JERNIGAN, MARY THERESE;
ARMENTROUT, RODNEY SCOTT;
VENETT, KENRICK LYLE y
DEBRUIN, BRUCE ROGER

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 601 183 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

Polímeros de poliéster que contienen aluminio que tienen bajas tasas de generación de aldehído.

5 1. Campo de la invención:

La invención se refiere a polímeros de poliéster que contienen unidades de repetición de ésteres formados a partir de dioles y ácidos aril dicarboxílicos, y en particular a polímeros de poliéster que contienen átomos de aluminio a los que se añade por último un desactivador de catalizador, tal como un compuesto de fósforo, para proporcionar artículos que tengan bajos niveles de acetaldehído.

2. Antecedentes de la invención

Existen dos tipos de acetaldehídos (AA) de interés. El primero es un AA residual o libre contenido en los gránulos o partículas enviadas a moldeadores de preformas. El segundo tipo de AA es AA de preforma o el AA generado cuando los gránulos de PET se procesan por fusión para hacer preformas de botellas. Los precursores de AA en los gránulos pueden convertirse en AA tras la fusión y dar niveles inaceptables de AA en las preformas. El procesamiento por fusión también forma más precursores de AA que pueden liberar AA. El acetaldehído tiene un sabor fuerte y puede detectarse por las papilas gustativas humanas a bajos niveles. Los niveles de AA inaceptablemente altos en las preformas son aquellos que afectan de forma adversa al sabor en las bebidas contenidas en dichas botellas o los que exceden las especificaciones de los propietarios de la marca para la aplicación deseada.

Las bebidas relativamente insaboradas, tales como el agua, se ven afectadas de forma particularmente negativa por el fuerte sabor del AA. Muchas aplicaciones de botellas de agua requieren niveles inferiores de AA de preforma que las fabricaciones de botellas de bebidas carbonatadas ("CSD"). Los convertidores que toman las partículas de poliéster y hacen preformas de botellas probablemente tendrán una resina que puede usarse para hacer preformas tanto para aplicaciones de agua como de CSD. Esto simplificaría el proceso de manipulación de materiales en el convertidor permitiendo un silo de alimentación y un tipo de silo de alimentación para agua y aplicaciones de CSD, un área de almacenamiento de producto o un tipo de área de almacenamiento de producto para aplicaciones de agua y CSD, etc. La mayor parte de las resinas vendidas en el mercado de botellas de agua tienen una It.V. inferior que las resinas vendidas en el mercado de CSD. Una resina de uso dual tendrá una It.V. suficientemente alta para aplicaciones CSD y un nivel suficientemente bajo de AA de preforma para aplicaciones de botellas de agua. El nivel de AA de preforma se ve afectado por la tasa de generación de AA de las partículas de poliéster tras la fusión.

Para usar una resina, algunos convertidores añaden captadores de AA a las resinas de CSD para conseguir un AA de preforma aceptable para el mercado de botellas de agua. Los captadores de AA añaden un coste significativo al recipiente y, a menudo, afectan negativamente al color del recipiente haciéndolo más amarillo o más oscuro en comparación con un recipiente análogo sin captador de AA añadido. Ciertos vehículos para captadores de AA dañan el aspecto de la preforma, y posteriormente el aspecto de la botella, debido a más cantidad de machas negras o más grandes con respecto a una preforma análoga o botella sin captador de AA y su vehículo añadido.

Existe un ahorro en coste asociado a la fabricación de poliésteres en su totalidad en la fase de fusión. También existen ventajas de procesamiento por fusión posteriores por evitar una policondensación en fase sólida. El moldeo de inyección para hacer preformas es un ejemplo de procesamiento de fusión. Por ejemplo, las partículas de poliéster en estado sólido desarrollan grandes gradientes de It.V. de cáscara-núcleo, que dan como resultado mayores pérdidas de It.V. durante el procesamiento de fusión. Además, los poliésteres en estado sólido tienen mayores puntos de fusión debido al atemperado que se produce durante el estado sólido. Por otro lado, también hay algunas preocupaciones sobre la calidad asociadas a la fabricación de poliésteres en su totalidad en la fase de fusión. Hacer un polímero de poliéster de alta viscosidad intrínseca exclusivamente en la fase de fusión aumenta el tiempo expuesto a las temperaturas elevadas necesarias para mantener el poliéster fundido, con respecto a un proceso convencional con etapas tanto en fase de fusión como en fase sólida. El aumento del tiempo a temperaturas de fusión aumenta la formación de precursores de AA en el poliéster fundido, que se enfría y se forma en partículas de poliéster. Durante el procesamiento de fusión posterior de las partículas de poliéster para formar artículos, los precursores de AA, que están presentes a mayores niveles, se convierten en AA; por lo tanto, las partículas de poliéster de alta IV hechas en su totalidad en la fase de fusión tienen mayores tasas de AA tras la fusión, con respecto a las partículas de poliéster de alta IV hechas mediante un proceso convencional. A esto le sigue que las partículas de poliéster de alta IV hechas en su totalidad en la fase de fusión tienen mayores niveles de AA de la preforma que las partículas de poliéster de alta IV hechas por procesos convencionales usando técnicas de

polimerización en estado sólido.

Durante el procesamiento de fusión posterior de las partículas de poliéster para formar artículos, tales como preformas, el catalizador de policondensación puede catalizar las reacciones de los precursores de AA para formar AA. El catalizador de policondensación también puede catalizar las reacciones para formar precursores de AA.

El documento EP 1 818 352 desvela resinas de PET obtenidas mediante polimerización por fusión a presión reducida o en gas inerte, que tienen una cantidad reducida de grupos carboxilo en el terminal polimérico y un contenido reducido de impurezas.

El documento JP 2004-320627 desvela un método para fabricar poliésteres, usando un catalizador que comprende aluminio, germanio y/o fósforo.

Existe la necesidad de un polímero de poliéster construido a una alta IV en su totalidad en la fase de fusión, y evitar así la costosa etapa de polimerización en estado sólido con sus desventajas de procesamiento de fusión, que aún genere bajas cantidades de AA tras la refundición en ausencia de captadores de AA añadidos dado que los captadores añaden coste, manchas negras u oscurecen/amarillean el polímero, o todo lo anterior. La necesidad es especialmente urgente en el mercado de las botellas de agua que demanda muy bajos niveles de AA en las preformas y las botellas. Será incluso más deseable si la misma composición de poliéster puede cumplir los requisitos de IV del mercado de botellas CSD.

3. Resumen de la invención

En un aspecto de la invención, se proporciona ahora una composición de polímero de poliéster, que comprende polímeros de poliéster que comprenden unidades de repetición de arilato de alquileo y átomos de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm en base al peso del polímero, teniendo dicho polímero una lt.v. de al menos 0,72 dl/g obtenida a través de una polimerización en fase de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos de acuerdo con la reivindicación 1.

En otro aspecto, se desvela una composición de poliéster que comprende polímeros de poliéster y:

- (i) átomos de aluminio
- (ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, y
- (iii) un desactivador de catalizador eficaz para desactivar, al menos parcialmente, la actividad catalítica de la combinación de dichos (i) átomos de aluminio y (ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos.

También se proporciona un proceso para la fabricación de polímeros de poliéster de acuerdo con la reivindicación 22, que comprende añadir átomos de fósforo a una fusión de poliéster, conteniendo dicha fusión de poliéster a) átomos de aluminio y b) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster cuando una o más de las siguientes condiciones se satisfacen o, posteriormente y antes de la solidificación de la fusión de poliéster:

- a) la fusión de poliéster alcanza una lt.v. de al menos 0,50 dl/g o
- b) el vacío aplicado a la fusión de poliéster, si lo hubiera, se libera al menos parcialmente, o
- c) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, añadir el compuesto de fósforo en un reactor final para hacer el polímero de poliéster o entre el reactor final y antes de un cortador para cortar la fusión de poliéster, o
- d) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, tras al menos el 85 % del tiempo para la policondensación de la fusión de poliéster; o
- e) la lt.v. de la fusión de poliéster está dentro de 0,10 dl/g de la lt.v. obtenida tras la solidificación; o
- f) en un punto en 20 minutos o menos de solidificación de la fusión de poliéster.

3. Descripción detallada de la invención

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

También debe apreciarse, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en

singular "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Por ejemplo, la referencia a procesamiento o fabricación de un "polímero", una "preforma", "artículo", "recipiente", o "botella", pretenden incluir el procesamiento o fabricación de una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, recipientes o botellas.

5

Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretenden incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado.

10 Por "que comprende" o "que contiene" o "que tiene" significa que al menos el compuesto, elemento, partícula o etapa de método, etc., que se nombra deben estar presentes en la composición o el artículo o el método, pero no excluyen la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas de método, etc., incluso si los otros dichos compuestos, materiales, partículas, etapas de método, etc., tienen la misma función que el que se nombra, a menos que se excluya expresamente en las reivindicaciones.

15 También se apreciará que la mención de una o más etapas de método no excluye la presencia de etapas de método adicionales antes o después de las etapas mencionadas combinadas o las etapas del método intervinientes entre las etapas identificadas expresamente. Además, la numeración de las etapas de proceso es un medio conveniente para identificar actividades o etapas discretas, y a menos que se especifique otra cosa, las etapas de proceso mencionadas pueden disponerse en cualquier secuencia.

20

Expresar un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones del mismo dentro del intervalo. Expresar una temperatura o un intervalo de temperaturas en un proceso, o de una mezcla de reacción, o de una fusión o aplicado a una fusión, o de un polímero o aplicado a un polímero, significa en todos los casos que la limitación se satisface si la temperatura aplicada, la temperatura real de la fusión o el polímero, o ambas están a la temperatura especificada

25

La palabra "composición" significa que cada ingrediente enumerado está presente en la composición, y no implica que ningún ingrediente en la composición esté sin aglutinarse o sin reaccionar. La composición puede ser sólida o líquida. Los ingredientes indicados en la composición pueden aglutinarse, estar sin aglutinarse, reaccionados, sin reaccionar, y a menos que se especifique otra cosa, en cualquier estado de oxidación.

30

Por "átomos", como se usa junto con un metal, se refiere al átomo de metal que ocupa cualquier estado de oxidación, cualquier estado morfológico, cualquier estado estructural, y cualquier estado químico, ya sea añadido a, o presente en el polímero o la composición de la materia.

35

En el proceso de la invención, la IV final del polímero de poliéster está creada en su totalidad en el proceso de polimerización en fase de fusión. El proceso de la invención facilita una técnica que no es posible con los procesos convencionales. En los procesos convencionales, el peso molecular del poliéster de polímero se aumenta hasta una IV moderada, se solidifica, y después se sigue de la polimerización en fase sólida para continuar el aumento de peso molecular hasta una IV mayor deseada final. El proceso convencional no permite una desactivación de catalizador apreciable en la fase de fusión, ya que la polimerización en fase sólida posterior requiere catálisis. Dado que el proceso de la invención es capaz de acumular el peso molecular hasta la IV final deseada en su totalidad en la fase de fusión, el catalizador puede desactivarse, al menos parcialmente, para evitar así al menos parte de la actividad catalítica tras la posterior fusión de partículas que es un factor común a la generación de AA adicional.

45

Además, dado que el catalizador puede estar al menos parcialmente desactivado en la fase de fusión, el proceso de la invención también indica la posibilidad de usar catalizadores en fase de fusión más rápidos o más altamente activos que los catalizadores convencionales, tal como catalizadores de antimonio. El uso de catalizadores en fase de fusión altamente activos se ha desalentado porque también son generalmente más activos al catalizar las reacciones secundarias que forman acetaldehído (AA). Aunque los catalizadores de policondensación en fase de fusión más altamente activos acortan el tiempo de residencia en fase de fusión, que es un factor que, cuando todas las demás cosas son iguales, tiende a producir un polímero que tiene niveles inferiores de AA libre en los gránulos; sin embargo, tras la fusión de las partículas para formar un artículo, los beneficios obtenidos por los tiempos de reacción más rápidos en la policondensación en fase de fusión son mayores si no se pierden completamente debido al aumento de la catálisis de las reacciones secundarias que forman AA o precursores de AA. En un proceso convencional que emplea polimerización en fase sólida, pueden usarse catalizadores altamente activos únicamente en presencia de captadores de AA o no se usaron en la práctica en absoluto debido a su alta actividad para reacciones secundarias para formar Ar4 o precursores de AA cuando las partículas poliméricas se funden posteriormente al hacer un artículo.

50

55

- Como se ha indicado anteriormente, el proceso de la invención permite ahora emplear un sistema de catalizador altamente activo que da como resultado un tiempo de residencia más corto, y proporciona adicionalmente partículas de poliéster que generan bajos niveles de AA tras la fusión posterior desactivando al menos parcialmente el catalizador. En una realización, el sistema de catalizador altamente activo da como resultado poliésteres con tasas de policondensación en fase de fusión más rápidas o equivalentes, con respecto a los poliésteres catalizados por Sb, y después de la última adición de un desactivador, producirá un poliéster con una cantidad inferior de AA generada, con respecto a los poliéster catalizados por Sb:
- 5 En una realización, el sistema de catalizador altamente activo da como resultado poliésteres con tasas de policondensación en fase de fusión más rápidas o equivalentes, con respecto a los poliésteres catalizados por Sb, y después de la última adición de un desactivador, producirá un poliéster con una cantidad inferior de AA generada, con respecto a los poliéster catalizados por Sb:
- 10 En una realización, se proporciona ahora una composición de polímero de poliéster que comprende: polímeros de poliéster que comprenden unidades de repetición de arilato de alquileo y átomos de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm en base al peso del polímero, teniendo dicho polímero una lt.V. de al menos 0,72 dl/g obtenida a través de una polimerización en fase de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, de acuerdo adicionalmente con la reivindicación 1.
- 15 En otra realización, se describe una composición de poliéster que comprende polímeros de poliéster y:
- (i) átomos de aluminio
(ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, y
20 (iii) un desactivador de catalizador eficaz para desactivar, al menos parcialmente, la actividad catalítica de la combinación de dichos (i) átomos de aluminio y (ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos.
- El "polímero de poliéster" es cualquier polímero de poliéster termoplástico. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención se distinguen de los polímeros de cristal líquido y los polímeros de termosellado en que los polímeros termoplásticos no tienen una estructura ordenada apreciable, mientras que en la fase líquida (de fusión), pueden fusionarse de nuevo y conformarse de nuevo en un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los polímeros de termosellado son inadecuados para las aplicaciones pretendidas, tal como envasado o estirado en un molde para hacer un recipiente.
- 25 El "polímero de poliéster" es cualquier polímero de poliéster termoplástico. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención se distinguen de los polímeros de cristal líquido y los polímeros de termosellado en que los polímeros termoplásticos no tienen una estructura ordenada apreciable, mientras que en la fase líquida (de fusión), pueden fusionarse de nuevo y conformarse de nuevo en un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los polímeros de termosellado son inadecuados para las aplicaciones pretendidas, tal como envasado o estirado en un molde para hacer un recipiente.
- 30 El polímero de poliéster es deseablemente un polímero aleatorio de tal forma que las unidades monoméricas en la cadena polimérica se disponen de forma aleatoria en lugar de dispuestas a modo de bloque.
- El polímero de poliéster contiene unidades de repetición de arilato de alquileo, tales como unidades de repetición de tereftalato de alquileo o naftalato de alquileo en la cadena polimérica. Los ejemplos más específicos de estas unidades de repetición incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno. Son más preferidos los polímeros de poliéster que comprenden:
- 35 de tereftalato de alquileo o naftalato de alquileo en la cadena polimérica. Los ejemplos más específicos de estas unidades de repetición incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno. Son más preferidos los polímeros de poliéster que comprenden:
- (i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80 % en mol de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y
40 (ii) un componente hidroxilo que comprende al menos 80 % en mol de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol, en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster.
- 45 en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster.
- Típicamente, los poliésteres, tal como tereftalato de polietileno, se preparan haciendo reaccionar un diol, tal como etilenglicol, con un ácido dicarboxílico como el ácido libre o su dialquil C₁-C₄ éster para producir monómero de éster y/o oligómeros, que después se policondensan para producir el poliéster. Más de un compuesto que contiene uno o más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos puede hacerse reaccionar durante el proceso. Todos los compuestos que entran en el proceso que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos que forman parte de dicho producto de poliéster comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % en mol de todos los compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos que están en el producto asciende al 100. Los "residuos" de uno o más compuestos que contienen uno o más grupos de derivados de ácido carboxílico de los mismos que están en dicho producto de poliéster se refieren a la porción de dicho uno o más compuestos que permanecen en el producto de poliéster después de la condensación de dicho uno o más compuestos con uno o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo y se policondensan adicionalmente para formar cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.
- 50 más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos puede hacerse reaccionar durante el proceso. Todos los compuestos que entran en el proceso que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos que forman parte de dicho producto de poliéster comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % en mol de todos los compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos que están en el producto asciende al 100. Los "residuos" de uno o más compuestos que contienen uno o más grupos de derivados de ácido carboxílico de los mismos que están en dicho producto de poliéster se refieren a la porción de dicho uno o más compuestos que permanecen en el producto de poliéster después de la condensación de dicho uno o más compuestos con uno o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo y se policondensan adicionalmente para formar cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.
- 55 derivados de ácido carboxílico de los mismos que están en dicho producto de poliéster se refieren a la porción de dicho uno o más compuestos que permanecen en el producto de poliéster después de la condensación de dicho uno o más compuestos con uno o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo y se policondensan adicionalmente para formar cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

Más de un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos pueden formar parte del producto o productos de polímero de poliéster. Todos los compuestos que entran en el proceso que contiene uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos que forman parte de dicho producto o productos de poliéster comprenden el componente hidroxilo. El % en mol de todos los compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos que forman parte de dicho producto o productos de poliéster asciende hasta 100. Los "residuos" de uno o más compuestos hidroxilo funcionales o derivados de los mismos que forman parte de dicho producto de poliéster se refieren a la porción de dicho compuesto o compuestos que permanecen en dicho producto de poliéster después de la condensación de dicho compuesto o compuestos con un compuesto o compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos, y se policondensan adicionalmente para formar cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

El % en mol de los residuos de hidroxilo y los residuos de ácido carboxílico en el producto o los productos puede determinarse por RMN de protón.

15 En otra realización preferida, el polímero de poliéster comprende:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 92 % en mol, o al menos 96 % en mol de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, más preferiblemente ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos 92 % en mol, o al menos 96 % en mol de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol, más preferiblemente etilenglicol,

en base al 100 por ciento en mol de los residuos del componente ácido carboxílico y el 100 por ciento en mol de los residuos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

La reacción del componente de ácido carboxílico con el componente hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no se limita a los porcentajes en mol indicados, ya que puede utilizarse un gran exceso del componente hidroxilo si se desea, por ejemplo, en el orden de hasta el 200 % en mol con respecto al 100 % en mol del componente de ácido carboxílico usado. Sin embargo, el polímero de poliéster hecho por la reacción contendrá las cantidades indicadas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de etilenglicol.

Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftalen-dicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo C_1-C_4 y naftalatos de dialquilo C_1-C_4 , tales como dimetiltereftalato y dimetilnaftalato.

Los modificadores pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 40 % en mol, o hasta el 20 % en mol, o hasta el 10 % en mol, o hasta el 8 % en mol, o hasta el 5 % en mol, en base al 100 por ciento en mol de su componente respectivo, ácido carboxílico o hidroxilo, en el polímero. Están presentes preferiblemente modificadores funcionales mono, tri y superiores y/o se añaden en cantidades de únicamente hasta aproximadamente el 8 % en mol, o hasta el 4 % en mol, o hasta aproximadamente el 2 % en mol, en base al 100 por ciento en mol de su componente respectivo, ácido carboxílico o hidroxilo, en el polímero.

Además de un componente de diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, el uno o más componentes de ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales. Dichos compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico, y compuestos con un número superior de grupos de ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como parte de uno o más componentes de ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares, siendo mucho más preferibles ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico. Ha de apreciarse que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres, y cloruro de ácidos correspondientes de estos ácidos se incluye en el término "ácido carboxílico". También es posible para agentes de ramificación de compuestos tricarboxilo y compuestos con un mayor número de grupos de ácido carboxílico modificar el poliéster, junto con terminadores de cadena de ácido monocarboxílico.

Además de un componente hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente hidroxilo del presente poliéster puede incluir mono-oles, dioles, o compuestos con un mayor número de grupos hidroxilo modificadores adicionales. Los ejemplos de compuestos hidroxilo modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de dichos dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol- (2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietil propano-diol-(1, 3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4- dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxiisopropoxifenil)-propano. Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferiblemente dichos comonomeros como ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol, y dietilenglicol.

La composición de poliéster puede incluir mezclas de tereftalatos de polialquileno y/o naftalatos de polialquileno junto con otros polímeros termoplásticos, tales como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster debe comprender una mayor parte de los polímeros de poliéster, más preferiblemente en una cantidad de al menos el 80 % en peso, o al menos el 95 % en peso, y mucho más preferiblemente el 100 % en peso, en base al peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo cargas, compuestos o partículas inorgánicas, fibras, modificadores de impacto, u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan ninguna carga, fibras o modificadores de impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.

En una realización, la composición contiene menos del 60 % en peso, o menos del 40 % en peso, o menos del 20 % en peso, o menos del 10 % en peso, o menos del 5 % en peso, o ningún polímero de poliéster reciclado posconsumo ("PCR") presente en la composición, en base al peso total de todos los polímeros de poliéster. En otra realización, la composición contiene PCR en una cantidad de más de cero y hasta el 60 % en peso, o hasta el 40 % en peso, o hasta el 20 % en peso, o hasta el 10 % en peso, en base al peso total de todos los polímeros de poliéster.

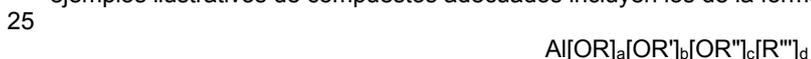
La composición de poliéster de la invención también contiene un residuo de aluminio. Un residuo de aluminio es el resto que queda en una fusión de polímero tras la adición de átomos de aluminio al proceso en fase de fusión para preparar el polímero de poliéster, y el estado de oxidación, el estado morfológico, el estado estructural, o el estado químico del compuesto de aluminio según se añade, o del residuo presente en la composición no se limita. El residuo de aluminio puede estar en una forma idéntica al compuesto de aluminio según se añade a la reacción en fase de fusión, pero típicamente se alterará dado que el aluminio que participó en la aceleración de la velocidad de policondensación. Por la expresión "átomos de aluminio" o "aluminio" se refiere a la presencia de aluminio en el polímero de poliéster detectado a través de cualquier técnica analítica adecuada independientemente del estado de oxidación del aluminio. Los métodos de detección adecuados para la presencia de aluminio incluyen espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La concentración de aluminio se indica como partes por millón de átomos de metal en base al peso del polímero. El termino "metal" no implica un estado de oxidación particular.

El aluminio puede añadirse al proceso en fase de fusión (sin estar limitado el método de adición e incluyendo añadir el compuesto de aluminio al depósito de mezcla de catalizador del proceso en fase de fusión y suministrando a un recipiente de fase de fusión o tubos que conectan los recipientes) como un compuesto (que incluye una sal o un complejo), o como un metal siempre que sea finalmente activo como un catalizador en la fase de policondensación en solitario o en combinación con los átomos o compuestos de metal alcalino o los átomos o compuestos de metales alcalinotérreos. Los óxidos de aluminio no se incluyen en el significado de un compuesto de aluminio o metal ya que son insolubles y tienen poca, si la hubiera, actividad catalítica en la fusión de polímero. Es deseable seleccionar un compuesto de aluminio que pueda disolverse en un diluyente o en un vehículo que sea volátil y/o reactivo con los ingredientes formadores de poliéster. Los vehículos reactivos líquidos adecuados pueden tener cualquier peso molecular, tal como, los que varían de 62 a aproximadamente 10.000 gramos por mol. Los compuestos de aluminio también pueden añadirse como lechadas o suspensiones o en un líquido que es volátil y/o reactivo con los ingredientes formadores de poliéster. El aluminio también puede añadirse al proceso en fase de fusión mezclando por fusión el compuesto de aluminio con un polímero de poliéster en una extrusora adecuada u otro dispositivo para formar un concentrado y, posteriormente, fundir preferiblemente el concentrado como un producto fundido suministroo al proceso en fase de fusión. Un modo preferido de adición del compuesto de aluminio es además a un depósito de mezcla de catalizador, que es parte del equipo de proceso en fase de fusión de poliéster. Preferiblemente, el depósito de mezcla de catalizador también contiene un compuesto de metal alcalino, o un compuesto de metal alcalinotérreo o un compuesto alcalino, así como un disolvente adecuado. El etilenglicol es un disolvente preferido.

Los componentes de catalizador de partida, un compuesto de aluminio y un compuesto de metal alcalino, o un compuesto de metal alcalinotérreo, o un compuesto alcalino se calientan a una temperatura y durante una cantidad de tiempo para afectar inicialmente a la disolución. Las temperaturas adecuadas incluyen de 110 a 140 °C, o de 115 a 135 °C, durante una a cuatro horas. Una purga de nitrógeno puede minimizar la formación de color en la solución o mezcla si los cuerpos de color son un problema. La tasa de purga de nitrógeno debe ser suficiente para eliminar los volátiles que reaccionan para formar los cuerpos de color, tal como de 0,5 a 3 scfm, o 1 de 2 scfm. Para mantener o mejorar la solubilidad, es útil mantener la solución o mezcla de 115 a 135 °C con una purga de nitrógeno. El contenido del depósito de mezcla de catalizador puede transferirse a un depósito de alimentación de catalizador, que puede utilizarse para introducir la solución o mezcla en un proceso de fabricación en fase de fusión de poliéster.

Los compuestos de aluminio de la invención son catalíticamente activos. Para determinar, si se desea, si un compuesto de aluminio es catalíticamente activo midiendo si la velocidad de reacción se aumenta o no o la lt.V. se aumenta en al menos 0,1 dl/g si se mide desde un punto de inicio de 0,2 a 0,4 dl/g y después de una 1 hora a 280°C y 0,8 mm de Hg con agitación adecuada o después de 1 hora en cualquier conjunto deseado de condiciones operativas, y usando la concentración deseada para las operaciones reales. Preferiblemente, el compuesto de aluminio escogido tendrá suficiente actividad catalítica de tal forma que la velocidad de reacción aumente o la lt.V. se aumente en al menos 0,2 dl/g, si se mide desde un punto de inicio de 0,2 a 0,4 dl/g después de 1 hora a 280°C y 0,8 mm de Hg con agitación adecuada o después de 1 hora en cualquier conjunto deseado de condiciones operativas, usando la concentración deseada para las operaciones reales. Se prefiere que la actividad catalítica de los compuestos de aluminio se compruebe en presencia de cualquier otro componente de catalizador a usar en operaciones reales, pero en ausencia de otros compuestos catalíticamente activos que no se usarán.

Los compuestos de aluminio preferidos incluyen compuestos de aluminio con al menos un sustituyente orgánico. Los ejemplos ilustrativos de compuestos adecuados incluyen los de la formula:



donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, donde preferiblemente al menos uno de R, R' R'' y R''' no es hidrógeno, R''' es un grupo aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y a+b+c+d es igual a 3 o no mayor de 3.

Los ejemplos adecuados de compuestos de aluminio incluyen las sales de ácido carboxílico de aluminio, tal como, aluminio acetato, benzoato de aluminio, lactato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, alcoholatos de aluminio tales como etilato de aluminio, isopropilato de aluminio, tri n-butirato de aluminio, tri-terc-butirato de aluminio, diisopropilato de mono-sec-butoxialuminio, y quelatos de aluminio en los que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcial o completamente sustituido por un agente quelante, tal como un acetoacetato de alquilo o acetilacetona, tal como alquil diisopropilato de aluminio de acetoacetato de etilo, tris(etil acetoacetato) de aluminio, diisopropilato de alquilo de acetoacetato de alquilo, bis(etil acetoacetato) de monoacetilacetato de aluminio, tris(acetil acetato) de aluminio, acetilacetato de aluminio.

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

Se añade una cantidad de átomos de aluminio para realizar la policondensación. Las cantidades preferidas son eficaces para policondensar a una velocidad razonable. Una velocidad razonable es una a la que una línea de poliéster puede operarse y aún devolver el coste de capital. Más preferido, una velocidad razonable es la conseguida con 250 ppm de Sb o más rápida. La cantidad de aluminio presente en el polímero de poliéster varía de al menos 3 ppm, preferiblemente al menos 5 ppm, o al menos 8 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm, y hasta 100 ppm, preferiblemente hasta el 75 ppm, o hasta 60 ppm de Al en base al peso del polímero. El aumento de la relación molar de álcali o metal alcalinotérreo con respecto a aluminio (M:Al) aumenta la velocidad; por lo tanto, bajas cargas de Al pueden dar una relación razonable con una M:Al moderada a alta, mientras que da velocidades lentas a baja relación molar de M:Al.

A altas cargas de catalizador, la solubilidad del catalizador en el poliéster puede ser un problema. La última adición de un compuesto de fósforo reduce el nivel de turbidez. En aplicaciones donde la claridad es importante, se evitan

las altas cargas de catalizador. El intervalo preferido de aluminio es de 5 ppm a 60 ppm. Otras cantidades adecuadas incluyen de 7, o de 10 ppm y hasta 60 ppm, o hasta 40 ppm, o hasta 30 ppm de Al.

Un residuo de metal alcalino o un residuo de metal alcalinotérreo son los átomos de metal alcalino o los átomos de metales alcalinotérreos presentes en el polímero de poliéster en cualquier forma o estado de oxidación, o si se usa un compuesto alcalino, entonces el resto residual del compuesto alcalino presente en la fusión de polímero o el polímero o artículo finalizado. Sus estados de oxidación o últimos estados físicos, morfológicos, estructurales o químicos no están limitados. La expresión "metal alcalino" o "metal alcalinotérreo" o "metal" incluye el átomo en su estado elemental o en un estado de oxidación correspondiente a sus valencias permisibles en su grupo periódico. El estado químico del álcali tras la adición tampoco está limitado. El álcali puede añadirse como un compuesto de metal, un compuesto organometálico, o como un compuesto sin un metal. Asimismo, el estado químico del compuesto de metal alcalinotérreo o el compuesto de metal alcalino tras la adición no está limitado.

Los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos incluyen los metales en el grupo IA y en el Grupo IIA o en la tabla periódica, incluyendo, pero sin limitación, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, y preferiblemente Li, Na o K. Si la principal preocupación son las velocidades rápidas y la claridad, es más preferido el Li. Si el color es la preocupación principal, es preferido el Na. Los metales pueden añadirse en la fase de fusión como compuestos metálicos (que incluye un complejo o una sal) que tienen contraiones, entre los que se prefieren los hidróxidos, carbonatos y ácidos carboxílicos.

Otros compuestos alcalinos adecuados son los mencionados en el documento USP 6.156.867. Incluyen los compuestos de amina terciaria y los compuestos de amonio cuaternario. Los compuestos de aminas particulares seleccionados son deseablemente aquellos no imparten más color amarillo al polímero.

La relación de los moles de metal alcalino o moles de metal alcalinotérreo o moles de álcali con respecto a los moles de aluminio (MR M:Al) varía de al menos 0,1, preferiblemente al menos 0,25, o al menos 0,5, o al menos 0,75, o al menos 1, o al menos 2, y hasta 75, hasta 50, hasta 25, hasta 20, hasta 15, hasta 10, preferiblemente hasta 8, o hasta 6, o hasta 5. Para determinar la cantidad particular y la relación molar empleada, se tiene en cuenta la velocidad de reacción deseada, el color, la claridad y la tasa de generación de AA que se muestran en el polímero final.

Cuando el nivel de aluminio está entre 10 y 60 ppm en el poliéster en base al peso del polímero de poliéster, la MR M:Al varía deseablemente de 0,5:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Cuando el nivel de aluminio varía de 3 ppm o menos de 10 ppm, la MR M:Al puede variar de más de 6:1 hasta 5:1, especialmente si M es Li. Cuando el nivel de aluminio es alto entre más de 60 ppm a 100 ppm, la MR M:Al puede ser tan baja como de 0,1:1 a menos de 0,5:1, especialmente cuando M es Li.

Las altas cargas de catalizador pueden afectar a la solubilidad de los catalizadores en el polímero de poliéster fundido, lo que a su vez puede aumentar el nivel de turbidez del polímero. Sin embargo, una característica ventajosa de una realización de la invención reside en que la adición posterior de un desactivador reduce el nivel de turbidez incluso a altas cargas de catalizador. Por lo tanto, se proporciona ahora una composición de poliéster que contiene átomos de fósforo, y un contenido de metal de al menos 35 ppm, al menos 45 ppm, al menos 60 ppm, o al menos 70 ppm, o al menos 80 ppm, o al menos 90 ppm, en base al peso acumulativo del aluminio, los metales alcalinotérreos, y los metales alcalinos, en base al peso del polímero del poliéster. La cantidad de fósforo está deseablemente a una relación de fósforo en moles con respecto a moles totales de todos los metales catalíticamente activos (MR P:M) dentro de un intervalo de 0,25:1 a 3:1, donde los moles totales de todos los metales catalíticamente activos empleados es la suma de los moles de aluminio, los moles de metales alcalino, si los hubiera, y los moles de los metales alcalinotérreos, si los hubiera, y los moles de cualquier otro metal catalíticamente activo. La cantidad de fósforo está más deseablemente en una MR P:M dentro del intervalo de 0,5:1 a 1,5:1. Las cantidades típicas de átomos de fósforo serán al menos 30 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm. Los valores de turbidez de la solución de estos polímeros a altas cargas de catalizador pueden ser tan bajos como de 30 ntu o menos, o 20 ntu o menos, o 15 ntu o menos, o 10 ntu o menos. La reducción relativa de turbidez mediante la adición posterior de un compuesto de fósforo es de tanto como del 40 % o más, o el 50 % o más, o el 60 % o más, con respecto al mismo polímero preparado sin fósforo.

El peso del aluminio y el metal alcalinotérreo o el metal alcalino puede medirse tras la adición a la fase de fusión o mediante técnicas analíticas para detectar la cantidad en el polímero o artículo finalizado. Los métodos de detección adecuados para la presencia de aluminio y metales alcalinos o metales alcalinotérreos incluyen espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Aunque la espectroscopia de fluorescencia de rayos

X (XRF) es un método de detección adecuado para algunos metales alcalinotérreos y algunos metales alcalinos, no es adecuada para detectar el aluminio a niveles inferiores, tales como los encontrados en el poliéster. La concentración de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino se indica como las partes por millón de átomos de metal en base al peso del polímero. El aluminio y los metales alcalinos o metales alcalinotérreos pueden añadirse como una solución, dispersión fina, una pasta, una suspensión o puros. Se añaden preferiblemente como un líquido, una fusión, o un sólido de flujo libre que puede medirse. Mucho más preferiblemente, se añaden en forma de un líquido, y en particular en forma de una solución o dispersión líquida.

El producto de reacción del compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalino o el compuesto de metal alcalinotérreo o el compuesto alcalino del depósito de alimentación del catalizador se añade de forma deseable al comienzo de la policondensación (por ejemplo, tras la finalización de al menos el 90 % de la esterificación o en los primeros 30 minutos de reacciones de policondensación).

Para evitar reacciones secundarias potencialmente indeseables entre el catalizador de aluminio y el agua generada en la zona de esterificación que puedan inhibir o desactivar el catalizador de aluminio y, por lo tanto, ralentizar la velocidad de policondensación, es deseable en otra realización más, añadir los compuestos de aluminio después de una finalización sustancial de la reacción de esterificación o al comienzo o durante la policondensación. En una realización adicional, al menos el 75 %, o al menos el 85 %, o al menos el 95 % de la reacción de esterificación (en cuanto a conversión) se realiza en ausencia de compuestos de aluminio añadidos. Es deseable añadir el compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalino o el compuesto de metal alcalinotérreo en o cerca del mismo punto de adición. Es mucho más deseable mezclar previamente y calentar el compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalino o el compuesto de metal alcalinotérreo, como en un depósito de mezcla de catalizador, antes de la adición a la línea de fabricación en fase de fusión para los polímeros de poliéster.

Pueden estar presentes si se desea otros metales de catalizador. Por ejemplo, pueden usarse catalizadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti y Ge junto con aluminio y metales alcalinotérreos o catalizadores alcalinos. Preferiblemente, el polímero de poliéster está hecho sin la adición de cobalto a la reacción en fase de fusión, ya que se prefieren los tonalizadores orgánicos. Pueden usarse catalizadores de titanio, particularmente si la fabricación en fase de fusión implica reacciones de intercambio de ésteres. Los catalizadores de titanio son aquellos compuestos añadidos en cantidades que aumentan la lt.v. de la fusión de poliéster en al menos 0,3 dl/g, si no están desactivados, en las condiciones operativas usadas para preparar el polímero de poliéster.

Típicamente, el catalizador de titanio añadido durante el intercambio de ésteres se desactivara antes de la policondensación de la mezcla oligomérica resultante dado que, si se deja sin tratar antes de la policondensación, el catalizador de titanio decolorará gravemente el polímero debido a su alta actividad, que incluye reacciones secundarias. Sin embargo, si se desea, pueden estar presentes pequeñas cantidades de catalizadores de titanio activo con el sistema de catalizador de la invención. La cantidad de catalizador de titanio, si se usa, varía generalmente de 2 ppm a 15 ppm, en base al peso del polímero. También pueden usarse catalizadores de antimonio junto con el sistema de catalizador de la invención. La cantidad de antimonio puede variar de 20 ppm a 250 ppm. Debido a las preocupaciones sobre la generación de AA, se prefiere que la cantidad de antimonio no sea mayor de 125 ppm, en base al peso del polímero. Puede ser necesario aumentar la cantidad de desactivador o compuesto de fósforo si están presentes metales catalíticos distintos de aluminio, metales alcalinotérreos, o metales alcalinos.

Preferiblemente, el polímero de poliéster está hecho sin la adición de titanio, cobalto o antimonio a la reacción en fase de fusión. Más preferiblemente, el polímero de poliéster está hecho sin la adición de ningún metal catalíticamente activo o compuestos metálicos a la reacción en fase de fusión distintos del aluminio/metal alcalino o metal alcalinotérreo o sistema alcalino (por ejemplo, para fines de medición los compuestos son catalíticamente activos si aumentan la velocidad de reacción o aumentan la lt.v. en al menos 0,1 dl/g desde un punto de inicio de 0,2 a 0,4 dl/g después de 1 hora a 280 °C y 0,8 mm de Hg con agitación). Sin embargo, se reconocerá que uno o más de los metales, tales como cobalto o manganeso, estarán más probablemente presentes a bajos niveles en la fusión dado que entran como impurezas con la composición de ácido tereftálico hecha a partir de un proceso de oxidación catalizado en fase líquida, catalizado con metal. Las impurezas de metal presentes en el suministro de materia prima para el proceso en fase de fusión no se consideran metales añadidos al proceso en fase de fusión.

El polímero de poliéster también contiene un desactivador de catalizador. Por un desactivador de catalizador se refiere a un compuesto eficaz para desactivar, al menos parcialmente, o inhibir la actividad del sistema de catalizador. Un compuesto es eficaz para desactivar, al menos parcialmente, el sistema de catalizador cuando mediante su adición a un nivel dado, y únicamente para probar la eficacia de un compuesto a un nivel dado, cuando cualquiera o tanto a) la velocidad del estado sólido en las condiciones operativas reales se reduce con respecto al

- mismo polímero sin el desactivador ("casi sin aditivo") como b) al añadirse anteriormente, la velocidad de policondensación en fase de fusión en las condiciones operativas reales a una diana de It.V. constante se reduce, es decir, lleva más tiempo alcanzar la diana de It.V., o la It.V. del polímero se reduce en tiempo constante con respecto al caso sin aditivo. Preferiblemente, el desactivador de catalizador también reduce la velocidad de generación de AA tras la fusión de las partículas con respecto al caso sin aditivo para reducir la contribución de generación de AA en niveles de AA en un artículo moldeado, tal como una preforma, con respecto a un casi sin aditivo, y más preferiblemente tras fundir las partículas que tienen una It.V. de al menos 0,72 dl/g obtenida a partir de una polimerización en fase de fusión.
- 5
- 10 El desactivador de catalizador se añade por último durante el proceso que fabrica la fusión de polímero para limitar la actividad del sistema de catalizador durante las posteriores etapas de procesamiento por fusión, en las que el sistema de catalizador catalizara de otro modo la conversión de precursores de acetaldehído presentes en las partículas poliméricas para acetaldehído y/o catalizará la formación de más precursores de AA y su posterior conversión en AA. Si se deja sin tratar, el polímero tendrá una alta tasa de generación de acetaldehído durante la
- 15 extrusión o el moldeo de inyección, contribuyendo de esta manera a un aumento en los niveles de AA en los artículos hechos a partir de la fusión. El estabilizador o desactivador también pueden ayudar a estabilizar térmicamente la fusión de polímero cerca del final de la policondensación en fase de fusión y durante la refundición que se produce, por ejemplo, durante el procesamiento por fusión en los artículos, sin que se produzcan más reacciones para extinguir las cadenas poliméricas en la fusión altamente viscosa, una ruta para la formación de más
- 20 precursores de AA y por último, más AA. Además de reducir la tasa de formación de precursores de AA y AA, el estabilizador o desactivador puede mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero. Cualquier reacción secundaria al menos parcialmente catalizada por el sistema de catalizador de policondensación puede ser menos problema que cuando el sistema de catalizador de policondensación está al menos parcialmente desactivado. El desactivador del catalizador no se añade junto con la adición de compuestos de aluminio o compuestos de metales alcalinos o
- 25 compuestos de metales alcalinotérreos o compuestos alcalinos, ni se añade al comienzo de la policondensación, ya que inhibirá la actividad catalítica de los catalizadores de metal y, por lo tanto, la velocidad de policondensación. Sin embargo, ha de apreciarse que no todos los tipos o formas de compuestos de fósforo son desactivadores, y si no lo son, si se desea, pueden añadirse junto con el catalizador o al comienzo de la policondensación.
- 30 Los compuestos de desactivación adecuados son preferiblemente compuestos que contienen fósforo. Los compuestos de fósforo contienen uno o más átomos de fósforo. Los preferidos son fosfato triésteres, compuestos de fósforo ácido o sus derivados éster, y sales de amina sales de compuestos que contienen fósforo ácido. Los compuestos de fósforo ácido tienen al menos un grupo de oxiácido, es decir, al menos un átomo de fósforo con doble enlace a oxígeno y enlace sencillo a al menos un grupo hidroxilo o OH. El número de grupos ácidos aumenta
- 35 según aumenta el número de grupos hidroxilo, unido al átomo de fósforo que tiene doble enlace a oxígeno.
- Los ejemplos específicos de compuestos de fósforo incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido de fósforo, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, ácidos alquilfosfónicos, derivados de ácido fosfónico, y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluyendo ésteres de fosfato ácidos, tales como mono- y di- ésteres de
- 40 fosfato y ésteres de fosfato no ácidos (por ejemplo, fosfato tri-ésteres), tales como fosfato de trimetil, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), tri-ésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, metil fosfonato de dimetilo, metilendifosfonato de tetraisopropilo, mono-, di-, y tri-ésteres de ácido fosfórico con
- 45 etilenglicol, dietilenglicol, o 2-etilhexanol, o mezclas de cada uno. Otros ejemplos incluyen difosfito de distearilpentaeritritol, compuestos de mono- y di-hidrogenofosfato, compuestos de fosfito, ciertos compuestos de fósforo inorgánico que son preferiblemente solubles en la fusión de polímero, poli(etilen)hidrogenofosfato, y fosfatos de sililo. La turbidez en las soluciones de partículas o en partes moldeadas es una indicación de la falta de solubilidad o solubilidad limitada de un aditivo en la fusión de polímero. Es más probable que los aditivos solubles desactiven/estabilicen el sistema de catalizador.
- 50 Otros compuestos de fósforo que pueden añadirse incluyen las sales amina de compuestos de fósforo ácido. Las aminas pueden ser cíclicas o acíclicas, pueden ser monoméricas, oligoméricas, o poliméricas, y deben seleccionarse para minimizar la turbidez y/o maximizar la solubilidad cuando existen problemas. Los constituyentes orgánicos de la amina en principio pueden ser cualquier grupo orgánico. Son adecuados amoniaco y compuestos relacionados como
- 55 hidróxido de amonio.

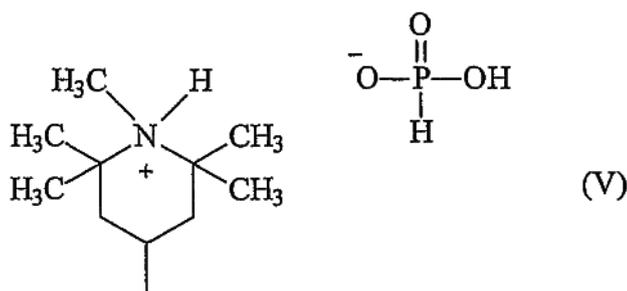
Los grupos orgánicos adecuados en la amina incluyen alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, heteroarilo, etc., líneas o ramificados. Cada uno de estos tipos de grupos orgánicos puede estar sin sustituir o sustituido, es decir con hidroxí, carboxilo, alcoxi, halo, y grupos similares. Los grupos orgánicos también pueden contener enlaces

carbonato, ceto, éter y tioéter, así como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epoxi, y similares. Esta lista es ilustrativa y no limitante.

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

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

Otro tipo de aminas preferidas son los aminoácidos. Se prefieren especialmente los aminoácidos con puntos de descomposición a o por encima de las temperaturas de polimerización. Pueden usarse el enantiómero L, el enantiómero D o cualquier mezcla de los mismos, incluyendo mezclas racémicas. El grupo amina y el grupo ácido carboxílico no tienen que estar unidos al mismo carbono. Los aminoácidos pueden ser alfa, beta o gamma. Pueden usarse aminoácidos sustituidos. Los aminoácidos con algo de solubilidad en agua se prefieren especialmente, ya que esto permite que la síntesis de la sal se haga en agua, es decir, sin VOC (compuestos orgánicos volátiles). Las aminas adecuadas contienen al menos un nitrógeno capaz de formar sal con un ácido que contiene fósforo. En las aminas obstaculizadas que contienen restos de piperidinilo N-alquilados, la formación de sal puede implicar piperidinil nitrógeno, generando una especie, tal como (pero sin limitación):



25 Cuando hay un nitrógeno en el compuesto amina que puede formar una sal, se usa un mol de ácido que contiene fósforo por mol de compuesto amina. Cuando hay dos o más átomos de nitrógeno en el compuesto amina que pueden formar sales, pueden usarse dos o más moles de ácido por mol de compuesto amina, hasta una cantidad de ácido que crea sales que no tienen nitrógeno neutralizable restante, o ligeramente en exceso de esta cantidad.

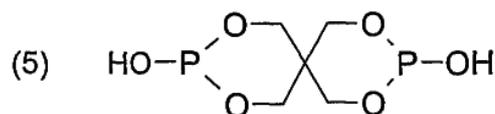
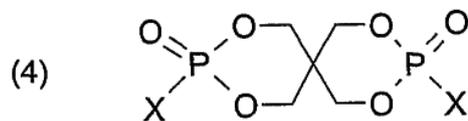
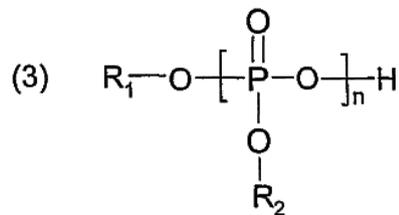
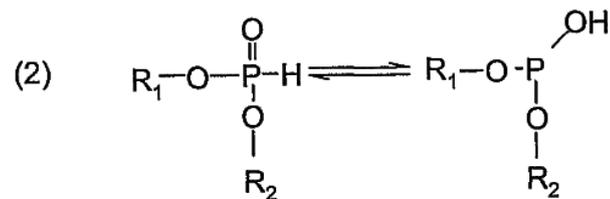
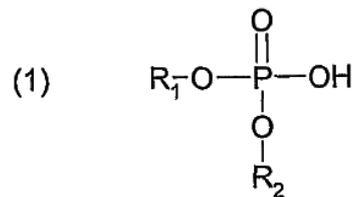
30 El grupo de ácido carboxílico del aminoácido abre la posibilidad de que la porción de amina de la sal pueda hacerse reaccionar en la cadena de poliéster. La reacción en la cadena de poliéster debe dar como resultado menos volatilidad y menos extractabilidad. La reacción en la cadena de poliéster también puede realizarse si la porción amina de la sal contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo. Si hay únicamente 1 grupo carboxilo o hidroxilo, la sal puede funcionar como un protector terminal. Si hay un total de 2 o más grupos reactivos (carboxilo o hidroxilo), la sal no siempre quede estar en el extremo de la cadena. La reacción en la cadena de poliéster también es posible para la porción que contiene fósforo de la sal. Por ejemplo, el ácido fosfórico puede reaccionar con compuestos hidroxilo para formar ésteres de fosfato. El extremo de la cadena de los poliésteres a menudo es un grupo terminal hidroxietilo. El ácido fosfórico también puede reaccionar en la mitad de una cadena de poliéster.

40 El precursor al resto de fósforo de la sal de fósforo puede ser cualquier oxiácido de fósforo, incluyendo, pero sin limitación, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácidos polifosforosos, ácido pirofosfórico, ácidos fosfínicos, ácidos fosfónicos, monoésteres de fosfato, diésteres de fosfato, monoésteres de fosfonato, monoésteres de pirofosfato, diésteres de pirofosfato, triésteres de pirofosfato, o sales o compuestos que aún tienen al menos un hidrógeno ácido, etc. El hidrógeno en cualquier grupo OH unido directamente al grupo P=O es ácido. Los compuestos con más de un hidrógeno ácido pueden tener uno o más hidrógenos ácidos sustituidos con grupos orgánicos, tales como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc., por oligómeros de poliéter, oligómeros de poliéster, etc. Sin embargo, debe quedar al menos un hidrógeno ácido formador de sal. Los oxiácidos de fósforo con

uno o más hidrógeno unidos directamente al grupo P=O pueden tener uno o más de estos hidrógenos sustituidos con grupos orgánicos, tales como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc. Los ejemplos de estos compuestos incluyen, pero sin limitación, ácidos alquilfosfónicos, ácidos alquilfosfínicos y ácidos dialquilfosfínicos. Al igual que con las aminas, los grupos orgánicos pueden estar sustituidos.

5

En una realización, las sales se preparan por la reacción de uno o más compuestos que contienen fósforo ácido con uno o más compuestos orgánicos básicos que contienen nitrógeno, donde los compuestos que contienen fósforo se seleccionan preferiblemente de entre compuestos que tienen las fórmulas:



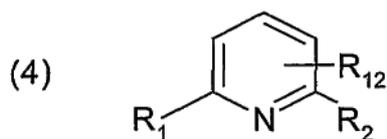
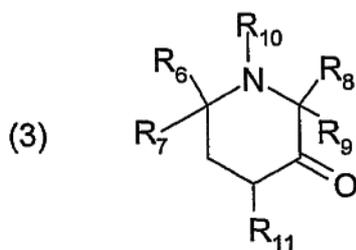
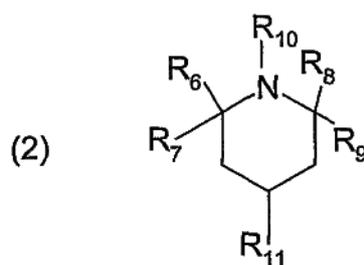
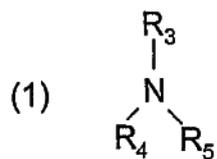
10

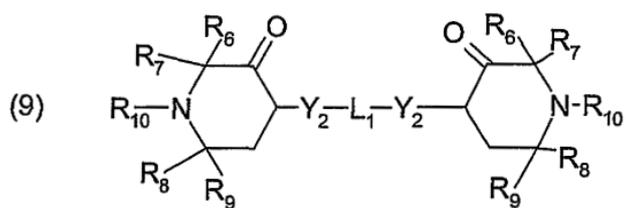
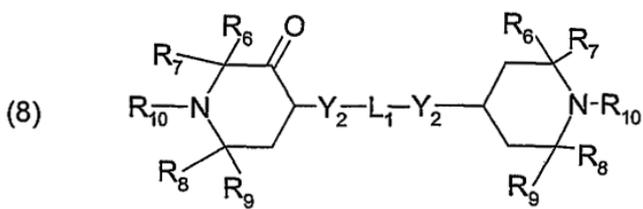
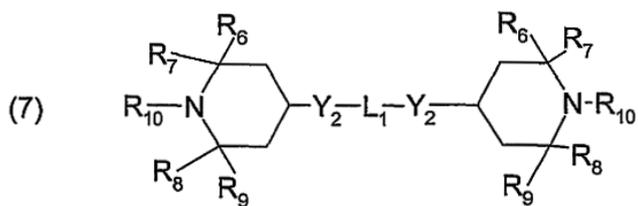
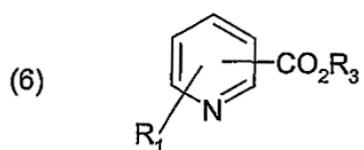
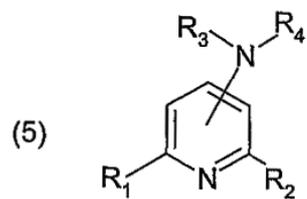
donde

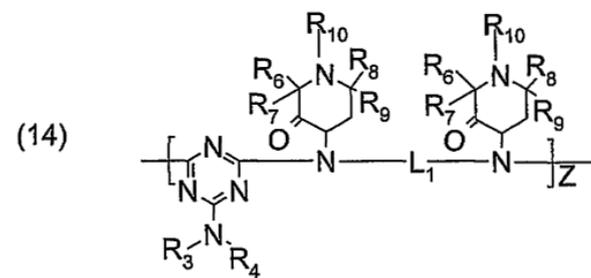
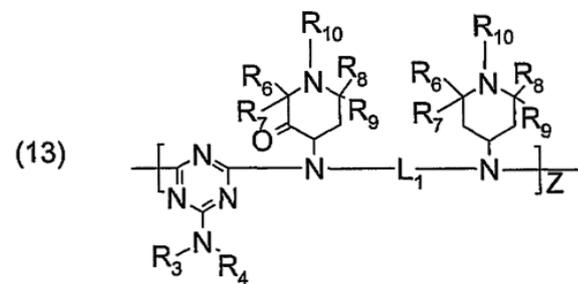
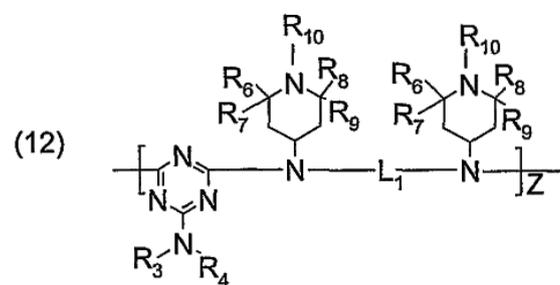
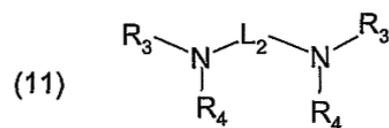
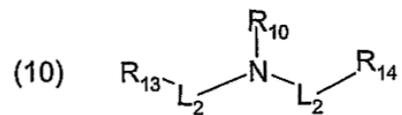
R₁ y R₂ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈ sustituido, heteroarilo y arilo;
n es de 2 a 500; y

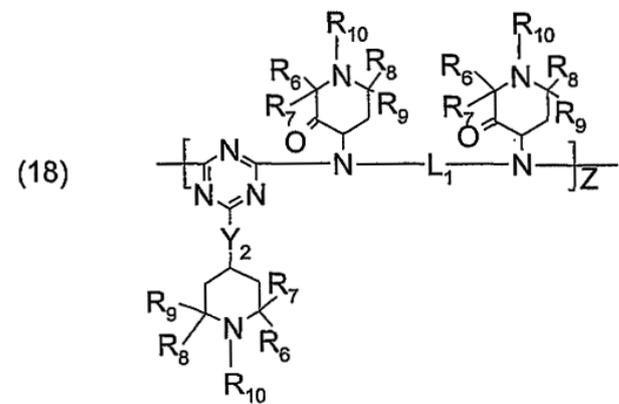
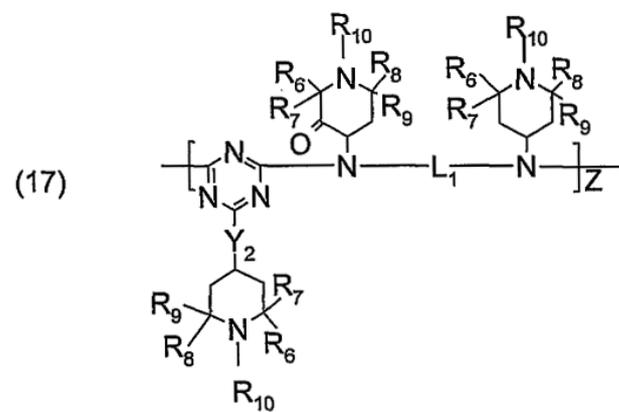
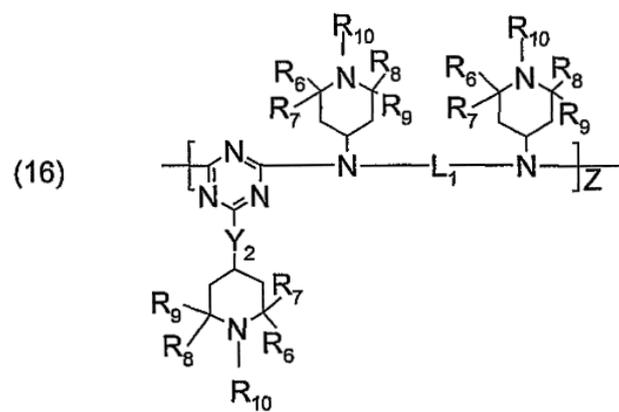
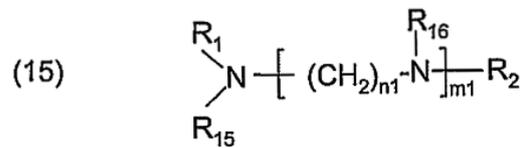
5 X se selecciona de entre hidrógeno y hidroxilo;

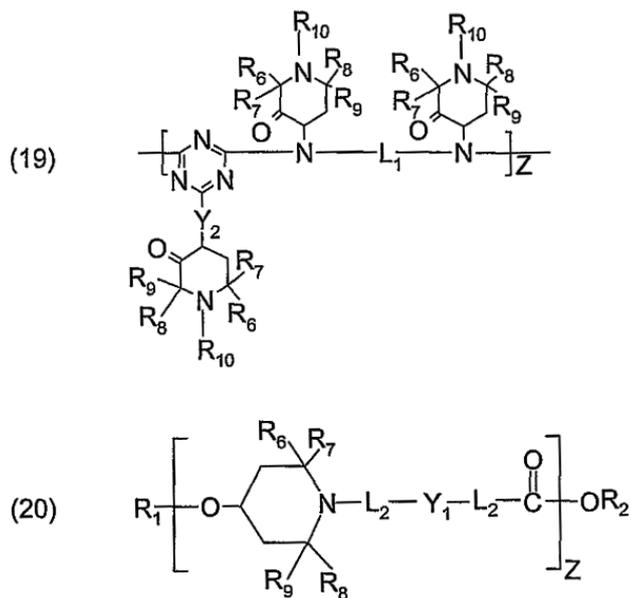
y donde los compuestos orgánicos básicos que contienen nitrógeno se seleccionan preferiblemente de entre compuestos que tienen las fórmulas:











donde

5 R_1 y R_2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, heteroarilo y arilo;

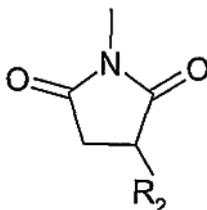
10 Cada uno de los siguientes tipos de grupos orgánicos puede estar sustituido o sin sustituir, es decir con hidroxilo, carboxi, alcoxi, halo, y/o grupos similares, y cualquier combinación de los mismos. Los grupos orgánicos también pueden contener enlaces carbonato, ceto, éter y tioéter, así como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epoxi, y similares. Esta lista es ilustrativa y no limitante.

15 R_3 , R_4 , y R_5 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , y cicloalquilo C_3-C_8 sustituido donde preferiblemente, al menos uno de R_3 , R_4 , y R_5 es un sustituyente distinto de hidrógeno; sin embargo, en el caso donde R_3 , R_4 , y R_5 son todos hidrógeno, hidróxido de amonio es la forma preferida; R_3 y R_4 o R_4 y R_5 pueden representar en conjunto un grupo divalente que forma un anillo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, por ejemplo, morfolino, piperidino y similares;

R_6 , R_7 , R_8 , y R_9 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, heteroarilo, arilo;

20 R_{10} se selecciona de entre hidrógeno, $-OR_6$, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido;

R_{11} se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, heteroarilo, arilo, $-Y_1-R_3$ o un grupo succinimido que tiene la fórmula



donde

R_{12} se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, heteroarilo, arilo y puede situarse en las posiciones 3, 4 o 5 en el anillo aromático;

5 el grupo $-N(R_3)(R_4)$ puede situarse en las posiciones 3, 4 o 5 en el anillo piridina del compuesto de nitrógeno (5);

los grupos $-CO_2R_3$ y R_1 pueden situarse en cualquiera de las posiciones 2, 3, 4, 5, 6 del anillo piridina del compuesto de nitrógeno (6);

L_1 es un grupo de unión divalente seleccionado de entre alquileno C_2-C_{22} ; $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$; cicloalquileno C_3-C_8 ; arileno; $o-CO-L_2-OC-$;

10 L_2 se selecciona de entre alquileno C_1-C_{22} , arileno, $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ y cicloalquileno C_3-C_8 ;

Y_1 se selecciona de entre $-OC(O)-$, $-NHC(O)-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R_1)-$;

Y_2 se selecciona de entre $-O-$ o $-N(R_1)-$;

R_{13} y R_{14} se seleccionan independientemente entre $-O-R_2$, y $-N(R_2)_2$;

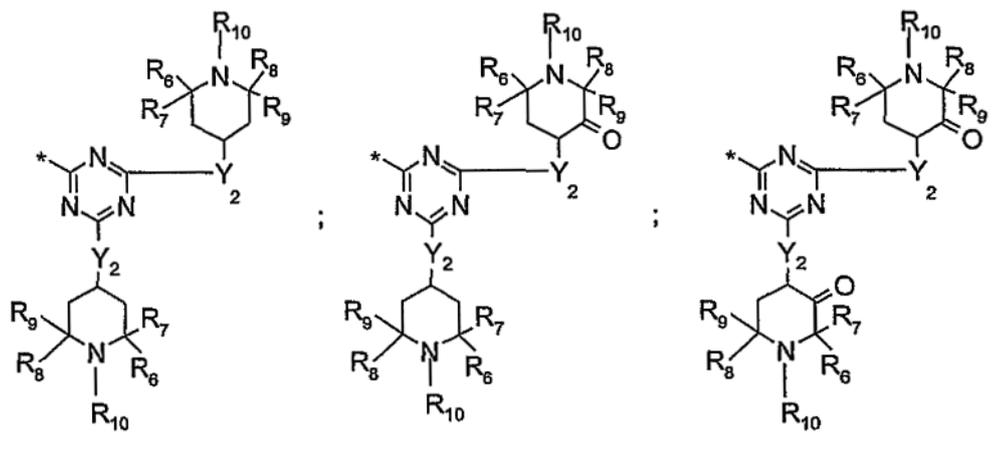
Z es un número entero positivo de hasta aproximadamente 20, preferiblemente hasta aproximadamente 6;

15 m_1 , se selecciona de entre 0 a aproximadamente 10;

n_1 es un número entero positivo seleccionado de entre 2 a aproximadamente 12;

R_{15} , y R_{16} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, heteroarilo, arilo, y el radical A donde el radical A se selecciona de entre las

20 siguientes estructuras:



Las estructuras del radical A donde * designa la posición de unión.

25

Preferiblemente al menos uno de R_{15} y R_{16} es un A radical; y donde la relación del número de átomos de fósforo en el compuesto que contiene fósforo ácido con respecto al número de átomos de nitrógeno básico en el compuesto orgánico básico es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2, preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,1.

30

El término "alquilo C_1-C_{22} " representa un radical hidrocarburo saturado que contiene de uno a veintidós carbonos y que puede ser de cadena lineal o ramificada. Dichos grupos alquilo C_1-C_{22} pueden ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo, y similares. El término "alquilo C_1-C_{22} sustituido" se refiere a radicales alquilo C_1-C_{22} como se ha descrito anteriormente que

35

pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de entre hidroxilo, carboxilo, halógeno, ciano, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, alcoxi C_1-C_6 , alcaniloxi C_2-C_6 , y similares.

El término "cicloalquilo C_3-C_8 " se usa para representar un radical hidrocarburo cicloalifático que contiene de tres a

ocho átomos de carbono. El término "cicloalquilo C_3-C_8 sustituido" se usa para describir un radical cicloalquilo C_3-C_8

40

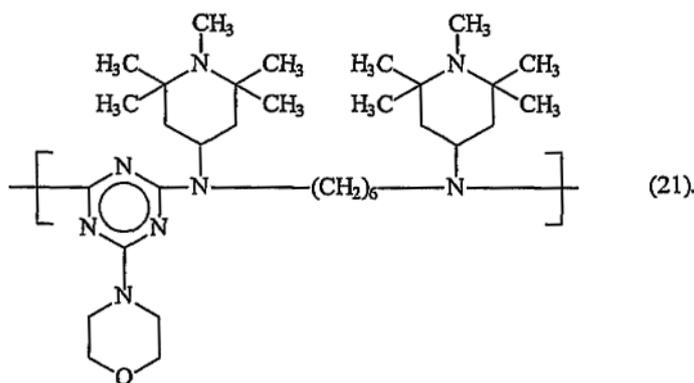
como se ha detallado anteriormente que contiene al menos un grupo seleccionado entre alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , hidroxilo, carboxilo, halógeno, y similares.

El término "arilo" se usa para representar un radical aromático que contiene 6, 10 o 14 átomos de carbono en la estructura anular aromática conjugada y estos radicales están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos seleccionados de entre alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; fenilo, y fenilo sustituido con alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; 5 cicloalquilo C₃-C₈; halógeno; hidroxilo, carboxi, ciano, trifluorometilo y similares. Los grupos arilo típicos incluyen fenilo, naftilo, fenilnaftilo, antrilo (antraceno) y similares. El término "heteroarilo" se usa para describir radicales cíclicos conjugados que contienen al menos un heteroátomo seleccionado de entre azufre, oxígeno, nitrógeno o una combinación de estos junto con de dos a aproximadamente diez átomos de carbono y estos radicales heteroarilo sustituidos con los grupos que se han mencionado anteriormente como posibles sustituyentes en el radical arilo. Los 10 heteroarilo típicos incluyen: 2- y 3-furilo, 2- y 3-tienilo, 2- y 3-pirrolilo, 2-, 3-, y 4-piridilo, benzotiofen-2-ilo; benzotiazol-2-ilo, benzoxazol-2-ilo, bencimidazol-2-ilo, 1, 3, 4-oxadiazol-2-ilo, 1, 3, 4-tiadiazol-2-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, isotiazol-5-ilo, imidazol-2-ilo, quinolilo, y similares.

Las expresiones "alcoxi C₁-C₆" y "alcanoiloxi C₂-C₆" se usan para representar los grupos -O-alquilo C₁-C₆ y - 15 OCOalquilo C₁-C₆, respectivamente, donde "alquilo C₁-C₆" representa un hidrocarburo saturado que contiene 1-6 átomos de carbono, que puede ser de cadena lineal o ramificada, y que puede estar adicionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados de entre halógeno, metoxi, etoxi, fenilo, hidroxilo, carboxi, acetiloxi y propioniloxi. El término "halógeno" se usa para representar flúor, cloro, bromo y yodo; sin embargo, se prefieren cloro y bromo.

20 El término "alquileo C₂-C₂₂" se usa para representar un radical hidrocarburo divalente que contiene de dos a veintidós carbonos y que puede ser de cadena lineal o ramificada y que puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre hidroxilo, carboxi, halógeno, alcoxi C₁-C₆, alcanoliloxi C₂-C₆ y arilo. El término "cicloalquileo C₃-C₈" se usa para representar radicales cicloalifáticos divalentes que contienen de tres a ocho átomos de carbono y estos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁-C₆. El término "arileno" 25 se usa para representar radicales 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno y estos están opcionalmente sustituidos con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y halógeno.

Las aminas obstaculizadas preferidas contienen restos piperidinilo sustituidos con alquilo y/o restos de triazina, más preferiblemente aminas obstaculizadas donde al menos un grupo amina está sustituido tanto con un resto triazina 30 como un resto de piperidina sustituido con alquilo. En las aminas obstaculizadas más preferidas, los restos que contienen grupos amino están unidos por un grupo alquileo, preferiblemente un grupo $(-CH_2)_n$ donde n es de 2 a 12, preferiblemente de 4-10, y mucho más preferiblemente 6 u 8. La amina obstaculizada más preferida es Cyasorb® UV-3529, que contiene unidades de repetición de la fórmula:



35

La sal del componente amina puede prepararse poniendo juntos el compuesto que contiene fósforo ácido y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno básico o hidróxido de amonio de una manera adecuada. Una manera adecuada es cualquier procedimiento que implique poner en contacto el ácido que contiene fósforo ácido con el 40 compuesto orgánico básico o hidróxido de amonio. Por ejemplo, el compuesto que contiene fósforo ácido y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno básico o hidróxido de amonio puede disolverse en disolventes apropiados y las soluciones se mezclan seguidas de precipitación del producto de reacción; mezclar el ácido que contiene fósforo y el compuesto orgánico básico o hidróxido de amonio sin disolvente; y similares.

La relación del número de grupos ácidos en el compuesto de fósforo ácido con respecto al número de átomos de nitrógeno básico en el compuesto orgánico básico o hidróxido de amonio puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2, preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,1.

- 5 Las composiciones que contienen un gran exceso de compuestos de fósforo ácido sin reaccionar pueden dar como resultado la corrosión del equipo de proceso durante la fabricación del poliéster, la fabricación del concentrado (si procede), o la fabricación de la preforma.

- 10 Dado que el sistema de catalizador usando en la invención puede estar tan fácilmente al menos parcialmente desactivado, los compuestos de fósforo que se descubrió previamente que eran menos eficaces con los sistemas catalizados con antimonio, tales como los ésteres completos de compuestos de fósforo ácido, como triésteres de fosfato, pueden ahora usarse en la fusión de polímero y el proceso de la invención. Además, pueden usarse compuestos de fósforo que ha descubierto que causan un aumento de la turbidez con los sistemas catalizados con antimonio, tal como ácido de fósforo, como un desactivador con el sistema de catalizador de la presente invención
- 15 sin actuar para aumentar la turbidez debido a la reducción de un metal, que, en el caso de los sistemas catalizados con antimonio, otorga un color gris o negro al poliéster.

- La cantidad de compuesto de fósforo u otro desactivador de catalizador usado en este proceso es eficaz para reducir la cantidad de AA generada tras la refundición del polímero producido en la fase de fusión desactivando parcial o completamente la actividad catalítica de la combinación de dichos (i) átomos de aluminio y (ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos. La cantidad de AA generada tras la refundición que puede tolerarse depende de la aplicación final y, a menudo, del propietario de la marca de bebida particular implicado. Las preformas usadas para hacer botellas de agua a menudo tienen especificaciones de AA inferiores que las preformas usadas para hacer botellas de bebidas carbonatadas (CSD). Por ejemplo, el nivel
- 20 aceptable máximo de AA en preformas de CSD puede ser aproximadamente 8 ppm, mientras que el nivel aceptable máximo de AA en algunas preformas de agua puede ser aproximadamente 3 ppm. Las preformas destinadas a usarse tanto en mercados de CSD como de agua, las preformas de uso dual, a menudo tienen especificaciones de AA similares a las preformas usadas únicamente en el mercado del agua. La cantidad de compuesto de fósforo u otro desactivador de catalizador usado depende de la diana en el poliéster, que depende de la aplicación de uso
- 30 final y/o del propietario de la marca de bebidas implicado. Por ejemplo, el nivel de fósforo diana en PET será mayor para aplicaciones de agua o uso dual que para aplicaciones de CSD. Dado que la última adición de desactivador de catalizador puede causar una pérdida de It.V., debe añadirse la cantidad mínima de desactivador posible para conseguir el nivel de AA diana en la parte de para una aplicación dada. Si el desactivador es corrosivo, debe añadirse la cantidad mínima de desactivador posible para conseguir el nivel de AA diana en la parte para una
- 35 aplicación dada.

- Se tiene en cuenta la cantidad acumulativa de aluminio, metales alcalinos o alcalinotérreos, y cualquier otro metal de catalizador presente en la fusión. La relación de los moles de fósforo con respecto a los moles totales de aluminio y metal alcalinotérreo y/o metal alcalino (MR P:M donde M se considera la suma de los moles de aluminio, los moles
- 40 de metales alcalinotérreos, es están presentes, y los moles de metales alcalinos, si están presentes, y donde MR representa la relación molar) es generalmente al menos 0,1:1, o al menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1, y hasta aproximadamente 5:1, o más preferiblemente hasta aproximadamente 3:1, o hasta 2:1, o hasta 1,8:1, o hasta 1,5:1. Deben evitarse cantidades excesivamente grandes de compuestos de fósforo para minimizar la pérdida de It.V. polimérica tras la adición del compuesto de fósforo a la fusión de poliéster. El intervalo
- 45 preferido para MR P:M es de 0,5 a 1,5.

- Los compuestos de metales distintos de aluminio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos también reaccionan con compuestos de fósforo. Si, además de compuestos de aluminio, metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, están presentes otros compuestos de metal que reaccionan con compuestos de fósforo, entonces la cantidad de
- 50 compuesto de fósforo añadida por último está deseablemente en exceso de la requerida para conseguir la MR P:M diana para asegurar que los compuestos de fósforo reaccionan o se combinan con todos los metales reactivos presentes. En otra realización de la invención, La composición de polímero de poliéster contiene átomos de aluminio en un intervalo de 5 ppm a 100 ppm, o de 7 a 60 ppm, o de 10 ppm a 30 ppm, en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar de todos los átomos de metales alcalinotérreos y átomos de metales alcalinos con
- 55 respecto a los moles de átomos de aluminio está dentro de un intervalo de 0,5:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1, o de 2:1 a 4:1, y la relación P:M " varía de 0,1:1 a 3:1, o de 0,3:1 a 2:1, o de 0,5:1 a 1,5:1. Preferiblemente, la composición de polímero de poliéster contiene aluminio y al menos uno de litio, o sodio o potasio, o una combinación de los mismos. En una realización, la composición contiene aluminio y litio, o átomos de aluminio y sodio.

Dado que uno de los beneficios de la invención es la facilidad con la que el sistema de catalizador puede desactivarse, se debe tener cuidado de no añadir el compuesto de fósforo y otro desactivador demasiado pronto, ya que esto retrasará la velocidad de policondensación. La adición de la cantidad final de fósforo deseado debe completarse únicamente tras la finalización sustancial de la policondensación y, posteriormente, y preferiblemente, la cantidad final del compuesto de fósforo deseado no debe añadirse a la fusión de polímero en el proceso de fabricación en fase de fusión hasta la finalización sustancial de la policondensación, o posteriormente.

En las realizaciones en las que los compuestos de fósforo se añaden en la polimerización en fase de fusión, por la cantidad final de fósforo se refiere a la cantidad final de fósforo deseada en el polímero de poliéster que sale del proceso de fabricación en fase de fusión o que aparece en un gránulo. Si se desea, puede añadirse pronto una cantidad parcial de compuesto de fósforo en el proceso de fabricación en fase de fusión, tal como al inicio de la policondensación, con la condición de que se añada una porción de fósforo que representa la cantidad final en el transcurso de la policondensación o después o antes de la solidificación como se explica adicionalmente a continuación. Para maximizar las tasas de policondensación y/o producción, la mayor parte de, o preferiblemente la masa entera, o mucho más preferiblemente el conjunto del compuesto de fósforo, se añade por último al proceso de fabricación en fase de fusión.

Para minimizar la pérdida de It.V. si se añaden grandes cantidades de fósforo, o para minimizar adicionalmente la pérdida de It.V. potencial incluso si se añaden cantidades moderadas u óptimas de fósforo, es deseable añadir el compuesto de fósforo puro, es decir, sin dilución adicional, tal como en el caso del 85 % o más de ácido fosfórico. Si se usa un vehículo, es preferido que el vehículo no sea reactivo, es decir, que no rompa la cadena polimérica ni aumente las tasas de generación de AA. Se conocen agua, alcoholes, glicoles y PET de peso molecular inferior para romper la cadena polimérica. Una vez se conocen la cantidad mínima de compuesto de fósforo y la pérdida de It.V. asociada, el proceso en fase de fusión puede realizarse de tal forma que la It.V. hecha antes de la desactivación/estabilización, es mayor por la cantidad de pérdida de It.V. esperada de manera que pueda conseguirse la ItV. diana.

La reacción en fase de fusión avanza en un modo por lotes, semi-lotes o continuo. Preferiblemente, el proceso de la invención es continuo.

En el proceso de la invención, los polímeros de poliéster están hechos en una reacción en fase de fusión que comprende formar una fusión de polímero de poliéster en presencia de un compuesto de aluminio y un metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo o un compuesto alcalino. Al menos una porción de la reacción de policondensación avanza en presencia de la combinación de un compuesto de aluminio, un compuesto de metal alcalino, un compuesto de metal alcalinotérreo, o un compuesto alcalino. Las diversas maneras en las que el compuesto de aluminio, el compuesto de metal alcalino, el compuesto de metal alcalinotérreo o el compuesto alcalino pueden añadirse, su orden de adición, y sus puntos de adición, se describen adicionalmente a continuación.

Los reactantes de precursores de poliéster se suministran a un recipiente de reacción de esterificación donde se realiza la primera fase del proceso en fase de fusión. El proceso de esterificación continúa por esterificación directa o por reacciones de intercambio de ésteres, también conocidas como transesterificación. En la segunda fase del proceso en fase de fusión, la mezcla oligomérica formada durante la esterificación se policondensa para formar una fusión de poliéster. El peso molecular de la fusión continúa para aumentar en el proceso en fase de fusión a la IV deseada. El sistema de catalizador de la invención es útil en cualquier proceso en fase de fusión para hacer polímeros a base de tereftalato de polietileno.

Para ilustrar adicionalmente, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados formadores de éster de los mismos, y uno o más dioles, tal como etilenglicol, se suministran continuamente a un reactor de esterificación operado a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C, y a una presión súper-atmosférica de entre aproximadamente 1 psi hasta aproximadamente 70 psi. El tiempo de residencia de los reactantes típicamente varía de entre aproximadamente una y cinco horas. Normalmente, el ácido o ácidos dicarboxílicos se esterifican directamente con uno o más dioles a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 285 °C. La reacción de esterificación continúa hasta que se consigue una conversión del grupo ácido o éster de al menos el 70 %, pero más típicamente hasta que se consigue una conversión del grupo ácido o éster de al menos el 85 % para hacer la mezcla oligomérica deseada (o también conocida de otro modo como el "monómero").

La mezcla oligomérica resultante formada en la zona de esterificación (que incluye procesos de esterificación directa e intermedio de éster) incluye monómero de bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligómeros de bajo peso molecular,

DEG, y cantidades traza de agua como el subproducto de condensación no eliminado totalmente en la zona de esterificación, junto con otras impurezas traza de las materias primas y/o posiblemente formadas por reacciones secundarias catalizadas, y otros compuestos añadidos opcionalmente, tales como tonalizadores y estabilizadores. Las cantidades relativas de BHET y especies oligoméricas variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa, en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas son significativas e incluso están presentadas como la especie principal, o un proceso de intercambio de ésteres, en cuyo caso, la cantidad relativa de BHET predomina sobre la especie oligomérica. Se retira el agua según la reacción de esterificación continúa para dirigir el equilibrio hacia los productos deseados. El metanol se retira según la reacción de intercambio de éster de un éster dimetílico de un ácido dicarboxílico avanza para dirigir el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación produce típicamente las especies monómeros y oligómeros, si procede, de forma continua en una serie de uno o más reactores. Como alternativa, las especies monoméricas y oligoméricas en la mezcla oligomérica pueden producirse en uno o más reactores por lotes. Sin embargo, se entiende que en un proceso para hacer PEN, la mezcla de reacción contendrá la especie monomérica bis (2-hidroxiethyl)-2,6-naftalato y sus oligómeros correspondientes. En esta fase, la It.V. normalmente no puede medirse o es menor de 0,1 dl/g. El grado medio de polimerización de la mezcla oligomérica fundida es típicamente menor de 15, y a menudo, menor de 7,0.

La reacción para hacer la mezcla oligomérica está preferiblemente no catalizada de otro modo en el proceso de esterificación directa y se cataliza adicionalmente en procesos de intercambio estérico. Los catalizadores de intercambio de éster típicos que pueden usarse en una reacción de intercambio de éster incluyen alcóxidos de titanio y dilaurato de dibutilestaño, compuestos de cinc, compuestos de manganeso, usado cada uno individualmente o en combinación entre sí. También pueden usarse compuestos de metales alcalinos, tales como los de litio o sodio, o compuestos de metales alcalinotérreos, tales como los de magnesio o calcio, como catalizadores de intercambio de éster. Es adecuado cualquier otro material de catalizador ya conocido por los expertos en la técnica. En una realización mucho más preferida, sin embargo, la reacción de intercambio de éster continúa en ausencia de compuestos de titanio. Los catalizadores a base de titanio presentes durante la reacción de policondensación afectan de forma negativa al b* haciendo la fusión más amarilla. Aunque es posible desactivar el catalizador a base de titanio con un estabilizador después de completar la reacción de intercambio de éster y antes de comenzar la policondensación, en una realización mucho más preferida, es deseable eliminar el potencial de influencia negativa del catalizador a base de titanio en el color b* de la fusión realizando las reacciones de esterificación directa o de intercambio de éster en ausencia de cualquier compuesto que contenga titanio añadido. Los catalizadores de intercambio de éster alternativos adecuados incluyen compuestos de cinc, compuestos de manganeso, o mezclas de los mismos.

Una vez hecha la mezcla oligomérica al porcentaje de conversión deseado de los grupos de ácido o éster, se transporta desde la zona de esterificación o los reactores a la zona de policondensación. El comienzo de la reacción de policondensación está marcada generalmente por una temperatura operativa real superior a la temperatura operativa en la zona de esterificación, o una marcada reducción de presión (normalmente sub-atmosférica) en comparación con la zona de esterificación, o ambas. Las reacciones de policondensación típicas se producen a temperaturas que varían aproximadamente entre 260 °C y 300 °C, y a una presión sub-atmosférica de entre aproximadamente 350 mmHg a 0,2 mm de Hg. El tiempo de residencia de los reactantes típicamente varía de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas. En la reacción de policondensación, se desprende una cantidad significativa de glicol por la condensación de la especie de éster oligomérica y durante el transcurso de la acumulación de peso molecular.

En algunos procesos, las reacciones de policondensación se inician y se continúan en la fase de fusión en una zona de prepolimerización y se finalizan en la fase de fusión en una zona de finalización, después de lo cual la fusión se solidifica para formar el producto en fase de fusión del polímero de poliéster, generalmente en forma de virutas, gránulos, o cualquier otra forma. Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción distintos que operan en condiciones diferentes, o las zonas pueden combinarse en un recipiente de reacción usando una o más sub-fases que operan a diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la fase de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores operados continuamente, uno o más reactores por lotes, o incluso una o más etapas de reacción o sub-fases realizadas en un único recipiente de reactor. El tiempo de residencia de la fusión en la zona de finalización con respecto al tiempo de residencia de la fusión en la zona de prepolimerización no se limita. Por ejemplo, en algunos diseños de reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en cuanto al tiempo de reacción, mientras que la zona de finalización representa la segunda mitad de la policondensación. Otros diseños de reactor pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de finalización con respecto a la zona de prepolimerización a aproximadamente una relación 1,5:1 o mayor. Una distinción común entre la zona de prepolimerización y la zona de finalización en muchos diseños es que la última zona opera con frecuencia a una temperatura mayor y/o una presión inferior que las condiciones operativas en la zona de

prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y de finalización comprende una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y de finalización se secuencian en una serie como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

- 5 En una realización, la temperatura aplicada a la fusión de polímero o de la fusión de polímero en al menos una porción de la zona de policondensación es mayor de 280 °C y hasta aproximadamente 290 °C. En otra realización, las temperaturas en la zona de finalización son, contrariamente a la práctica convencional, menores de 280 °C para evitar aumentos rápidos en la tasa de formación de precursor de AA. La presión en la zona de finalización puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,2 a 20 mm de Hg, o de 0,2 a 10 mm de Hg, o de 0,2 a 2 mm de Hg.

- 10 La adición de compuestos de aluminio y compuestos de metales alcalinotérreos o compuestos alcalinos a la reacción en fase de fusión puede avanzar en una diversidad de formas. En términos generales, el compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalinotérreo o los compuestos alcalinos pueden añadirse en una combinación como una corriente unitaria, o como corrientes separadas. Los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos y los compuestos de aluminio pueden combinarse juntos en una solución o en una dispersión o una suspensión con un disolvente, tal como etilenglicol, y añadirse en forma de una corriente unitaria.

- 20 Cuando los compuestos de aluminio y los compuestos de metales alcalinotérreos o los compuestos alcalinos se agitan y se calientan a aproximadamente 125 °C y una purga de nitrógeno adecuada barre los vapores lejos de la superficie de la mezcla y fuera del depósito de mezcla, las mezclas resultantes son normalmente casi incoloras. Para más combinaciones, la mezcla se aclara en alguno punto durante el calentamiento a aproximadamente 125 °C, que dura preferiblemente al menos 0,5 horas o al menos 1 hora, y no más de 4 horas. Dependiendo de la MR Li:Al, algunas de la mezclas permanecen transparentes tras el enfriamiento a temperatura ambiente, mientras que otras se vuelven suspensiones o dispersiones. En un procedimiento análogo, el uso de nitrógeno para mantener los vapores cerca de la superficie de la mezcla da como resultado una solución o una dispersión o una suspensión que tiene más color. Más color en una solución de catalizador, suspensión o dispersión puede conducir a más color en el polímero.

- 30 Por lo tanto, también se proporciona una realización de la invención que comprende una mezcla de un compuesto de aluminio y un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo o un compuesto alcalino adecuado para catalizar una reacción de policondensación preparada combinando uno o más compuestos de aluminio con uno o más de los compuestos de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o alcalinos para formar una mezcla, y calentar opcionalmente la mezcla en presencia de una purga de gas, tal como un gas inerte, seguido de dejar opcionalmente que la mezcla se enfríe a través de condiciones ambientales, tales como a través de 25 °C. Si se emplea la purga de nitrógeno opcional, la velocidad será suficiente para retirar los productos volátiles que reaccionan para formar cuerpos de color; por lo tanto, si una purga de nitrógeno dada mantiene la solución incolora, esa velocidad de purga es adecuada o suficiente. Una velocidad de purga de nitrógeno preferida es de 0,5 a 3 scfm. Una velocidad de purga de nitrógeno más preferida es de 1 a 2 scfm. De forma deseable, la mezcla resultante no muestra una separación de fase visible después de un periodo de reposo durante una (1) semana a temperatura ambiente. Para parte de la MR M:Al, esto puede hacerse posible empleando disolventes tales como compuestos de mono-ol éter o compuestos polihidroxi éter en solitario o junto con etilenglicol, tales como dietilenglicol, 2-metoxi etanol, etilenglicol butil éter, 2-isopropoxietanol, etilenglicol monofenil éter, un polioxialquilen poliéter polioliol, o combinaciones de los mismos. Otros disolventes adecuados que mantendrán el sistema de catalizador de Al y metal alcalinotérreo o metal alcalino en solución incluyen una combinación de etilenglicol con hidroxácidos mono-básicos o di-básicos que tienen al menos 3 átomos de carbono y un grupo carboxílico y un grupo hidroxilo en la posición alfa o beta entre sí a través de uno o dos átomos de carbono, tales como ácido láctico, ácido tartárico, ácido mandélico o ácido salicílico. Como alternativa, si la composición precipita después de un periodo de reposo a temperatura ambiente, es deseable mantener la mezcla caliente en la mezcla de catalizador y/o depósitos de suministro hasta que se añada a la línea de fabricación de poliéster en fase de fusión.

- 50 Añadir el compuesto de aluminio y el compuesto de metal alcalinotérreo o metal alcalino juntos en solución o una dispersión o una suspensión como una corriente unitaria proporciona la oportunidad de reducir el número de puntos de adición.

- 55 Los compuestos de metal alcalinotérreos o alcalinos, si se desea, pueden añadirse a la zona de esterificación antes, durante o después de la finalización de la esterificación, o entre la zona de esterificación y la zona de policondensación, o en un punto en el que se inicie la policondensación. En una realización, los compuestos de metales alcalinos o alcalinos se añaden antes de una conversión del 50 % de la mezcla de reacción de esterificación. En una realización más preferida, el metal alcalinotérreo o álcali se añade entre la zona de

esterificación y al principio de o durante la policondensación o al principio o durante la prepolimerización. Dado que el metal alcalino o el metal alcalinotérreo o álcali opera como parte del sistema de catalizador de policondensación, es deseable añadir el compuesto de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o álcali a la fusión de poliéster pronto en la reacción de policondensación para proporcionar el beneficio de acortar el tiempo de reacción o una mayor
 5 acumulación de peso molecular. Como se ha indicado previamente, es preferible que el compuesto de aluminio y los compuestos de metal alcalino o metal alcalinotérreo o álcali se añaden próximos, por ejemplo, tanto después de una esterificación del 90 % como antes de que la lt.v. de la fusión alcance 0,2 dl/g, o 0,1 dl/g, o antes de un aumento de 0,1 dl/g después de salir del último reactor de esterificación, o antes de entrar en el primer recipiente de reacción de policondensación), y es más preferible que el compuesto de aluminio y los compuestos de metal alcalino o metal
 10 alcalinotérreo o álcali se calienten juntos antes de la introducción en una línea de fabricación de poliéster en fase de fusión.

En el proceso de la invención, la fusión de poliéster se forma policondensando la mezcla oligomérica en presencia de un compuesto de aluminio. Puede añadirse por último un compuesto de aluminio a la zona de esterificación, a la
 15 mezcla oligomérica que sale de la zona de esterificación, o al inicio de la policondensación, o a la fusión de poliéster durante la policondensación, y preferiblemente como se ha indicado anteriormente, después de al menos aproximadamente una conversión del 75 % en la zona de esterificación. Sin embargo, ya que el aluminio funciona como parte del sistema de catalizador de policondensación, es deseable añadir aluminio a la fusión de poliéster pronto en la reacción de policondensación para proporcionar el beneficio de acortar el tiempo de reacción o una
 20 acumulación de mayor peso molecular. Se añade un compuesto de aluminio preferiblemente cuando el porcentaje de conversión de los grupos terminales de ácido es de al menos el 75 %, más preferiblemente cuando el % de conversión de los grupos terminales de ácido es de al menos el 85 %, y mucho más preferiblemente cuando el % de conversión de los grupos terminales de ácido de la esterificación es de al menos el 93 %.

25 En una realización preferida, se añade un compuesto de aluminio a la mezcla oligomérica durante o después de la finalización de la esterificación o a una fusión de poliéster a más tardar cuando la lt.v. de la fusión alcance 0,3 dl/g, o a más tardar cuando la lt.v. de la fusión alcance 0,2 dl/g, y más preferiblemente a la mezcla oligomérica que sale de la zona de esterificación, o antes de comenzar, o al inicio de la policondensación.

30 En una realización donde el compuesto de fósforo se añade a un proceso de polimerización en fase de fusión, el estabilizador de catalizador se añade a la fusión de poliéster posteriormente durante el transcurso de la policondensación y antes de la solidificación. El desactivador se añade a la fusión de poliéster late en el transcurso de la reacción de policondensación cuando una o más de las siguientes condiciones se satisfacen o posteriormente y antes de la solidificación de la fusión de poliéster:

- 35
- a) la fusión de poliéster alcanza una lt.v. de al menos 0,50 dl/g o
 - b) un vacío aplicado a la fusión de poliéster, si lo hubiera, se libera, al menos parcialmente, o
 - c) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, añadir el compuesto de fósforo en un reactor final para hacer el polímero de poliéster, cerca de su punto de descarga, o entre el reactor final
 40 y antes de un cortador para cortar la fusión de poliéster, o
 - d) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, tras al menos el 85 % del tiempo para la policondensación de la fusión de poliéster; o
 - e) la lt.v. de la fusión de poliéster está dentro de +/- 0,15 dl/g de la lt.v. obtenida tras la solidificación; o
 - f) en un punto en 30 minutos o menos, o 20 minutos o menos de solidificación de la fusión de poliéster.

45 En una realización, el desactivador se añade a la fusión de poliéster después de obtener el poliéster una lt.v. de al menos 0,50 dl/g, o al menos 0,55 dl/g, o al menos 0,60 dl/g, o al menos 0,65 dl/g, o al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,78 dl/g, y mucho más preferiblemente, independientemente de cuándo se añade el desactivador, el polímero resultante que sale de la fabricación en fase
 50 de fusión tiene una lt.v. de al menos 0,68 dl/g o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,76 dl/g.

En otra realización, el desactivador se añade a la fusión de poliéster durante o después de la liberación del vacío de la fusión de poliéster que se somete a las reacciones de policondensación, o después de llevar la presión en una zona de policondensación o el reactor de un nivel inferior de como máximo 10 mm de Hg o menos o preferiblemente
 55 de un nivel inferior de como máximo 3 mm de Hg o menos a un nivel de 300 mm de Hg o más, o 450 mm de Hg o más, o 600 mm de Hg o más, o a presión atmosférica o mayor, y preferiblemente antes de la solidificación de la fusión de poliéster.

En otra realización, el desactivador se añade en una ubicación cercana o al final de un reactor final o entre el reactor

final y antes de un cortador. Por ejemplo, el desactivador se añade al último reactor de policondensación en una ubicación próxima a la salida del último reactor de policondensación, o a un tubo que conecta directa o indirectamente el último reactor de policondensación y una bomba de engranaje o extrusora que proporciona la fuerza motriz para dirigir la fusión a través de una placa de troquel para cortar donde dicho tubo se dirige de nuevo a o próximo a la salida o la parte inferior del último reactor de policondensación, o a una entrada de tubo al último reactor de policondensación que está proximal a su salida. Por proximal a la salida del último reactor de policondensación, se refiere a que la ubicación de la adición está dentro del último 25 % o menos de dicho reactor o dentro del último 15 % o menos de dicho reactor o preferiblemente en el último 10 % o menos de dicho reactor. El porcentaje puede ser en longitud o peso o volumen del último reactor de policondensación. Preferiblemente, el porcentaje es en longitud o altura. Los últimos porcentajes de longitudes, alturas o volúmenes se miden partiendo de la salida del último reactor de policondensación.

En otra realización más, el desactivador se añade a la fusión de poliéster tras al menos el 85 %, o al menos 90 %, o al menos 95 %, o al menos 98 %, o aproximadamente el 100 % del tiempo de policondensación medio. El tiempo de policondensación medio es una medida del tiempo medio transcurrido entre cuando una porción dada de fusión entra al inicio de la zona de policondensación con respecto a cuando esa porción dada de fusión alcanza la salida de la fusión de poliéster del último reactor de policondensación. El tiempo de policondensación medio o el tiempo de residencia medio en la zona de policondensación puede medirse por estudios de seguimiento o modelado. En una realización más, el desactivador se añade a la fusión de poliéster cuando la It.V. de la fusión de poliéster está dentro de 0,15 dl/g, o dentro de 0,10 dl/g, o dentro de 0,05 dl/g, o dentro de 0,030 dl/g, o dentro de 0,02 de la It.V. obtenida tras la solidificación. Por ejemplo, la fusión de poliéster puede tener una It.V. que es 0,10 dl/g por debajo de la It.V. obtenida tras la solidificación, o puede tener una It.V. que es 0,10 dl/g por encima de la It.V. obtenida tras la solidificación.

En otra realización más, el desactivador se añade a la fusión de poliéster en un punto en 30 minutos o menos, en 20 minutos o menos, o en 10 minutos o menos, o 5 minutos o menos, o 3 minutos o menos de solidificación de la fusión de poliéster. La solidificación de la fusión de poliéster se produce típicamente cuando la fusión se fuerza a través de una placa de troquel en un baño de agua y se corta en gránulos, o en un proceso de moldeo por fusión cuando la fusión se moldea por inyección en un artículo moldeado. En el sentido más amplio, la solidificación se produce cuando la temperatura de la fusión de polímero se enfría por debajo de la temperatura de fusión cristalina del polímero.

En una realización aún más preferida, cada una de las realizadas identificadas en el presente documento se produce individualmente o en combinación en un proceso de fabricación continuo donde el rendimiento del proceso en fase de fusión es de al menos 1 tonelada métrica/día, o al menos 50 toneladas métricas/día, o al menos 100 toneladas métricas/día, o al menos 200 toneladas métricas/día, o al menos 300 toneladas métricas/día, o al menos 400 toneladas métricas/día, o al menos 500 toneladas métricas/día de polímero de poliéster en una operación en estado estable.

El tiempo de reacción de la fusión de una It.V. de 0,40 dl/g a través de y hasta una It.V. en el intervalo de al menos 0,68 dl/g a 0,94 dl/g es preferiblemente 240 minutos o menos, 210 minutos o menos, 180 minutos o menos, 150 minutos o menos, o 120 minutos o menos, o 90 minutos o menos, o 50 minutos o menos. Durante los tiempos indicados, el vacío aplicado es preferiblemente entre 0,5 y 1,0 mm de Hg, la temperatura está preferiblemente entre 275 °C a 285 °C. La It.V. diana está preferiblemente entre 0,82 y 0,92 dl/g antes de la desactivación/estabilización.

La estabilización o desactivación del catalizador después o cerca del final de un proceso en fase de fusión puede dar como resultado partículas de poliéster que, en ausencia de captadores de AA, generan menos AA durante el procesamiento de fusión posterior del que generarían las partículas si el estabilizador o el desactivador no se hubiera añadido. Con la adición posterior de un compuesto de fósforo, los sistemas de catalizadores de aluminio, metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y/o alcalinos pueden producir partículas de polímero de poliéster con tasas de generación de AA inferiores que los polímeros de poliéster hechos sin la presencia de un desactivador de catalizador o poliésteres hechos con catalizadores de antimonio convencionales que se desactiva o no de forma similar posteriormente con un compuesto de fósforo. Las partes moldeadas, tales como preformas, pueden tener niveles de acetaldehído libre inferiores al hacerse a partir de polímeros de poliéster catalizados por un sistema de aluminio, metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y/o alcalino y con un compuesto de fósforo añadido posteriormente que al hacerse a partir de polímeros de poliéster catalizados por el mismo sistema pero sin la adición posterior de un compuesto de fósforo o al hacerse a partir de polímeros de poliéster catalizados por un catalizador de antimonio convencional que se desactiva o no de forma similar por último con un compuesto de fósforo. La MR P:M usada con los sistemas de catalizador de aluminio y metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos y/o alcalinos afecta al nivel de

generación de acetaldehído en las partículas y al nivel de acetaldehído en las partes moldeadas. Con la última adición de un compuesto de fósforo a la fusión de poliéster catalizada con un sistema de aluminio y metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y/o alcalino, ahora es posible obtener partículas de polímero de poliéster que tienen bajos niveles de AA libre y una tasa de generación de AA suficientemente baja para su uso en aplicaciones de botellas de agua sin necesidad de añadir captadores de AA u otros aditivos reductores de AA.

Una vez que el peso molecular del polímero se acumula hasta el grado deseado, se descarga del reactor de policondensación final, en este caso un finalizador, para granularse. Puede utilizarse una bomba de engranaje para facilitar la canalización de una cantidad de polímero en bruto a través de un conducto para salir del recipiente de finalización. Antes de cortar el polímero fundido, y en otro aspecto, antes de la salida del reactor final en fase de fusión, puede ser deseable combinar el polímero en bruto en la fase de fusión con una segunda corriente que es un líquido (que incluye una corriente fundida, dispersiones, emulsiones, líquidos homogéneos y suspensiones heterogéneas). La segunda corriente puede introducirse en el proceso en fase de fusión en cualquier fase antes de la solidificación, pero preferiblemente entre el cortador y la entrada en el reactor final de polímero en bruto (tal como un finalizador). La segunda corriente puede introducirse después de la última mitad del tiempo de residencia en el reactor final y antes del cortador.

La manera en la que la segunda corriente de líquido se introduce y la fuente de la segunda corriente de líquido no está limitada. Por ejemplo, puede ser deseable tratar y procesar adicionalmente una porción de una corriente retrógrada. Una vez tratada, la porción tratada de una corriente retrógrada puede circularse de nuevo al depósito de finalización. En otro ejemplo, puede ser deseable introducir una corriente retrógrada (segunda corriente de líquido) en el finalizador a través de una extrusora o un medio de bombeo de una fuente independiente de u distinta del polímero en bruto producido en el proceso en fase de fusión.

En una realización, el desactivador de catalizador puede añadirse en una corriente retrógrada tomada de la corriente que sale del reactor de policondensación final y vuelve a circular de vuelta al reactor final o en un punto antes de tomar la corriente retrógrada de la corriente en fase de fusión que sale del reactor final. Además, pueden añadirse otros compuestos, tales como inhibidores de UV, colorantes, aditivos de recalentamiento, u otros aditivos en una corriente retrógrada dependiendo de la adecuación para los requisitos de uso del polímero en su última aplicación. Una cualquiera o una mezcla de estos aditivos puede contenerse en la segunda corriente de líquido.

Los aditivos que incluyen el desactivador de catalizador pueden añadirse a la corriente de polímero en bruto fundida a través de una corriente retrógrada o introducida a partir de una fuente fresca como se ha descrito anteriormente. Además, o como alternativa, puede añadirse un aditivo sólido de un recipiente de suministro de aditivo sólido a la corriente retrógrada. Puede emplearse un equipo de procesamiento adicional, tal como una extrusora, para facilitar la mezcla del aditivo sólido en la corriente retrógrada. La extrusora puede servir también para proporcionar una cantidad adicional de mezcla para la corriente retrógrada. La extrusora puede estar en línea con la corriente retrógrada, o puede cruzar en la corriente retrógrada. También puede emplearse una o más bombas de engranaje opcionales para proporcionar fuerza motriz a la corriente retrógrada, dado que está enriquecida con uno o más aditivos. Opcionalmente, puede emplearse uno o más mezcladores estáticos en línea con la línea de corriente retrógrada para procesar la corriente retrógrada para proporcionar un grado adicional de mezcla según se desee. Por lo tanto, una porción tratada o una corriente retrógrada de polímero enriquecida con aditivo pueden generarse y devolverse al depósito de finalización para su reintroducción en el flujo de polímero en bruto.

Si se desea, el segundo aditivo puro, o la corriente que contiene desactivador de catalizador puede devolverse al depósito de finalizador y se distribuye al mismo de cualquier manera adecuada. En una realización, la segunda corriente puede distribuirse en el finalizador o el recipiente de policondensación final a través de una placa distribuidora. La placa puede tener un diseño circular con una entrada para recibir la segunda corriente y fluir a través de una pluralidad de canales a través de los cuales la segunda corriente se distribuye y sale en la parte inferior de la placa a través de los canales de salida.

La placa distribuidora puede comprender una primera placa que tiene una superficie interna y una superficie externa, teniendo la superficie externa una abertura para recibir el segundo material, teniendo la superficie interna una pluralidad de canales dispuestos en la misma, donde al menos uno de los canales de la primera placa está en comunicación con la abertura, y una segunda placa conectada a la primera placa, teniendo la segunda placa una superficie interna y una superficie externa, teniendo la superficie interna de la segunda placa una pluralidad de canales dispuestos en la misma, donde al menos una de la pluralidad de canales de la segunda placa se alinea con dicha pluralidad de canales de la primera placa para formar canales encerrados en comunicación con la abertura. De forma deseable, al menos una de la pluralidad de canales de dicha segunda placa tiene orificios de salida, donde las

salidas se extienden desde al menos uno de los canales de la segunda placa hasta la superficie externa de la segunda placa.

5 Con la última adición de un compuesto de fósforo a la fusión de poliéster catalizada con un sistema de aluminio y metal alcalino y/o metal alcalinotérrico y/o alcalino, es posible ahora moldear partículas de polímero de poliéster en un artículo, tal como una preforma, que tiene niveles de AA libre suficientemente bajos para su uso en aplicaciones de botellas de agua sin necesidad de añadir captadores de AA u otros aditivos reductores de AA. Además, este tipo de partículas poliméricas que tienen tanto bajos niveles de AA libre como bajas tasas de generación de AA sin la presencia de un aditivo reductor de AA puede obtenerse a una alta It.V. (al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,74 dl/g, o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,80 dl/g, o al menos 0,82 dl/g o al menos 0,84 de It.V.) en la fase de fusión sin la necesidad de polimerizar el polímero en el estado sólido. Además, dado que este tipo de partículas de poliéster tiene una tasa de generación de AA suficientemente baja para su uso en aplicaciones de botellas de agua sin necesidad de añadir captadores de AA y puede obtenerse a alta It.V., este tipo de partículas de poliéster es adecuado para aplicaciones de uso dual: tiene la baja tasa de generación de AA requerida para algunas botellas de agua y la alta It.V. requerida para botellas de CSD; por lo tanto, puede usarse un tipo de partícula de poliéster para ambas aplicaciones. Aunque puede ser necesario un tratamiento de extracción de AA para reducir el AA libre por debajo de 2 ppm antes del comienzo del proceso de moldeo por inyección, este proceso de extracción de AA será breve en comparación con el de PET catalizado con Sb con un compuesto de fósforo añadido por último.

20 La necesidad de y la longitud del proceso de extracción de AA depende de la cantidad de residual AA presente en las partículas de polímero de poliéster después de la fabricación en fase de fusión y de las especificaciones de los clientes para el AA residual en las partículas, que puede variar dependiendo de la aplicación. La cantidad de AA residual presente en las partículas de polímero de poliéster después de la fabricación en fase de fusión se reduce de forma deseable a un nivel de 5 ppm o menos, o 4 ppm o menos, o 3 ppm o menos, o 2 ppm o menos, o 1 ppm o menos.

30 Dado que la temperatura de policondensación tiene una mayor influencia sobre el tiempo de fase del estabilizador o la tasa de producción y una influencia relativamente menor sobre la tasa de generación de AA, es posible disminuir significativamente los tiempos del finalizador o aumentar las tasas de producción en aumentos de temperatura más modestos de 2 °C y, con la última adición de un compuesto de fósforo, minimizar el impacto sobre las tasas de generación de AA o el AA de preforma. A la misma temperatura, muchas combinaciones de este sistema de catalizador son más activas que los catalizadores de antimonio, es decir, tardan menos tiempo en alcanzar la misma It.V. Con la combinación de mayores temperaturas de policondensación y mayores actividades catalíticas inherentes, son probables menores tiempos de finalizador o tasas de producción más rápidas con respecto a los catalizadores de Sb.

40 Especialmente, a mayores niveles de Al y/o mayores niveles de metales alcalinotérricos o metales alcalinos o alcalinos, la última adición de un compuesto de fósforo a la fusión de poliéster disminuye significativamente la turbidez del particulado en el polímero, dando como resultado un artículo moldeado con mejor claridad. Dado que los niveles de Al superiores y/o los niveles de metal alcalinotérrico o metal alcalino o alcalino superiores en PET aumentan las tasas de producción, la última adición de un compuesto de fósforo facilita la maximización de las tasas de producción al mismo tiempo que minimiza la turbidez. Los polímeros cristalizados que se catalizan por sistemas de aluminio/metal alcalinotérrico o metal alcalino tienden a ser más brillantes o tienen valores de color L* superiores con respecto a los polímeros cristalinos catalizados por sistemas de antimonio en las mismas condiciones de polimerización. Además, la última adición de un compuesto de fósforo a fusiones de poliéster catalizadas por sistemas de aluminio/metales alcalinotérricos o metales alcalinos produce polímeros que al cristalizarse, tienen valores de color L* incluso mayores o un brillo superior con respecto al caso sin fósforo, que pueden tener relativamente una It.V superior. Por ejemplo, los polímeros de poliéster cristalizados obtenidos por el proceso de la invención tienen un L* de al menos 55, o al menos 60, o al menos 65, al menos 70.

55 El PET hecho exclusivamente en la fase de fusión usando un sistema de aluminio/metales alcalinotérricos o alcalinos con la adición de un compuesto de fósforo cerca del final del proceso en fase de fusión puede tener un AA de preforma o una tasa de generación de AA suficientemente altas tras la fusión para aplicaciones de botellas de agua, mientras que también muestra tiempos de finalizador disminuidos o tasas de producción aumentadas, tasas de cristalización más lentas de la fusión, una turbidez inferior y un amarillamiento y/o brillo similar o mejorado después de la tonificación, con respecto al PET hecho exclusivamente en la fase de fusión usando un catalizador de Sb convencional. La cristalización más lenta en la fusión significa que es necesario menos calor en la porción de extrusora del proceso de moldeo por inyección para moldear las preformas transparentes; por lo tanto, el tiempo de

refrigeración es más corto y, por lo tanto, el tiempo del ciclo de moldeo por inyección disminuye, es decir, pueden hacerse preformas de botella más transparentes por unidad de tiempo. El atributo de un AA de preforma bajo o baja tasa de generación de acetaldehído tras la fusión de partículas de poliéster proporciona un único polímero con capacidades de uso dual, es decir, puede usarse un único polímero tanto en aplicaciones de bebidas carbonatadas como en las aplicaciones de botellas de agua. Además de las menores velocidades de cristalización y los tiempos de ciclo más cortos concomitantes, y el uso de una resina polimérica tanto para los mercados de agua como de CSD, existe la ventaja adicional de evitar el gasto del uso de un aditivo para reaccionar con AA libre, tal como un captador de AA.

10 Debe apreciarse que las condiciones del proceso en fase de fusión y las configuraciones del reactor que se han descrito anteriormente son ilustrativas de un proceso en fase de fusión, y que la invención no se limita a este proceso ilustrativo. Por ejemplo, aunque se ha hecho referencia a una diversidad de condiciones operativas en ciertos valores de It.V. discretos, pueden implementarse condiciones de proceso diferentes dentro o fuera de los valores de It.V. indicados, o las condiciones operativas indicadas pueden aplicarse en puntos de It.V. en la fusión
15 distintos de los indicados. Además, se pueden ajustar las condiciones de proceso en base al tiempo de reacción en lugar de medir o predecir la It.V. de la fusión. El proceso tampoco se limita al uso de reactores de depósito en serie o en paralelo, o al uso de diferentes recipientes para cada zona. Tampoco es necesario separar la reacción de policondensación en una zona de prepolímero y una zona de finalización ya que la reacción de policondensación puede tener lugar en un reactor de policondensación con variaciones en las condiciones operativas con el tiempo o
20 en una multitud de reactores en serie, en un proceso por lotes, semi-lotes o continuo.

Una vez que se obtiene la It.V. deseada, el polímero de poliéster fundido en los reactores en fase de fusión se descarga como un producto en fase de fusión y solidifica sin la adición de un captador de acetaldehído a la fusión de polímero. Es deseable evitar la adición de captadores de acetaldehído ya que los captadores de acetaldehído son
25 costosos y pueden ser responsables del aumento del amarillamiento o el color b* del polímero de poliéster, o de la disminución de su color L* después de un aumento del amarillamiento, especialmente cuando el producto de reacción de AA y el captador es de color amarillo. La adición de captadores de acetaldehído también puede ser responsable del aumento de la cantidad de manchas negras en el polímero de poliéster. Si el captador de AA tiene problemas de estabilidad térmica o de volatilidad, la eficacia de una cantidad dada de captador en la reducción de
30 AA puede alterarse cuando el captador se añade en el finalizador en una zona de policondensación donde se aplican calor alto y alto vacío. La eficacia de una cantidad dada de captador en la reducción de AA en las preformas puede verse alterada cuando el captador se añade a la fabricación en fase de fusión ya que puede usarse una porción significativa del captador mediante reacción con AA residual en el proceso de fabricación, especialmente después del finalizador cuando el vacío de ha liberado y antes de la solidificación en partículas. Puede añadirse una
35 cantidad mayor de captador; sin embargo, esto aumentará adicionalmente los costes.

Un captador de acetaldehído es un compuesto o polímero que interactúa por fuerzas físicas o por reacción química con acetaldehído para unir acetaldehído e impedir su liberación del polímero de poliéster. En lugar de impedir la formación de precursores de acetaldehído o las posteriores reacciones de los precursores para formar AA, los
40 captadores funcionan aglutinando el acetaldehído libre o residual que ya está formado.

Se conocen captadores de acetaldehído por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen poliamidas, tales como las desveladas en las Pat. de Estados Unidos n.º 5.266.413, U.S. 5.258.233 y U.S. 4.8837.115; poliesteramidas, tales como las desveladas en la solicitud de Estados Unidos n.º de serie 595.460, presentada el 5
45 de febrero de 1996; nylon-6 y otras poliamidas alifáticas, tales como las desveladas en la Solicitud de Patente Japonesa Sho 62-182065 (1987); ácido etilendiaminatetraacético (Pat. de Estados Unidos n.º 4.357.461), polioles alcoxilados (Pat. de Estados Unidos n.º 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil)sulfona (Pat. de Estados Unidos n.º 4.330.661), compuestos de zeolita (Pat. de Estados Unidos n.º 5.104.965), ácido 5-hidroxiisoftálico (Pat. de Estados Unidos n.º 4.093.593), dióxido de carbono supercrítico (Pat. de Estados Unidos n.º 5.049.647 y Pat. de Estados Unidos n.º 4.764.323) y catalizadores de ácido protónico (Pat. de Estados Unidos n.º 4.447.595 y Pat. de Estados Unidos n.º 4.424.337), y los captadores de acetaldehído muy conocidos son homo y copoliamidas tales como poli(caprolactama), poli(hexametileno- adipamida), poli(m-xililen-adipamida), y cualquier otro compuesto o polímero que tiene un grupo metileno activo.

55 El producto en fase de fusión se procesa a la forma deseada, tal como partículas amorfas; sin embargo, se prefieren los gránulos cristalizados. La forma de las partículas de polímero de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas con forma regular o irregular sin limitación en sus dimensiones, incluyendo estrellas, esferas, esferoides, globoides, gránulos con forma cilíndrica, gránulos convencionales, pastillas, y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, película, preformas, hebras o fibras.

El peso promedio en número (no se debe confundir con el peso molecular promedio en número) de las partículas no está particularmente limitado. De forma deseable, las partículas tienen un peso promedio en número de al menos 0,10 g por 100 partículas, más preferiblemente más de 1,0 g por 100 partículas, y hasta aproximadamente 100 g por 5 100 partículas.

El método para solidificar el polímero de poliéster a partir del proceso en fase de fusión no se limita. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido del proceso en fase de fusión puede dirigirse a través de un troquel, o simplemente cortado, o tanto dirigido a través de un troquel seguido de cortar el polímero fundido. Puede usarse una bomba de engranaje como la fuerza motriz para impulsar el polímero de poliéster fundido a través del troquel. En lugar de usar una bomba de engranaje, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse en una extrusora de único husillo o doble husillo y extruirse a través de un troquel, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o más en la tobera de la extrusora. Una vez a través del troquel, el polímero de poliéster puede extraerse en hebras, ponerse en contacto con un fluido frío, y cortarse en gránulos, o el polímero puede granularse en el cabezal de troquel, opcionalmente bajo el agua. La fusión de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para retirar los particulados sobre un tamaño designado antes de cortarse. Puede usarse cualquier método y aparato de corte en cubos o granulación en caliente convencional, incluyendo, pero sin limitación, corte en cubos, granulación en hebras y granulación (de transporte forzado) en hebras, formadores de pastillas, granuladoras de anillo de agua, granuladores de cara caliente, granuladores sumergidos y granuladores centrifugados.

El polímero de poliéster es uno que es cristalino. El método y aparato usado para cristalizar el polímero de poliéster no está limitado, e incluye cristalización térmica en gas o líquido. La cristalización puede producirse en un recipiente mecánicamente agitado; un lecho fluido; un lecho agitado por el movimiento de fluido; un recipiente o tubo no agitado; cristalizado en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferiblemente de 140 °C a 25 190 °C; o cualquier otro medio significativo conocido en la técnica. Además, el polímero puede cristalizarse por deformación. El polímero también puede suministrarse a un cristizador a una temperatura de polímero por debajo de su T_g (del vidrio), o puede suministrarse a un cristizador a una temperatura de polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, el polímero fundido del reactor de polimerización en fase de fusión puede suministrarse a través de una placa de troquel y cortarse bajo el agua, y después suministrarse inmediatamente a un reactor de cristalización térmica sumergida donde el polímero se cristaliza bajo el agua. Como alternativa, el polímero fundido puede cortarse, dejarse enfriar por debajo de su T_g , y después suministrarse a un aparato de cristalización térmica sumergida o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O, el polímero fundido puede cortarse de cualquier manera convencional, dejarse enfriar por debajo de su T_g , opcionalmente almacenarse, y después cristalizarse.

Una técnica de solidificación preferida integra el corte con la cristalización sin permitir que la energía térmica impartida al polímero en la fabricación en fase de fusión caiga por debajo de la T_g tanto antes de cortar el polímero como de cristalizarlo. En una técnica de solidificación integrada, el polímero de poliéster fundido se dirige a través de un troquel, se corta en la placa de troquel bajo el agua a alta temperatura y por encima de la presión atmosférica, se elimina del cortador mediante el agua caliente y a través de una serie de tubos para proporcionar un tiempo de residencia para cristalizar térmicamente las partículas en el agua líquida caliente a una temperatura mayor de la T_g del polímero y preferiblemente de aproximadamente 130 a 180 °C, después de lo cual el agua se separa de las partículas cristalizadas y las partículas se secan. En otra técnica de solidificación integrada, el polímero de poliéster fundido se corta bajo el agua, las partículas se separan inmediatamente del agua líquida después de cortarse, las partículas se secan, y mientras que las partículas aún están calientes y antes de que la temperatura de las partículas caiga por debajo de la T_g del polímero y, de forma deseable, mientras que la temperatura de partícula está por encima de 140 °C, las partículas se dirigen del secador sobre una superficie o recipiente que permite que las partículas formen un lecho móvil con una altura de lecho suficiente para permitir que el calor latente dentro de las partículas cristalice las partículas sin la aplicación externa de un medio de calentamiento o medios de presurización. Tal superficie o recipiente es de forma deseable un transportador vibratorio al menos parcialmente encerrado, tal como está disponible en Brookman Kreyenborg GmbH.

El grado de cristalinidad es opcionalmente al menos 30 %, o al menos 35 %, o al menos 40 %. Los productos en fase de fusión están preferiblemente sustancialmente libres de residuos de catalizador de titanio, y en un proceso de esterificación directa, se preparan preferiblemente añadiendo a la fase de fusión un catalizador de policondensación que consiste únicamente en, o se forma únicamente a partir de uno o más compuestos que contienen aluminio y uno o más compuestos que contienen metal alcalino o metal alcalinotérreo. Pueden incluirse aditivos de recalentamiento no catalíticos basados en titanio. Por lo tanto, pueden aislarse polímeros de poliéster hechos en la fase de fusión que tengan una tasa de generación de AA baja o aceptable y pueden proporcionarse a un convertidor sin la necesidad de aumentar su peso molecular en el estado sólido. Haciendo el producto de alta It.V. en la fase de

fusión, la etapa de estado sólido puede evitarse por completo. Se usa comúnmente fase sólida para aumentar el peso molecular (y la lt.V) de los gránulos en el estado sólido, normalmente en al menos 0,05 unidades de lt.V., y más típicamente de 0,1 a 0,5 unidades de lt.V.

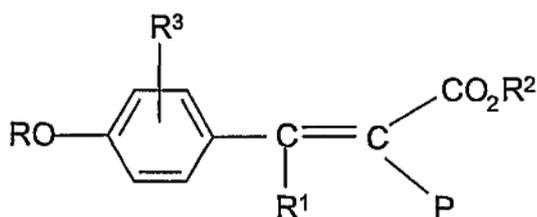
5 Además, pueden añadirse a la fusión ciertos agentes que colorean el polímero. En una realización, se añade un tonalizador azulado a la fusión para reducir el b^* del producto en fase de fusión del polímero de poliéster resultante. Dichos agentes azulados incluyen tonalizadores inorgánicos y orgánicos de color azul. Además, también pueden usarse tonalizadores de color rojo para ajustar el color a^* . Pueden usarse tonalizadores orgánicos, por ejemplo, tonalizadores orgánicos de color azul y rojo, tales como los tonalizadores descritos en las Pat. de Estados Unidos n.º
10 5.372.864 y 5.384.377. Los tonalizadores orgánicos pueden suministrarse como una composición de premezcla. La composición de premezcla puede ser una mezcla pura de los compuestos de color rojo y azul o la composición puede disolverse previamente o suspenderse en una de las materias primas del poliéster, por ejemplo, etilenglicol.

Los ejemplos de aditivos de recalentamiento (un aditivo de recalentamiento se considera un compuesto añadido a la
15 fusión a diferencia de formar un adyuvante de recalentamiento *in situ*) incluyen carbono activado, negro de humo, metal de antimonio, estaño, nitruro de titanio, titanio, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro, y similares, así como tintes absorbedores de infrarrojo cercano, incluyendo, pero sin limitación, los desvelados en la Patente de Estados Unidos 6.197.851.

20 El óxido de hierro, que es preferiblemente negro, se usa en forma muy finamente dividida, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 μm , y mucho más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0 μm . Las formas adecuadas de óxido de hierro negro incluyen, pero sin limitación, magnetita y maghemita. También puede usarse óxido de hierro de color rojo. Dichos óxidos se describen, por ejemplo, en las páginas 323-349 de Pigment Handbook, Vol. 1,
25 derechos de autor 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Pueden añadirse otros componentes a la composición de la presente invención para mejorar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Por ejemplo, pueden incluirse auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desmoldantes, antioxidantes, agentes absorbedores de luz ultravioleta,
30 colorantes, agentes nucleantes, otros auxiliares de aumento de la tasa de calentamiento, aditivos de botella pegajosos tal como talco, y cargas, y similares.

Las composiciones de la presente invención pueden contener opcionalmente uno o más compuestos absorbedores de UV. Un ejemplo incluye compuestos absorbedores de UV que están unidos covalentemente a la molécula de
35 poliéster como un comonomero, un grupo lateral, o un grupo terminal. Los compuestos absorbedores de UV adecuados son térmicamente estables a temperaturas de procesamiento de poliéster, absorben en el intervalo de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm, y son difíciles de extraer o no pueden extraerse de dicho polímero. Los compuestos absorbedores de UV proporcionan preferiblemente menos de aproximadamente el 20 %, más preferiblemente menos de aproximadamente el 10 %, de transmitancia de luz UV que tiene una longitud de
40 onda de 370 nm a través de una pared de botella de 12 mil (305 micrómetros) de grosor. Los compuestos absorbedores de UV químicamente reactivos adecuados incluyen compuestos de metina sustituidos de la fórmula



45 donde:

R es hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido o alqueno, o una cadena de polioxiálquilo, tal como polímeros de polioxiétileno o polioxiopropileno, teniendo cada uno opcionalmente algunas unidades de oxipropileno u oxietileno en la cadena polimérica como un copolímero en bloque o aleatorio,

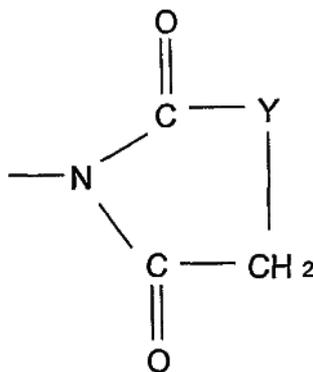
teniendo la cadena de polioxilalquileno un peso molecular promedio en número que varía de 500 a 10.000;

R¹ es hidrógeno, o un grupo tal como alquilo, arilo o cicloalquilo, cada uno de los tales grupos puede estar sustituido; R² es cualquier radical que no interfiere con condensación con el poliéster, tal como hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alilo, cicloalquilo o arilo;

5 R³ es hidrógeno o 1-3 sustituyentes seleccionados de entre alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido y halógeno, y

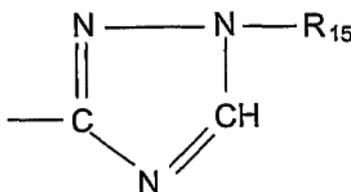
P es ciano, o un grupo tal como carbamilo, arilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heterocíclico, alcanóilo o aroilo, cada uno de tales grupos puede estar sustituido.

- 10 Los compuestos de metaina preferidos son aquellas de la fórmula anterior donde: R² es hidrógeno, alquilo, aralquilo, cicloalquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilo o arilo; R se selecciona de entre hidrógeno; cicloalquilo; cicloalquilo sustituido con uno o dos de alquilo, alcoxi o halógeno; fenilo; fenilo sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de entre alquilo, alcoxi, halógeno, alcanoilamino o ciano; alquenilo inferior lineal o ramificado; alquilo lineal o ramificado y dicho alquilo sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de entre los siguientes: halógeno; ciano; succinimido; glutarimido; ftalimido; ftalimidino; 2-pirrolidono; ciclohexilo; fenilo; fenilo sustituido con alquilo, alcoxi, halógeno, ciano o alquilsufamoilo; vinilsulfonilo; acrilamido; sulfamilo; benzoilsulfonicimido; alquilsulfonamido; fenilsulfonamido; alquenilcarbonilamino; grupos de la fórmula



20

donde Y es -NH-, -N-alquilo, -O-, -S-, o -CH₂O-; -S-R₁₄; SO₂CH₂CH₂SR₁₄; donde R₁₄ es alquilo, fenilo, fenilo sustituido con halógeno, alquilo, alcoxi, alcanoilamino, o ciano, piridilo, pirimidinilo, benzoxazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo; o grupos de las fórmulas



25

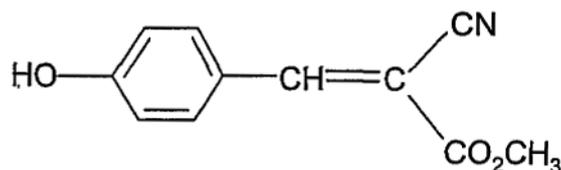
-NHXR₁₆, -CONR₁₅R₁₅ y -SO₂NR₁₅R₁₅;

donde R₁₅ se selecciona de entre H, arilo, alquilo, y alquilo sustituido con halógeno, fenoxi, arilo, -CN, cicloalquilo, alquilsulfonilo, alquiltio o alcoxi; X es -CO-, -COO-, o -SO₂-, y R₁₆ se selecciona de entre alquilo y alquilo sustituido con halógeno, fenoxi, arilo, ciano, cicloalquilo, alquilsulfonilo, alquiltio y alcoxi; y cuando X es -CO-, R₁₆ también puede ser hidrógeno, amino, alquenilo, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arilo o furilo; alcoxi; alcoxi sustituido con ciano o alcoxi; fenoxi; o fenoxi sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de entre sustituyentes alquilo, alcoxi o halógeno; y

- 30 P es ciano, carbamilo, N-alquilcarbamilo, N-alquil-N-arilcarbamilo, N,N-dialquilcarbamilo, N,N-alquilarilcarbamilo, N-arilcarbamilo, N-ciclo-hexilcarbamilo, arilo, 2-benzoxazolilo, 2-benzotiazolilo, 2-bencimidazolilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo o acilo.

En todas las definiciones anteriores, los restos o porciones alquilo o alifáticas divalentes de los diversos grupos

contienen de 1-10 carbonos, preferiblemente 1-6 carbonos, de cadena lineal o ramificada. Los compuestos absorbedores de UV preferidos incluyen aquellos donde R y R¹ son hidrógeno, R³ es hidrógeno o alcoxi, R² es alquilo o un alquilo sustituido, y P es ciano. En esta realización, una clase preferida de alquilo sustituido es alquilo hidroxilo sustituido. Una composición de poliéster mucho más preferida comprende de aproximadamente 10 a 5 aproximadamente 700 ppm del residuo de reacción del compuesto



Estos compuestos, sus métodos de fabricación e incorporación en poliésteres se desvelan adicionalmente en la
 10 Patente de Estados Unidos 4.617.374, cuya divulgación se incorpora en la presente memoria como referencia. El compuesto o compuestos absorbedores de UV pueden estar presentes en cantidades entre aproximadamente 1 a aproximadamente 5.000 ppm en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 1.500 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 ppm en peso. También pueden usarse dímeros de los compuestos absorbedores de UV. Pueden usarse mezclas de dos o más compuestos absorbedores de UV.
 15 Además, dado que los compuestos absorbedores de UV se hacen reaccionar con o se copolimerizan en la estructura del polímero, los polímeros resultantes muestran una mejor procesabilidad, incluyendo un peso reducido del compuesto absorbedor de UV debido a la sedimentación y/o volatilización, y similares.

Las partículas sólidas producidas en el proceso en fase de fusión tienen preferiblemente una tasa de generación de
 20 acetaldehído, al medirse a 295 °C durante 5 minutos, de 20 ppm o menos, o 18 ppm o menos, o 16 ppm o menos, o 13 ppm o menos, o 11 ppm o menos, o 10 ppm o menos, o 8 ppm o menos. El proceso de la invención no requiere la fusión de las partículas a 295 °C durante 5 minutos para hacer los artículos moldeados. Al igual que todas las demás condiciones de medición indicadas a lo largo de esta descripción, no se requiere que estas condiciones de medición sean una parte de la característica o propiedad descrita del polímero o condición operativa, y únicamente
 25 se indican como un modelo o referencia para determinar si un polímero posee o no la característica, independientemente de si el polímero está hecho o procesado realmente o no en las condiciones de medición descritas. Las condiciones de 295 °C durante 5 minutos se aplican a elastómeros de extrusión CEAST o Tinius Olsen, que tienen una cizalladura relativamente bajo y no funden el poliéster casi instantáneamente. Los mini-inyectores tienen más cizalladura, funden el poliéster casi instantáneamente, y requerirán condiciones más
 30 moderadas para producir aproximadamente el mismo nivel de AA. Por ejemplo, con la misma muestra de poliéster, un mini-inyector produce mayores niveles de generación de AA después de un procesamiento a 285 °C durante 5 minutos que un elastómero de extrusión CEAST después de un procesamiento a 295 °C durante 5 minutos.

En otra realización, el nivel de AA en los artículos, tal como en una preforma (por ejemplo, preforma de 20 onzas), es
 35 de 11 ppm o menos, o 9 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 4 ppm. Con respecto a una preforma de 20 onzas, las preformas se moldean con una temperatura de cilindro de máquina de moldeo por inyección de 275 °C a 290 °C, o a aproximadamente 285 °C, y un tiempo de residencia de fusión de polímero de aproximadamente 2 minutos o menos.

Únicamente con fines de ensayo en las preformas, la máquina de moldeo por inyección se alinea antes de recoger
 40 las preformas para el ensayo, es decir, los primeros 30 disparos se descartan para una máquina de ocho cavidades. Se recogen veinte preformas sucesivas de un molde de una única cavidad, la única con los mayores resultados de ensayo de AA históricamente. De las 20 preformas, cinco se seleccionan aleatoriamente para ir en una bolsa, cinco más se seleccionan aleatoriamente para ir en otra bolsa, y 10 se conservan para molerse y ensayarse de nuevo, si
 45 es necesario. La convención es mantener las preformas en el congelador hasta que se trituran; sin embargo, esto no es esencial. Antes de molerse, las preformas se enfrían en nitrógeno líquido. Toda la preforma se muele, según el estándar ASTM F2013-00. Las cinco preformas en la primera bolsa se muelen criogénicamente, y dos muestras se retiran para un ensayo de AA residual o libre. Después de la molienda, las muestras deben mantenerse en el congelador hasta el momento de ensayar el AA libre. Las cinco preformas en la segunda bolsa se muelen
 50 criogénicamente, y se extraen dos muestras para un ensayo de AA residual o libre. Las muestras se ensayan según el estándar ASTM F2013-00 y en un orden aleatorio. Cada muestra se ensaya dos veces

En otra realización más, el AA libre en las partículas sólidas suministradas a una zona de procesamiento de fusión es de 10 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos.

- El AA libre puede medirse en las partículas o preformas. El método usado para determinar el nivel de AA libre en la composición de polímero de poliéster es el método de ensayo ASTM # F2013-00. Este método de ensayo se usa para medir el nivel de acetaldehído libre en las partículas, polvos, preformas, botellas, y cualquier otra forma que la composición de polímero de poliéster pueda adoptar. Con el fin de medir el acetaldehído residual o libre, la muestra se ensaya de acuerdo con el método descrito a continuación.
- 10 El procedimiento de ensayo para medir el nivel de acetaldehído libre en una muestra, ya sea una preforma, gránulo, polvo u otra forma, es el método de ensayo ASTM # F2013-00. Las muestras se muelen criogénicamente a través de un molino Wiley equipado con un tamiz de malla 1,0. El material molido final tiene un tamaño de partícula menor de 800 μm . Una porción de una muestra (0,20 g) se pesa en un vial con espacio libre de 20 ml, se sella y después se calienta a 150 °C durante sesenta minutos. Después del calentamiento, el gas por encima de la muestra cerrada herméticamente de polímero PET se inyecta sobre una columna CG capilar. El acetaldehído se separa, y después se calcula la ppm del acetaldehído presente en la muestra. La cantidad de acetaldehído calculada representa la cantidad de acetaldehído libre o residual presente en la muestra.

Para medir la tasa de generación de acetaldehído en las preformas, es suficiente con usar este método ASTM # F2013-00 como se ha descrito anteriormente sin someter las preformas a una trayectoria de fusión adicional ya que en virtud de la preparación de una preforma, los gránulos se fusionan en una extrusora antes del moldeo por inyección. Mediante una extrusión por fusión o moldeo por inyección, los precursores de AA en la fusión de polímero tienen la oportunidad de convertirse en acetaldehído.

- 25 La tasa de generación de acetaldehído puede darse en las partículas sólidas. Sin embargo, con fines de medición de la generación de acetaldehído, la muestra tiene que someterse a una segunda trayectoria de fusión (donde la fabricación del poliéster en fase de fusión se cuenta como la primera trayectoria de fusión) para determinar el nivel de acetaldehído generado. Si la muestra es una partícula o polvo que no se ha sometido a una etapa de fusión además de una etapa de policondensación en fase de fusión previa, la muestra se trata en primer lugar de acuerdo con el procedimiento de Preparación de Muestra descrito a continuación, después de lo cual la muestra se somete al método de ensayo ASTM # F2013-00 para su análisis.

Preparación de Muestra: Con el fin de medir la tasa de generación de acetaldehído, y si la muestra fabricada exclusivamente en la fase de fusión no pasó por una trayectoria de fusión posterior a la policondensación en fase de fusión, se prepara de acuerdo con este método antes de someterla muestra al ensayo ASTM # F2013-00. Las muestras de polvo de polímero molido para pasar un tamiz de 3 mm se calentaron en un horno a 115 °C al vacío (25-30 pulgadas Hg) con una purga de nitrógeno 4 SCFH durante al menos 48 h. Aunque será suficiente un secado durante una noche para la eliminación de agua sola, que es todo lo que se necesita para las muestras en estado sólido, este tratamiento al horno extendido también sirve para desorber a aproximadamente 1 ppm o menos el AA residual presente en el polvo de alta IV después de una síntesis únicamente en fase de fusión y antes del ensayo de generación de AA. Si los gránulos no se han extraído de antemano de la mayor parte del AA residual (diana: 1 ppm o menos), es necesario desorber el AA residual de los gránulos. Los gránulos pueden molerse para pasar un tamiz de 2 mm antes de la eliminación de AA residual en las condiciones que se han descrito anteriormente. Si no se hace la molienda, llevará más tiempo y/o requerirá una temperatura mayor desorber el AA residual de los gránulos a aproximadamente 1 ppm o menos, debido al mayor tamaño de partícula (trayectoria de difusión más larga). Puede emplearse cualquier técnica de desvolatilización de acetaldehído adecuada en las partículas que reduzca el nivel de acetaldehído libre a aproximadamente 1 ppm o menos, incluyendo el paso de gas inerte caliente sobre las partículas durante un periodo de tiempo suficiente para reducir el acetaldehído residual al nivel deseado. Preferiblemente, la temperatura de desvolatilización de acetaldehído no debería exceder de 165 °C, o más preferiblemente, no exceder 160 °C, o incluso más preferiblemente, no exceder 150 °C. Después, la muestra se embala en un plástomero de extrusión Tinius Olsen precalentado usando una varilla de acero. El troquel de orificio se calibra de acuerdo con ASTM D 1238. Una pequeña cantidad de material se purga del fondo, que después se tapa. El conjunto de varilla del pistón se pone en la parte superior del cilindro. Puede colocarse un peso de 225 g en la parte superior de la varilla de pistón para mantener la varilla abajo en el interior del cilindro. El polímero se mantiene a 295 °C durante 5 min. Después, el tapón del orificio se elimina del fondo del cilindro. A través de un gran peso y presión de operador, el material extruído se empuja fuera del cilindro en un baño de agua enfriada con hielo. El material extruído se seca con golpecitos, se cierra herméticamente en una bolsa y se pone en un congelador hasta que se realiza el ensayo ASTM # F2013-00.

Como alternativa, se usa un instrumento de flujo de fusión modular modelo CEAST 7027. Se inicia un programa de generación de AA que mantendrá una temperatura de 295 °C y extruirá el material de PET fundido en 5 minutos a un caudal constantes como se define en el firmware del instrumento. Según el material extruido se empuja fuera del cilindro y en un baño de agua enfriada con hielo, la muestra se recoge, se seca con golpecitos, se cierra herméticamente en una bolsa y se pone en un congelador hasta que se realiza el ensayo ASTM # F2013-00.

Puede generarse acetaldehído en resinas de poliéster con el flujo de fusión modular Ceast modelo 7027 o cualquier instrumento de plastómero de extrusión similar; sin embargo, el instrumento Ceast 7027 se prefiere porque las funciones automatizadas de este instrumento reducen la variabilidad del ensayo manteniendo tiempos de contacto consistentes para el polímero en el interior del cilindro de extrusión. Este modelo particular de instrumento incorpora acondicionamiento automatizado de la resina al inicio del procedimiento de ensayo. El instrumento está equipado con una plataforma motorizada que empujará el material fuera del cilindro hasta que el pistón está a una altura especificada por encima del fondo del cilindro. Después, la plataforma mantendrá la varilla del pistón en su lugar, permitiendo que la resina se caliente y genere acetaldehído. Al final del tiempo de mantenimiento especificado, la plataforma extruye el resto de la resina fuera del cilindro mientras que se mueve a una velocidad constante. Estas etapas eliminan la posibilidad de variabilidad en los resultados del acondicionamiento del material a través de la etapa de extrusión final. La variabilidad en la carga del polímero se reduce con el diseño del cilindro, pero la carga del polímero no está automatizada.

El acetaldehído puede generarse de la manera anterior sobre un intervalo de temperatura de 265 °C a 305 °C. Los resultados más consistentes se obtienen entre 275 °C y 295 °C. La cantidad de tiempo que la resina se mantiene en el interior del cilindro muestra buenos resultados cuando está entre 2 y 15 minutos. El intervalo de 5 a 10 minutos muestra la mejor repetibilidad y distinción entre materiales. Para los números de generación de AA indicados por esta invención, se usaron 295 °C y 5 minutos.

El uso de este método de generación de acetaldehído y de ensayo permite la tamización de resinas de poliéster para la generación de acetaldehído sin la necesidad de grandes cantidades de material para las evaluaciones, tales como el moldeo de preformas de botella. Puede usarse una cantidad de hasta 10 gramos de material en este proceso, haciéndolo ideal para ensayar muestras de laboratorio.

En la invención, ahora es posible proporcionar un suministro de partículas de polímero de poliéster hechas sin polimerización en estado sólido a una etapa de procesamiento de fusión posterior (por ejemplo, extrusión/moldeo por inyección) que tenga tanto un bajo acetaldehído residual como una baja tasa de acetaldehído. Ventajosamente, la producción en fase de fusión de las partículas de poliéster ya no se controla ni se restringe con respecto a las bajas temperaturas de producción para producir partículas de polímero de poliéster que tengan un bajo nivel de acetaldehído residual (<10 ppm). En su lugar, ahora puede obtenerse una partícula de polímero de poliéster que tenga un bajo nivel de acetaldehído residual y una baja generación de acetaldehído a partir de una producción en fase de fusión de polímero de poliéster con un rendimiento o una tasa de producción aceptables. Mediante este método, es posible un proceso de producción en fase de fusión fuerte con amplias ventanas de procesamiento en el que la adición de un captador de acetaldehído no es necesaria ni deseable, lo que permite el uso de una composición de catalizador de aluminio/metal alcalino o metal alcalinotérreo, y permite el avance del polímero de poliéster hasta una alta It.V. Mediante la desactivación del catalizador de aluminio/metal alcalino o metal alcalinotérreo de tal forma que la conversión de los precursores de acetaldehído no se produce tan fácilmente en el tubo de transferencia posterior después de que se haya liberado el vacío en el proceso de fabricación únicamente en fase de fusión y durante el posterior procesamiento de fusión, partículas adecuadas para hacer preformas pueden proporcionarse a una maquina de moldeo por inyección una vez que se ha reducido el acetaldehído residual, como a modo de extracción.

En una realización, las partículas de polímero de poliéster que tienen un bajo nivel de acetaldehído residual (< 3 ppm) se obtienen mediante la eliminación de policondensación en fase de fusión posterior del acetaldehído residual. Por lo tanto, una vez se han obtenido las partículas del proceso de producción en fase de fusión, el acetaldehído residual presente en las partículas se reduce adicionalmente mediante medios convencionales o mediante un medio preferido como se describe a continuación. La cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce mediante técnicas distintas de los procesos de polimerización en estado sólido que son costosos y dan como resultado un avance de peso molecular significativo. De forma deseable, el acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce en el estado sólido a un nivel de 3 ppm o menos sin aumentar la It.V. de las partículas en más de 0,03 dl/g. En esta realización más preferida, las partículas no se vuelven a fundir ni se desvolatilizan para reducir su nivel de acetaldehído, ni se someten las partículas a técnicas de polimerización en estado sólido que dan como resultado el avance de la It.V. de las partículas más de 0,03 dl/g. Más preferiblemente, el nivel de acetaldehído

residual en las partículas sólidas se reduce a un nivel de 2 ppm o menos.

5 Cualquier técnica convencional para reducir el acetaldehído en las partículas es adecuado distinto de las técnicas de polimerización en estado sólido y preferiblemente distinto de la refundición/desvolatilización. Por ejemplo, el procedimiento de vacío que se ha descrito previamente como parte de la preparación de la muestra para la tasa de generación de AA será adecuado, una vez se modifique para los gránulos; sin embargo, a una escala mayor, un recipiente remplazara al horno.

10 Otra técnica para reducir el nivel de acetaldehído en las partículas sólidas sin aumentar su peso molecular más allá de 0,03 dl/g se denomina en el presente documento como extracción de acetaldehído. Mediante este método, el acetaldehído residual de las partículas se reduce introduciendo las partículas en un recipiente para formar un lecho de partículas y poniendo en contacto el lecho con una corriente de gas introducida a un caudal de gas que no excede 0,15 SCFM por libra de partículas por hora, y retirando las partículas finalizadas del recipiente que tengan una cantidad reducida de acetaldehído residual.

15 En la operación de extracción de gas, un gas tal como aire o un gas inerte, tal como nitrógeno, se pone en contacto con las partículas de polímero de poliéster equicorriente o a contracorriente, preferiblemente contracorriente al flujo de las partículas, en un recipiente en un proceso continuo o por lotes, preferiblemente, un proceso continuo. La temperatura del gas introducido en el recipiente de extracción de AA no se limita particularmente, y puede variar de la temperatura ambiente a 180 °C, pero preferiblemente de la temperatura ambiente a 70 °C, o hasta aproximadamente 50 °C, o hasta aproximadamente 40 °C, y más preferiblemente la temperatura ambiente. La temperatura del gas que sale del recipiente de extracción se aproximará a la temperatura de los gránulos introducidos en el recipiente. Por lo tanto, si las partículas se introducen a 100 °C, la temperatura de salida del gas será de aproximadamente 100 °C +/- 20 °C. La temperatura del gas que sale del recipiente no excederá una temperatura a la que el peso molecular de las partículas se aumenta en el estado sólido en más de 0,03 dl/g. El tiempo de residencia de las partículas depende del nivel de partida del AA residual, la temperatura del gas y la relación masa de partícula/gas, pero en general, el tiempo de residencia varía de 0,5 horas a 20 horas. La composición del gas no se limita particularmente, e incluye nitrógeno, dióxido de carbono o aire ambiental. El gas no necesita secarse, ya que la función del gas no es secar los gránulos sino extraer el AA residual de los gránulos. Si se desea, sin embargo, el gas puede secarse.

35 Aunque la extracción del gas del acetaldehído también puede producirse en la secadora que alimenta la extrusora para hacer un artículo, se prefiere alimentar la secadora con partículas de polímero que ya tengan 3 ppm o menos de acetaldehído residual para reducir el flujo de gas usado en la secadora y/o mejorar la calidad de los artículos hechos de la extrusora. Además, en un proceso de extracción de AA, el gas seco no se requiere para extraer el AA de las partículas, mientras que en un proceso de secado, una corriente de aire seco circula a través de las partículas principalmente para reducir la humedad sobre o en las partículas con la ventaja secundaria de eliminar también el AA. Por lo tanto, en un proceso de extracción de AA, el aire ambiental puede ser y preferiblemente se usa como el medio de extracción. Dado que esta invención reduce los niveles de AA residual de forma drástica, particularmente cuando se usan una MR P:M óptima, bajas temperaturas de policondensación, bajos niveles de aluminio y una baja MR M:Al, puede ser posible hacer partículas que tengan bajo AA residual, tal como 10 ppm o menos o 5 ppm o menos, y renunciar a una etapa de extracción de AA separada o una etapa de polimerización en estado sólido. El AA residual de dichos productos puede reducirse a 2 ppm o menos en la secadora que alimenta la extrusora para hacer un artículo. La temperatura de la secadora, el flujo de gas, el tipo de desecante y el tiempo de residencia afectarán a la eficacia de la extracción de AA en la secadora que alimenta la extrusora para hacer un artículo.

50 En una realización, las partículas que tienen una It.V. de al menos 0,68 dl/g y un grado de cristalinidad dentro de un intervalo del 20 % al 55 %, y tienen un nivel de acetaldehído residual de 3 ppm o más, o 10 ppm o más, o 20 ppm o más, o 30 ppm o más, o 40 ppm o más, se suministran a un recipiente, preferiblemente a través del extremo superior de un recipiente, en forma de partículas calientes (por ejemplo, 100 °C a 180 °C) para aumentar la eficacia de la extracción de AA y formar un lecho de gránulos que fluyan por gravedad hacia el extremo inferior del recipiente mientras que un flujo de gas a contracorriente, tal como el aire ambiental, se hace circular a través del lecho dicho gas se introduce a una temperatura que varía de condiciones ambientales a 70 °C, o de la temperatura ambiente a 40 °C, para reducir de este modo el nivel de AA residual sobre las partículas introducidas en el recipiente. Las partículas se extraen del recipiente en aproximadamente 0,5 a 20 horas desde su introducción en la corriente de gas a contracorriente. Aunque el recipiente puede presurizarse, preferiblemente no está presurizado, excepto mediante la presión creada a partir del flujo de gas. El recipiente se opera de forma deseable a aproximadamente 0-5 psi, o a presión ambiental.

El nivel de acetaldehído residual presente en y/o sobre las partículas extraídas es preferiblemente de 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos, o 2 ppm o menos, o 1,5 ppm o menos. El nivel de acetaldehído presente en las partículas suministradas al recipiente de extracción después de obtenerse de la policondensación en fase de fusión y la desactivación/estabilización de esta invención, es generalmente de 3 ppm o más, o 5 ppm o más, o 10 ppm o más o 20 ppm o más, o 30 ppm o más, o 40 ppm o más. En otra realización, la diferencia en los niveles de acetaldehído residual de los gránulos que entran en el recipiente de extracción y los que salen del recipiente es al menos 2 ppm, o al menos 4 ppm, o al menos 7 ppm, o al menos 10 ppm o 20 ppm o más, o 30 ppm o más.

El gas puede introducirse en el recipiente mediante cualquier medio convencional, tal como un soplador, ventiladores, bombas y similares. El gas puede fluir equicorriente o a contracorriente o a través de flujo de partículas a través del recipiente. El flujo preferido de gas a través del lecho de partículas es a contracorriente con respecto al flujo de partículas a través del lecho. El gas puede introducirse en cualquier punto deseado en el recipiente eficaz para reducir el nivel de acetaldehído en las partículas que salen del recipiente en comparación con las que se suministran al recipiente. Preferiblemente, el punto de introducción de gas está a la mitad inferior de la altura del lecho en el recipiente, y más preferiblemente a 1/4 inferior de la altura del lecho. El gas fluye a través de al menos una porción del lecho de partículas, preferiblemente a través de al menos el 50 % en volumen del lecho, más preferiblemente a través de al menos el 75 % en volumen del lecho de partículas. Cualquier gas es adecuado para su uso en la invención, tal como aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases son más preferidos que otros debido a que están fácilmente disponibles y tienen un bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en lugar de nitrógeno conducirá a mejoras significativas en el coste operativo. Se cree que el uso de gas nitrógeno se requirió en operaciones que pasan un flujo caliente de gas a través de un lecho de partículas a temperaturas por encima de 180 °C, tal como en un precalentador o en estado sólido, ya que el nitrógeno es inerte a las reacciones de oxidación, dando como resultado una decoloración de los gránulos, que de otro modo se producirá entre muchos polímeros de poliéster y el oxígeno en el aire ambiental. Sin embargo, manteniendo la temperatura de proceso baja, de tal forma que el gas que sale del recipiente no excede de los 190 °C, la decoloración de las partículas se minimiza. En una realización, el gas contiene menos del 90 % en volumen de nitrógeno, o menos del 85 % en volumen de nitrógeno, o menos del 80% de volumen de nitrógeno. En otra realización, el gas contiene oxígeno en una cantidad del 17,5 % en volumen o más. Se prefiere el uso de aire en la composición ambiental (la composición del aire en el sitio de la planta en el que se sitúa el recipiente) o el aire que no se separa ni se purifica. De forma deseable, el aire ambiental se suministra a través de la entrada de gas. Aunque el aire puede secarse si se desea, no es necesario secar el aire ya que el objeto es eliminar el acetaldehído de las partículas.

Es adecuado cualquier recipiente para contener partículas y que permita un suministro de gas y partículas a y fuera del recipiente. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada para el gas, una entrada para las partículas de polímero de poliéster, una salida para el gas, y una salida para las partículas finalizadas. El recipiente se aísla preferiblemente para retener el calor. La entrada de gas y la salida de partículas finalizadas se sitúan de forma deseable por debajo de la salida de gas y la entrada de partículas, preferiblemente estando la salida de gas y la entrada de partículas hacia la parte superior del recipiente y estando la entrada de gas y la salida de partículas finalizadas hacia el fondo del recipiente. El gas se introduce de forma deseable en el lecho dentro del recipiente en aproximadamente 1/2 o más de forma deseable en aproximadamente 1/4 inferior de la altura del lecho dentro del recipiente. Las partículas se introducen preferiblemente en la parte superior del recipiente, y se mueven por gravedad hasta el fondo del recipiente, mientras en el gas fluye preferiblemente a contracorriente con respecto a la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan dentro del recipiente para formar un lecho de partículas, y las partículas descienden lentamente la longitud del recipiente por gravedad hasta la salida de partículas finalizadas en el fondo del recipiente. La altura del lecho no se limita, pero está preferiblemente a una altura sustancialmente constante en un proceso continuo y es al menos el 75 % de la altura del recipiente que contiene las partículas en la zona de extracción. El recipiente tiene preferiblemente una relación aspecto L/D de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6. Aunque el proceso puede realizarse en un modo por lotes o semi lotes en el que, dado que las partículas no fluyen y la corriente de gas puede pasarse a través del lecho de partículas en cualquier dirección, el proceso es preferiblemente continuo, en el que una corriente de partículas fluye continuamente desde la entrada de partículas a la salida de partículas finalizadas según las partículas se suministran al recipiente.

Un caudal de gas adecuado introducido en el recipiente y que pasa a través de al menos una porción del lecho de partículas es aquel que es suficientemente para reducir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas que salen del recipiente en comparación con las introducidas en el recipiente. Por ejemplo, para cada (1) libra de partículas cargadas en el recipiente por hora, los caudales de gas adecuados introducidos en el recipiente son al menos 0,0001 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM), o al menos 0,001 SCFM, o al menos 0,005 SCFM. También son adecuados altos caudales, pero no necesariamente, y el caudal de gas debe mantenerse lo

suficientemente bajo para evitar un consumo de energía innecesario por las bombas de gas, ventiladores o sopladores. Además, no se desea enfriar excesivamente las partículas o secar las partículas, ya que el logro de cualquiera o ambos de estos objetivos requiere típicamente el uso de altos caudales de gas. El caudal de gas no es preferiblemente mayor de 0,15 SCFM, ni mayor de 0,10 SCFM, ni mayor de 0,05 SCFM, ni siquiera ni mayor de 0,01 5 SCFM para cada libra (1) de partículas cargadas por hora.

Las condiciones de proceso óptimas para minimizar las reacciones de oxidación, decoloración, mantener la It.V. de las partículas, y eliminar el acetaldehído mientras se mantienen los costes de producción bajos, son introducir el gas a temperatura ambiente, suministrar partículas dentro del intervalo de 150 °C a 170 °C en un recipiente cilíndrico 10 vertical a un caudal de aire que varía de 0,002 SCFM a 0,009 SCFM por 1 lb/h de PET. El tamaño del recipiente es de tal forma que el tiempo de residencia de los gránulos es una media de aproximadamente 0,5 a 20 horas, o más preferiblemente 3 a 15 horas.

Las muestras de PET catalizadas por los niveles de Li/Al estudiados tienen de una forma deseable temperaturas 15 máximas inferiores para la cristalización tras el enfriamiento de la fusión (T_{cc}) que los controles de Sb. Según la T_{cc} disminuye, esto indica que la tasa de cristalización de la fusión es inferior. Las velocidades de cristalización inferiores de la fusión pueden dar como resultado menos turbidez en los artículos moldeados, como las preformas. Las tasas de cristalización inferiores de la fusión permiten el uso de temperaturas de cilindro de extrusora inferiores, que a su vez requieren tiempos de enfriamiento más cortos y dan como resultado tiempos de ciclo de moldeo por inyección 20 más cortos. Los convertidores valorarán los aumentos de productividad asociados a los tiempos de ciclo de moldeo por inyección reducidos.

Según la tabla 4 en el Ejemplo 2, a una MR fija Li:Al de 4, las muestras de PET catalizadas por los niveles de Li y Al superiores estudiados a las temperaturas de polimerización inferiores estudiadas tienen temperaturas pico inferiores 25 para la cristalización tras el calentamiento del vidrio (T_{ch2}), que los controles de Sb. La muestra con la menor T_{ch2} también tiene una gran cantidad de fósforo añadido por último.

Otro experimento diseñado (intervalos dados entre paréntesis) varió el nivel de aluminio (10-40 ppm), MR Li:Al (1-5), la temperatura (275-285°C), y la MR P:M (0-1), donde la fuente de fósforo es ácido fosfórico. La T_{cc} varió de 150 a 30 161 °C, con un promedio de 156 °C. A una MR Li:Al de 5, la T_{ch2} disminuye mucho más rápido con el aumento de los niveles de Al de 10 a 40 ppm que a una MR Li:Al de 1.

Según la T_{ch2} disminuye, esto indica que la velocidad de cristalización del vidrio es más rápida. Una cristalización 35 más rápida del vidrio es deseable en aplicaciones de bandejas termoformables y para productores de resina que cristalizan gránulos amorfos opcionalmente antes de polimerizar en estado sólido.

Las partículas de la invención se envasan directa o indirectamente como una masa entera en recipientes de envío que después se envían a los clientes o a los distribuidores. Se prefiere someter las partículas cristalizadas a cualquier realización de proceso descrita en el presente documento sin polimerizar en estado sólido las partículas en 40 ningún punto antes de embalar las partículas en recipientes de envío. Con la excepción de la polimerización en estado sólido, las partículas pueden someterse a numerosas etapas de procesamiento adicionales entre cualquiera de las etapas expresadas.

Los recipientes de envío son recipientes usados para el envío por tierra, mar o aire. Los ejemplos incluyen 45 ferrocarriles, contenedores de camiones semi-trailers, cajas Gaylord, cascos de buques, o cualquier otro contenedor que se use para transportar partículas de poliéster finalizadas a un cliente. Los clientes son típicamente entidades convertidoras que convierten las partículas en preformas u otros artículos moldeados.

Los recipientes de envío contienen una masa entera de partículas de polímero de poliéster. Una masa entera ocupa 50 un volumen de al menos 3 metros cúbicos. En realizaciones preferidas, la masa entera en el recipiente de envío ocupa un volumen de al menos 5 metros cúbicos, o al menos 10 metros cúbicos.

En una realización, se proporcionan partículas de polímero de poliéster finalizadas que tienen una It.V. media de al menos 0,68 dl/g, o 0,70 dl/g, o 0,72 dl/g, o 0,74 dl/g, o 0,76 dl/g, o 0,80 dl/g, obtenida en una polimerización en fase 55 de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, o de 5 ppm o menos; donde dichas partículas comprenden un nivel de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm, en base al peso de los polímeros. Preferiblemente, las partículas de poliéster en el recipiente de envío también tienen un grado de cristalinidad de al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %; y la partículas también contienen un nivel no cero de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino, junto con un

- nivel no cero de fósforo. Más preferiblemente, la tasa de generación de AA de dichas partículas es menor de 20 ppm, o menor de 18 ppm, o menor de 16 ppm, o menor de 14 ppm, o menor de 12 ppm, o menor de 10 ppm, y las partículas tienen un brillo L^* de al menos 55, o al menos 60, o al menos 65, o al menos 70, o al menos 73, o al menos 76, y carecen de captadores de AA. Las partículas están contenidas de forma deseable en un recipiente de envío. Más preferiblemente, las partículas no se han polimerizado en estado sólido. Por partículas "finalizadas", se refiere a partículas que se han sometido por el fabricante de partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula lista para su suministro en tolvas de secadora asociadas a una máquina de moldeo, o directamente a una máquina de moldeo usada para convertir las partículas en artículos, sin ninguna etapa de procesamiento adicional realizada por el fabricante de las partículas.
- 10 Los artículos pueden formarse a partir de productos en fase de fusión mediante cualquier técnica convencional conocida por los expertos. Por ejemplo, los productos en fase de fusión, opcionalmente polimerizados en estado sólido, que se cristalizan hasta un grado de cristalización de al menos el 20 %, se suministran a una máquina para extrusión por fusión y moldeo por inyección de la fusión en formas, tal como preformas adecuadas para moldeo de soplado y estirado en recipientes de bebida o comida, o una máquina para moldeo por inyección, o una máquina para extrusión simplemente en otras formas tales como láminas. Se conocen procesos adecuados para formar los artículos e incluyen extrusión, moldeo por soplado de extrusión, colado, moldeo por inyección, una fusión para proceso de moldeo, moldeo por soplado y estirado (SBM), termoconformado y similares.
- 15 20 Los ejemplos de los tipos de artículos conformados que pueden formarse a partir de los productos en fase de fusión y la composición de polímero de poliéster de la invención incluyen láminas; películas; envases y recipientes; tales como preformas, botellas, botes y bandejas; varillas; tubos; tapas; y filamentos y fibras. Las botellas de bebidas hechas a partir de tereftalato de polietileno adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y las botellas de bebidas de boca adecuadas para contener bebidas que se rellenan calientes en las botellas son ejemplos de los tipos de botellas que se fabrican a partir del gránulo cristalizado de la invención. Los ejemplos de bandejas son aquellos que pueden usarse en el horno dual y otras bandejas CPET.

Los métodos adecuados para hacer los artículos comprenden:

- 30 (i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas que tienen:
- residuos de aluminio;
 - residuos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcali
 - residuos de fósforo;
- 35 un grado de cristalinidad de al menos el 20 %; y
- un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
 - y que carecen de captadores de acetaldehído orgánico
- 40 en una zona de procesamiento por fusión y fundir las partículas para formar una composición de polímero de poliéster fundida; y
- (ii) formar un artículo que comprende una lámina, hebra, fibra o una parte moldeada de la composición de polímero fundido.
- 45 En esta realización, las partículas de polímero de poliéster catalizadas producidas en la fase de fusión están hechas a una alta It.V. y se proporcionan como una alimentación adecuada a la zona de procesamiento de fusión teniendo tanto bajo acetaldehído residual como una baja tasa de generación de acetaldehído sin la presencia de captadores de acetaldehído en las partículas alimentadas a la zona de procesamiento de fusión. En esta realización, el acetaldehído residual es menor de 10 ppm o puede reducirse a menos de 10 ppm de acetaldehído por extracción de gas de las partículas producidas a partir del proceso de producción en fase de fusión. Además, el desactivador de catalizador añadido por último en la fase de fusión inhibe, al menos parcialmente, los residuos de catalizador en el polímero de catalizar la conversión de los precursores de acetaldehído en acetaldehído. En esta realización, las partículas suministradas a la zona de procesamiento de fusión preferiblemente no están polimerizadas en estado sólido. Las partículas de poliéster hechas por síntesis únicamente en fase de fusión tienen un pequeño gradiente de peso molecular de la superficie con respecto al centro y experimentan menos pérdida de It.V. durante el procesamiento de fusión que los poliésteres convencionales. Por ejemplo, las botellas y/o preformas, y en particular las botellas de bebidas, tales como botellas de bebidas carbonatadas o agua, están hechas a partir de las partículas de la invención y la diferencia de It.V. entre la It.V. de las partículas y la It.V. de las preformas y/o las botellas no es de más de 0,04 dl/g, preferiblemente no más de 0,03 dl/g, y mucho más preferiblemente no más de 0,02 dl/g.

En otra realización, el artículo moldeado carece preferiblemente de un captador de acetaldehído orgánico. Preferiblemente, los ingredientes añadidos a las partículas de poliéster sólidas en la etapa de procesamiento por fusión no incluyen captadores de acetaldehído orgánico.

- 5 La cantidad de AA en y/o sobre el artículo moldeado puede medirse por ASTM F2013-00. El nivel de AA en una preforma molida de 20 onzas es de 9 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 4 ppm o menos según se mide en una preforma moldeada con una temperatura de cilindro de 285 °C y un tiempo de residencia de aproximadamente 2 minutos. Las preformas pueden hacerse de las partículas de esta invención a una diversidad de temperaturas de cilindro de moldeo por inyección y tiempos de residencia. Las condiciones de moldeo por inyección
- 10 específicas se dan aquí únicamente para proporcionar el contexto para los valores numéricos especificados para la preforma de AA y no para limitar la invención a ciertas condiciones de moldeo por inyección. Como alternativa, las preformas hechas de las partículas de esta invención tienen una reducción en la preforma de AA de al menos el 20 %, o al menos un 30 % o más, o al menos un 40 % o más, o al menos un 50 % o más, o al menos un 60 % o más, o al menos un 70 % o más con respecto a las preformas hechas a partir de la composición sin la adición de un
- 15 estabilizador y/o desactivador de catalizador. El nivel de acetaldehído residual se mide en el artículo, tal como en una preforma. En este caso, no es necesario impartir una segunda trayectoria de calor (la fabricación de la fusión se cuenta como la primera) a la muestra de preforma ya que las partículas se fundieron en la máquina de moldeo por inyección. La cantidad de acetaldehído residual presente en las partículas después del secado pero antes del moldeo por inyección debe restarse del valor del acetaldehído residual obtenido en la preforma.

20 En la extrusora de procesamiento por fusión, pueden añadirse otros componentes a la extrusora para mejorar las propiedades de rendimiento de los gránulos. Estos componentes pueden añadirse puros a los gránulos de poliéster en bruto o en un vehículo de líquido, o pueden añadirse a los gránulos de poliéster en bruto como un concentrador de poliéster sólido que contiene al menos aproximadamente el 0,5 % en peso del componente en el polímero de poliéster dejado en el poliéster en bruto. Los tipos de componentes adecuados incluyen auxiliares de cristalización,

25 modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desmoldantes, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, colorantes, agentes nucleantes, auxiliares de mejora de la velocidad de recalentamiento, aditivos de botella pegajosos, tales como talco, y cargas y similares. Todos estos aditivos y muchos otros y sus usos se conocen bien en la técnica y no requieren un análisis exhaustivo.

30 Como se ha descrito anteriormente, los desactivadores de catalizador se añaden por último en el transcurso de la policondensación o, después si no antes de la solidificación. En otra realización, aunque la masa entera de un desactivador de catalizador se añade por último en el transcurso de la policondensación, o después si no antes de la solidificación, puede añadirse pronto una porción en el transcurso de la policondensación. El impacto sobre la

35 velocidad de producción de cualquier adición temprana de un desactivador de catalizador ha de considerarse; por lo tanto, deben añadirse de forma temprana únicamente porciones pequeñas, si las hubiera. Además de la realización donde la cantidad total de desactivador se añade durante el proceso de fase de fusión para hacer el polímero de poliéster, en otra realización, una porción de la cantidad total de desactivador se añade al polímero de poliéster en al menos dos fases, una vez en el proceso en fase de fusión para hacer el polímero de poliéster y de nuevo en

40 cualquier punto después de la solidificación del polímero de poliéster y antes de la formación del artículo a partir del polímero de poliéster, tal como durante un procesamiento por fusión del polímero de poliéster para hacer un artículo como se hace convencionalmente en una extrusora o máquina de moldeo por inyección para hacer el artículo. Aún en otra realización más, la cantidad total del desactivador se añade después de la solidificación y antes de hacer el artículo.

45 La adición parcial o total del compuesto de fósforo después de la solidificación a partir de un proceso de fabricación en fase de fusión puede realizarse preparando el compuesto de fusión del desactivador de catalizador con las partículas de polímero de poliéster para formar un concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster que contienen compuestos de desactivador de catalizador dispersados de forma aleatoria, después de lo cual el

50 concentrado se suministra a la zona de procesamiento de fusión para hacer un artículo junto con una corriente de alimentación de partículas de poliéster; o puede añadirse una corriente de compuestos de desactivador de catalizador directamente como una corriente pura, o en una suspensión o dispersión hecha con un vehículo líquido, junto con una corriente de las partículas de polímero de poliéster a la zona de procesamiento de fusión para hacer los artículos. Por lo tanto, se proporciona una realización en la que se producen polímeros de poliéster amorfos a

55 partir de un proceso en fase de fusión sin un desactivador de catalizador añadido por último, seguido de mezcla del desactivador de catalizador con el polímero de poliéster mediante una extrusión de composición o en la porción de extrusora del proceso de moldeo por inyección, de tal forma que se usa para mezclar por fusión ingredientes secos, líquidos o fundidos en una corriente de polímero de poliéster en una extrusora, o que se use para hacer un artículo moldeado mediante una extrusión en el proceso de moldeo por inyección, o mezclando en cualquier otro dispositivo

de mezcla.

En esta realización, el dispositivo de mezcla en el que el desactivador de catalizador se introduce puede ser parte del proceso de moldeo por inyección, o puede ser una etapa separada antes del moldeo por inyección. El desactivador de catalizador puede introducirse puro, en un vehículo líquido o a través de un concentrado de polímero. La introducción puro o en un vehículo líquido es más preferida, ya que la reacción con el catalizador en el vehículo de polímero puede reducirse la eficacia. Si el desactivador de catalizador es un líquido y se añade puro, puede usarse una mezcladura a condiciones ambientales para revestir los gránulos con el aditivo líquido antes de la entrada en una extrusora. Si se usa la ruta del concentrado de polímero, los gránulos de concentrado pueden mezclarse en seco en condiciones ambientales con los hechos exclusivamente en los gránulos en fase de fusión para hacer una mezcla de tipo "sal y pimienta". Estos mismos comentarios y enfoques se aplican a la mezcla de fusión del desactivador de catalizador con gránulos en estado sólido.

Esta realización es particularmente útil si los gránulos están polimerizados en estado sólido. La incorporación del desactivador de catalizador en la fase de fusión puede, en algunos casos, reducir la velocidad en fase sólida. Si se desea polimerizar en estado sólido los gránulos de poliéster, es ventajoso añadir el desactivador de catalizador después de que los gránulos hayan experimentado un proceso de polimerización en estado sólido.

Esta invención puede ilustrarse adicionalmente por los ejemplos de realizaciones adicionales de la misma.

20

Ejemplos

Todos los poliésteres de alta IV en los ejemplos se hicieron exclusivamente en la fase de fusión, es decir, el peso molecular de los productos en fase de fusión de poliéster, como se indica por sus I_{hV} o I_{tV} , no se aumento en el estado sólido.

25

El poliéster comercial disponible en Eastman Chemical Company como CB-12 se somete cada vez al ensayo de generación de AA que se hace en las muestras experimentales. El nivel de AA en las preformas hechas de CB-12, un polímero hecho en condiciones de fabricación típicas y polimerizado en estado sólido, se considera aceptable para aplicaciones de bebidas carbonatadas. Los resultados de la generación de AA en este poliéster comercial se consideran como un marco de referencia: las tasas de generación de AA menos de o iguales al valor de generación de AA de gránulos de CB-12 comerciales predicen un nivel aceptable de AA de preforma para aplicaciones de bebidas carbonatadas.

30

Algunas aplicaciones de agua requieren niveles de AA de preforma mucho menores que las entregas de CB-12. En condiciones de moldeo típicas, las preformas de CB-12 contienen 9-11 ppm de AA, dependiendo del tamaño de la extrusora, etc. Para algunas aplicaciones de botellas de agua, existe una especificación de 3 ppm de AA en la preforma. Esto es aproximadamente una reducción del 70 % en el AA de preforma con respecto a CB-12.

35

El porcentaje de reducción en el AA de la preforma se calcula restando la diana de agua del valor promedio de CB-12, dividiendo por el valor promedio de CB-12 y multiplicando por 100. Los porcentajes de reducción en otras respuestas se mencionan a lo largo de los ejemplos. El punto de comparación se identificará, tal como el caso base (sin fósforo) o el control de Sb, y se usará su respuesta en lugar del valor promedio de CB-12 en la descripción anterior de un cálculo de reducción de %. Cuando existen múltiples realizaciones de caso base o controles de Sb, se usa el promedio de la respuesta para las múltiples realizaciones en el cálculo. Se identificará una realización experimental de Li/Al, y se usa su respuesta en lugar de la diana de agua en la descripción anterior de un cálculo de reducción de %. Cuando existen realizaciones experimentales de Li/Al en réplicas, se usa el promedio de la respuesta para las realizaciones en réplicas en el cálculo.

40

Los valores de color se miden en los polímeros de poliéster molidos hasta un polvo que pasa un tamiz de 3 mm. Las mediciones de color se realizaron por reflectancia (especular incluida) usando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emplea una geometría óptica de esfera difusa/8° (iluminación/ángulo de visión). Los resultados se indican usando la escala CIELAB con el iluminador D65 y observador a 10°. El espectrofotómetro se estandariza regularmente y se emplea un control de UV y se mantiene en calibración siguiendo las recomendaciones de HunterLab. Se instala una placa con abertura de vidrio opcional en la abertura de reflectancia para minimizar la contaminación de la esfera. Los polvos se colocan en una celda de vidrio óptico. El color se mide en una celda, una celda de vidrio óptico de 33 mm de longitud de recorrido, disponible en HunterLab. Los polvos se dejan en reposo haciendo vibrar las muestras durante 20 segundos usando un Mini-Vortexer de laboratorio (VWR International, West Chester, PA). La celda de vidrio se mantiene nivelada contra la abertura de

45

50

55

reflectancia y cubierta con una cobertura opaca de color negro. Se evalúa una única celda envasada y la celda se retira y se reemplaza para un total de tres mediciones para cada muestra. El valor indicado debe ser la media de los triplicados.

- 5 Se prepararon tres discos moldeados transparentes a partir de las muestras usando un MicroCompounder/MicroInyector Daga. Los discos moldeados tenían un espesor de 67 mil y un diámetro de 2,9 cm. Las condiciones de moldeo en virutas aproximadas fueron como se indican a continuación: 278 °C temperatura de rosca, 283 °C temperatura de cilindro, 14 °C temperatura de molde, 120 psi de presión de inyección, y 1,4 scfh de flujo de nitrógeno a la garganta de alimentación. El poliéster comercial disponible en Eastman Chemical Company como CM-01 se prensa en virutas cada vez que las virutas se moldean a partir de muestras experimentales. CM-01 es un polímero hecho en condiciones de fabricación típicas y polimerizado en estado sólido.

- 15 La medición del color (L^* , a^* , b^* y turbidez) en los discos se realizó usando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emplea geometría óptica de esfera difusa/8° (iluminación/ángulo de visión). La escala de color empleada fue la escala CIE LAB con iluminador D65 y observador especificado a 10°. Se apilaron tres virutas juntas para dar una muestra de aproximadamente 200 mil (0,51 cm) de espesor. Las tres virutas se apilaron juntas y se pusieron en el portamuestras en el interior del instrumento de tal forma que el área de mayor superficie se puso perpendicular a la fuente de luz. Las mediciones de color se hicieron en el modo de transmisión total (TTRAN), en el que se mide tanto la luz transmitida directamente a través de la muestra como la luz que se dispersa de forma difusa. El color en la transmisión a cualquier espesor puede calcularse de nuevo de acuerdo con lo siguiente:

$$T_h = T_o 10^{-\beta h}$$

$$\beta = \frac{\log_{10} \left(\frac{T_o}{T_d} \right)}{d}$$

- 25 donde
 T_h = transmitancia en espesor diana
 T_o = transmitancia sin absorción
 β = Coeficiente de absorción
 T_d = Transmitancia medida para muestra
 30 h = espesor diana
 d = espesor de la muestra

- La turbidez se define como la dispersión de luz dentro o en la superficie de un espécimen casi transparente, que es responsable del aspecto turbio observado en la transmisión. Una medición de la turbidez de transmisión es una
 35 relación de la luz difusa con respecto a la luz total transmitida por un espécimen, y se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Turbidez} = \left(\frac{Y_{\text{transmisión difusa}}}{Y_{\text{transmisión total}}} \right) \times 100$$

- 40 La turbidez se midió en tres virutas usando un BYK-Gardner HazeGuard Plus de acuerdo con ASTM D1003, Método A.

- La tasa de recalentamiento de cada uno de los discos moldeados se determinó como se indica a continuación. El disco se puso sobre un soporte que estaba en contacto con la muestra a lo largo de sus bordes únicamente.
 45 Después, un accionador movió automáticamente el disco debajo de un pirómetro y midió la temperatura inicial (T_i). Después, el disco se movió a una distancia fija por debajo de un portalámparas equipado con una bombilla (bombilla de proyección GE DYH, 250 W, 120 V) que funciona a 60 V. La muestra se expuso a una luz radiante durante 20 segundos. La temperatura del color de la lámpara era de aproximadamente 2.200 °C. Después del calentamiento, el disco se devolvió automáticamente al pirómetro, donde la temperatura superficial (T_f) del área central del lado que

estaba orientado hacia la lámpara (lado frontal) se registró dos segundos después de apagar la lámpara. Se usó un ciclo de enfriamiento de 90 segundos entre los ensayos consecutivos, durante lo cual un ventilador enfrió el portalámparas antes de cargar la siguiente muestra. La RIT se calculó restando la T_f del control sin el aditivo de recalentamiento de la T_f de la muestra que contenía el aditivo de recalentamiento.

5

Las muestras de PET que contenían antimonio y fósforo se ensayaron para evaluar el contenido en metales por espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF). Las muestras de PET que contenían aluminio, litio y/o fósforo se ensayaron para evaluar el contenido en metales por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para las muestras en la Sección de Ejemplos, un método de ceniza húmeda para ICP-

10 OES implicó la digestión de PET en ácido sulfúrico y nítrico en una placa caliente antes del análisis de una muestra acuosa. Existe más contaminación de fondo posible en las mediciones por ICP para aluminio en PET que para litio en PET. Para el Ejemplo 2, los niveles de Al y Li se miden por duplicado en cristalería de cuarzo para minimizar para minimizar la contaminación de Al de fondo. Se indica un único ensayo en cristalería estándar para los demás ejemplos. A continuación, se indica un procedimiento.

15

Preparación de Muestra:

Pesar aprox. 1,0 g de polímero en un vaso de precipitados de cuarzo de 100 ml. Añadir 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Cubrir con un vidrio de reloj. Preparar un blanco de método de la misma manera, excepto excluir la muestra. Colocar
20 los vasos de precipitados en una placa caliente y calentar en ajusta bajo ($\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$) hasta que comience la carbonización. En este punto, comenzar a añadir gota a gota HNO_3 conc., aumentando gradualmente el calor, hasta que la solución se vuelva transparente. Calentar a reflujo durante aproximadamente 30 min en mayor ajuste de calor (aprox. $400\text{ }^\circ\text{C}$). Enfriar a temperatura ambiente. Transferir cuantitativamente el contenido del vaso de precipitados a un matraz volumétrico de 100 ml. Añadir un patrón interno Sc con un nivel de 1 ppm y diluir hasta la marca con
25 18 Mohm de agua.

Análisis usando espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES):

Configuración del instrumento:

30

Cámara de pulverizador:	Vidrio de cuarzo ciclónico - sin deflector
Nebulizador:	Vidrio de cuarzo concéntrico
Inyector:	Cuarzo de 2 mm de DI
Potencia del plasma:	1450 vatios
Flujo de Ar en plasma:	18 l/min
Flujo Aux.:	0,2 l/min
Flujo Neb:	0,65 l/min
Captación de muestra:	1,56 ml/min

Parámetros del método:

Líneas analíticas:

Al - 396,153 nm	Vista de plasma axial
Li - 670,784 nm	Vista de plasma radial

35

Línea estándar interna:

Sc - 361,383 nm	Vista de plasma axial
-----------------	-----------------------

Calibrar el instrumento - 2 puntos de calibración usando un blanco de calibración y estándares trazables NIST preparados al nivel de 1 ppm.

40

Aspirar las muestras y analizar usando 3 réplicas. Indicar el promedio de las 3 réplicas.

Los valores de It.V. descritos a lo largo de esta descripción se exponen en unidades dl/g como calculados a partir de la viscosidad inherente medida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en fenol al 60 % y al 1,1,2,2-tetracloroetano al 40 % en peso. Las muestras
45 de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 ml. Para las muestras en la sección de Ejemplos, la viscosidad de las soluciones de polímero se determina usando un viscosímetro capilar de vidrio Rheotek. Puede encontrarse una descripción del principio operativo del viscosímetro en el estándar ASTM D 4603.

La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad en solución medida. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de viscosidad en solución y cálculos posteriores a la lh.V. y de la lh.V. a la lt.V:

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

5

donde

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

10 ln = Logaritmo natural

t_s = Tiempo de flujo de muestra a través de un tubo capilar

t_o = Tiempo de flujo sin disolvente a través de un tubo capilar

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

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

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

20 donde

η_{int} = Viscosidad intrínseca

η_r = Viscosidad relativa = t_s/t_o

η_{sp} = Viscosidad específica = $\eta_r - 1$

25 La calibración del instrumento implica un ensayo por triplicado de un material de referencia estándar y después aplicar las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de lh.V. "aceptados". Los tres valores usados para la calibración estarán dentro de un intervalo de 0,010; de no ser así, corregir los problemas y repetir el ensayo del estándar hasta que se obtengan tres resultados consecutivos dentro de este intervalo.

30 Factor de calibración = lh.V aceptada del material de referencia/Promedio de determinaciones por triplicado

La viscosidad intrínseca (lt.V. o η_{int}) puede estimarse usando la ecuación Billmeyer como se indica a continuación:

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

35

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

Como alternativa, la viscosidad de las soluciones de polímero se determina usando un viscosímetro diferencial modificado Viscotek. Puede encontrarse una descripción del principio operativo de los viscosímetros de presión

40 diferencial en ASTM D 5225. La viscosidad inherente no corregida (η_{inh}) de cada muestra se calcula a partir del viscosímetro relativo Viscotek Modelo Y501 usando la siguiente ecuación:

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

45 donde

P_2 = La presión en P_2 capilar

P_1 = La presión en P_1 capilar

ln = Logaritmo natural

50 K = Constante de viscosidad obtenida a partir de la lectura inicial

C = Concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente

La lh.V. corregida, en base a la calibración con materiales de referencia estándar, se calcula como se indica a continuación:

55

$$Ih.V \text{ corregida} = Ih.V. \text{ calculada} \times \text{Factor de calibración}$$

La calorimetría diferencial de barrido se realiza usando un Mettler-Toledo 821e con nitrógeno como un gas de purga. El calorímetro se calibra usando estándares de Indio y Plomo. Una muestra de 10 miligramos se escanea a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min desde la temperatura ambiente a 290 °C en un primer calentamiento, se mantiene a la temperatura durante 2 minutos, se elimina del instrumento usando el automuestreador del instrumento para inactivar una temperatura ambiente, se escanea una segunda vez a 20 °C/min a 290 °C, se mantiene a la temperatura durante 2 minutos, y después se enfría de forma controlada a 20 °C/min a la temperatura ambiente. Instrument software se usa para determinar las propiedades térmicas en resumen. La transición vítrea se identifica como el punto central del cambio de etapa en un flujo de calentamiento cercano a 80 °C. Se calcula un valor inicial entre aproximadamente 110 °C y 280 °C. La temperatura pico exotérmica (si está presente) se identifica como la Tch, o la temperatura de cristalización tras el calentamiento, y el calor de la cristalización se calcula a partir de la integral del área en el lado exotérmico del valor inicial. La temperatura de fusión, Tm, se identifica como la temperatura pico en el lado endotérmico del valor inicial, y el calor de la fusión se calcula a partir de la integral del área en el lado endotérmico del valor inicial. El calor de la fusión se identifica como la diferencia entre el calor de la fusión y el calor de la cristalización. La temperatura de la cristalización tras el enfriamiento, Tcc, se identifica como el evento exotérmico pico de la porción de enfriamiento controlado del experimento.

La turbidez de la solución se mide por nefelometría. La muestra (2,3 g) y 30 ml de disolvente (hexafluoroisopropanol al 30 %, cloruro de metileno al 70 %, en volumen) se ponen en un vial de 8 dram. La porción orgánica del polímero de la muestra de poliéster se deja disolver. Después, la solución en el vial se lee directamente en el turbidímetro de relación Hach. El valor indicado está en unidades de turbidez nefelométricas (ntu) y es un promedio de cuatro lecturas. Se toman cuatro lecturas del estándar Gelex 0-20 NTU cada vez que se realizan las muestras.

El oligómero PET usado como material de partida en todos los ejemplos tiene aproximadamente del 94 al 96,5 % de conversión por RMN de protón. El nivel de IPA es de aproximadamente 2,0 al 2,2 % en mol. El nivel DEG es de aproximadamente 4,6-4,8 % en mol.

El ajuste entre el agitador y el matraz puede afectar al tiempo del finalizador requerido durante las realizaciones terminadas con par. Se selecciona un agitador de pala que tenga un ajuste típico con el matraz que se usa. Antes de la realización, se pone pasta de dientes en el matraz, que después se equipa con un agitador de pala, un cabezal de polímero, un tubo de Teflon con reborde y una manguera. El matraz se invierte y el agitador se empuja y se gira con la mano. Las áreas transparentes en ambos lados del centro se miden. La anchura de las áreas transparentes debe ser de un total de entre 1,7 y 2,7 cm. El matraz se aclara con agua y acetona antes de su uso.

Para la policondensación, el oligómero molido (103 g) se pesa en un matraz de fondo redondo de una boca de medio litro seleccionado según el párrafo anterior. La solución de catalizador se añade al matraz. El matraz se equipa con un agitador de pala de acero inoxidable de 316 l seleccionado según el párrafo anterior, y un cabezal de polímero de vidrio equipado con un tubo de Teflon con reborde y una manguera. Después de fijar el cabezal del polímero a un brazo lateral y una manguera de purga, se completan dos purgas de nitrógeno a 0,5 torr.

Los discos de polímero hechos en el laboratorio enfrían del exterior (donde el polímero se encuentra con el matraz) al interior (donde el polímero se encuentra con la varilla agitadora; la parte más profunda del disco está en el centro, donde se encuentra la varilla agitadora). Mientras que los discos de polímero hechos en el laboratorio están enfriando, puede producirse algo de generación de AA. En un entorno de producción, las hebras fundidas o glóbulos de fusión que se convierten en partículas o gránulos son mucho más finos y enfrían mucho más rápidamente que los discos relativamente grandes o se interrumpen activamente. El % de reducción en AA libre aún es de interés ya que el punto de comparación y el caso experimental tienen aproximadamente el mismo tiempo de enfriamiento.

50 **Ejemplo Comparativo 1**

Se hace una solución al 0,69 % p/p de Li en etilenglicol a partir de acetato de litio dihidrato. Una solución al 2,02 % p/p de Al se hace en agua a partir de diacetato de hidroxialuminio, que contenía el 2,1 % de boro de ácido bórico (estabilizador). Una solución al 0,85 % p/p de Sb se hace a partir de triacetato de antimonio en etilenglicol. Se usan el mismo oligómero y procedimiento como se ha descrito anteriormente para preparar el polímero de este ejemplo.

La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición.

Fase	Tiempo (min)	Temp. °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	2	285	140*	300
8	2	285	140	300
9	2	285	4,5*	300
10	20	285	4,5	300
11	10	285	0,8*	30*
12	500#	285	0,8	30

* = rampa;

= terminación de par

Un baño fundido de metal Belmont se elevó para rodear el matraz, y se implementa la disposición CAMILE™. La temperatura enumerada en la Tabla 1 es la usada en la disposición. Por ejemplo, si la Tabla 1 indica una temperatura de 270 °C, todos los 285 °C en la disposición anterior se reemplazan con 270 °C. En esta disposición, una "rampa" se define como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de fase especificado. Para los controles Sb, se añade una solución al 1,03 % p/p de P de un triéster de fosfato oligomérico en etilenglicol al 80 % en peso y n-BuOH al 20 % durante la Fase 8. El sistema de agitación se calibra a un par entre las fases 4 y 5. La fase de finalizador (# 12) se termina cuando la diana del par del agitador se alcanza o se excede en tres ocasiones separadas. El polímero se enfría durante aproximadamente 17 min, se separa del matraz de vidrio, se enfría durante 12 min y se pone inmediatamente en nitrógeno líquido. Los polímeros se muelen criogénicamente para pasar un tamiz de 3 mm. La muestra de AA residual o libre se mantiene congelada hasta su medición por GC de espacio libre según el estándar ASTM # F2013-00.

Los datos se muestran en la Tabla 1. Las dianas de catalizador en las Muestras 149 y 164 fueron aproximadamente de 23 ppm cada Li y Al. Las dianas de catalizador en las Muestras 139 y 138 fueron aproximadamente de 46 ppm cada Li y Al. La relación molar de litio con respecto a aluminio ("MR Li:Al") tiene una diana de 4 para todas las realizaciones de Li/Al en la Tabla 1. La relación molar de litio con respecto a aluminio ("MR Li:Al") se calcula convirtiendo los datos de ICP para los niveles de litio y aluminio en moles y después dividiendo los moles de litio por los moles de aluminio. Estas MR Li:Al calculadas se ven afectadas negativamente por las siguientes dos cuestiones. En primer lugar, hay más contaminación de fondo posible en las mediciones por ICP para aluminio en PET que para litio en PET. Esto es especialmente cierto para este ejemplo, donde los niveles de Al y Li se miden en un único ensayo en cristalería convencional. En segundo lugar, existe mucha variabilidad al dividir dos números pequeños, es decir, los pequeños cambios en los números que se dividen hacen grandes cambios en la MR Li:Al. Se prefiere el uso de la MR Li:Al diana.

25

Tabla 1

Muestras	Temp. (°C)	Tiempo de finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al	XRF P (ppm)	IhV (dl/g)	ItV (dl/g)
CB-12									
149	270	169,2		35,8	19,6	2,1		0,852	0,905
164	285	88,2		29,2	19,2	2,6		0,879	0,935
139	270	125,6		54,5	43,2	3,1		0,807	0,854
138	285	49,2		50,6	43,7	3,4		0,849	0,901
147	275	139,7	252				19	0,814	0,862

Muestras	Temp. (°C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	L*	a*	b*	L* aj.	AA libre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turbidez de solución (ntu)
CB-12								0,9	19,6	
149	270	35,8	19,6	85,2	2,2	7,9	78,0	13,9	41,7	6,85
164	285	29,2	19,2	85,8	2,0	8,4	78,3	27	24	6,45
139	270	54,5	43,2	86,3	-	8,5	78,6	13,3	43,9	33,75

					2,2					
138	285	50,6	43,7	85,3	- 2,7	11,1	75,3	29,9	39,6	22,25
147	275			82,8	- 1,8	1,6	80,8	16,4	34,4	29,5

El color L* ajustado (L* aj.) indica el impacto de la tonificación sobre el color del poliéster. La fórmula usada resta 0,8 veces b* de L* y suma 0,4 veces a* a L*. El acetaldehído generado tras la fusión a 295 °C durante 5 min se etiqueta como "AA GEN 295/5".

5

Puede observarse a partir de la Tabla 3 que el PET preparado con un sistema de catalizador de litio y aluminio es más brillante (mayor color de L*) y más amarillo (mayor color de b*) que el control de Sb. El L* aj. para el PET hecho con un sistema de catalizador de Li/Al es inferior al del PET catalizado con Sb. En la mayor parte de los casos, AA GEN 295/5 es mayor que el control de Sb. En las dianas de catalizador inferiores de ~23 ppm cada una, el PET

10 catalizado con Li/Al tiene menos turbidez de partícula que el PET catalizado con Sb.

Ejemplo 1

La solución de Sb descrita en el Ejemplo Comparativo 1 se usa aquí. Para cada tipo de sistema de catalizador, el nivel de catalizador y la combinación de temperaturas, el tiempo de finalizador de la realización terminada por par en el Ejemplo Comparativo 1 será el tiempo de finalizador (tiempo de fase 12) usado en este ejemplo. Se usan el mismo oligómero y procedimiento como se describe en la introducción a la sección de Ejemplos. Las soluciones de litio y aluminio usadas se describen en el Ejemplo Comparativo 1. Las dianas de catalizador en las Muestras 159 y 166 fueron ~23 ppm cada Li y Al. Las dianas de catalizador en las Muestras 161 y 154 fueron ~46 ppm cada Li y Al. La relación molar de litio con respecto a aluminio ("MR Li:Al") tiene una diana de 4 para todas las realizaciones de Li/Al en la Tabla 2. La diana de fósforo es 0 o 120 ppm.

Para las realizaciones de Li/Al en la Tabla 2 con una diana de fósforo de 120 ppm, se añade puro un triéster de fosfato oligomérico con aproximadamente el 9 por ciento peso/peso de fósforo en la Fase 14 de la siguiente disposición. Para los controles de Sb, se añadió una solución al 1,03 % p/p de P del mismo triéster de fosfato oligomérico en etilenglicol al 80 % en peso y n-BuOH al 20 % durante la Fase 8.

La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición. La temperatura enumerada en la Tabla 2 es la usada en la disposición.

30

Fase	Tiempo (min)	Temp. °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	2	285	140*	300
8	2	285	140	300
9	2	285	4,5*	300
10	20	285	4,5	300
11	10	285	0,8*	30*
12	varios	285	0,8	30
13	3	285	650*	30
14	2	285	650	30
15	1	285	0,5*	45*
16	5	285	0,5	45

* = rampa

Tabla 2

Muestras	Temp. (°C)	Tiempo de finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al	ICP P (ppm)	XRF P (ppm)	IhV (dl/g)	ItV (dl/g)
CB-12										
159	270	169		23,5	21,2	3,5	127,6		0,767	0,809
166	285	88		29,2	19,3	2,6	0		0,909	0,969
161	270	126		47,6	42,5	3,5	0		0,776	0,819
154	285	49		49,1	42,1	3,3	130,5		0,881	0,937
156	275	140	258					19	0,827	0,876

Muestras	Temp. (°C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	L*	a*	b*	L* aj.	AA libre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turbidez de solución (ntu)
CB-12									0,9	19,6	
159	270	23,5	21,2	127,6	86,8	-1,6	6,4	81	3,3	10,3	6,0
166	285	29,2	19,3	0	84,3	-2,2	8,2	76,9	27,5	26,3	9,1
161	270	47,6	42,5	0	85,8	-2,0	8,0	78,6	11,1	31,5	37,5
154	285	49,1	42,1	130,5	82,9	-2,5	9,6	74,3	7,3	10,9	10,2
156	275				80,2	-1,9	1,3	78,4	18,3	32,7	29,8

- En la Tabla 2, las muestras catalizadas con Li/Al hechas a 270 °C tienen IV inferiores que las muestras hechas a 285 °C. Se seleccionan diferentes dianas de par para diferentes temperaturas, lo que afecta a la viscosidad; sin embargo, esto es únicamente parte de la respuesta ya que la IhV para las realizaciones a 285 °C en el Ejemplo Comparativo 1 fueron únicamente aproximadamente 0,03 dl/g superiores que las realizaciones a 270 °C en el mismo ejemplo.
- 10 Las muestras de PET hechas con un sistema de catalizador de litio y aluminio con un compuesto de fósforo añadido por último tienen mucho menos AA libre y AA generado tras la fusión. Comparando realizaciones de PET con la última adición de aproximadamente 120 ppm de P de un compuesto de fósforo a realizaciones de PET terminadas por par análogas con ningún añadido (véase el Ejemplo Comparativo 1), hay aproximadamente una reducción del 76 % en la cantidad de AA libre y aproximadamente una reducción del 74 % en la cantidad de AA generado tras la fusión.
- 15 Estas reducciones son resultado de comparar la Muestra 149 de realización en la Tabla 1 con la Muestra 159 de realización en la Tabla 2, y de comparar la Muestra 138 de realización en la Tabla 1 con la Muestra 154 de realización en la Tabla 2. En comparación con las realizaciones de la Tabla 1, las realizaciones en la Tabla 2 tenían 11 minutos adicionales al final donde se añadió el compuesto de fósforo y se mezcló en la fusión de polímero (fases 13-16), de los cuales 6 minutos fueron al vacío.
- 20 Comparando el promedio de las realizaciones de Li/Al/P posterior con el control de Sb en la Tabla 2, hay aproximadamente una reducción del 71 % en la cantidad de AA libre y aproximadamente una reducción del 68 % en la cantidad de AA generado tras la fusión. Comparando el promedio de las realizaciones de Li/Al/P posterior con CB-12 en la Tabla 2, hay aproximadamente una reducción del 46 % en la cantidad de AA generado tras la fusión. Con la
- 25 última adición de un compuesto de fósforo al PET hecho con un catalizador de Li/Al, puede ser posible conseguir un PET únicamente en fase de fusión con tasas de generación de AA suficientemente bajas para su uso en el mercado de botellas de agua o como una resina de uso dual. El nivel de AA libre en CB-12 es muy bajo porque CB-12 está en estado sólido. El AA libre de los gránulos hechos por un proceso en fase de fusión puede reducirse por las técnicas descritas en el presente documento, tal como extracción de AA con aire caliente o un bajo flujo de aire ambiental,
- 30 antes de la introducción en una zona de procesamiento de fusión posterior para hacer artículos.

Cabe apreciar que el control de Sb se hace a 275 °C. Incluso cuando el PET con Li/Al/P posterior está hecho a 285 °C, se genera una cantidad mucho menor de AA tras la fusión. Las temperaturas superiores a las que puede hacerse el PET con Li/Al/P posterior sin un gran impacto negativo sobre las tasas de generación de AA, junto con la

35 actividad catalítica en fase de fusión superior inherente de algunas combinaciones de Li/Al, abren la posibilidad de

tasas de polimerización en fase de fusión más rápidas que con los controles de Sb.

A los niveles más altos estudiados de catalizadores de litio y aluminio, el PET hecho con la última adición de un compuesto de fósforo (Muestra 154) tiene una turbidez de partícula mucho menor: aproximadamente una reducción del 54 % con respecto al caso sin fósforo añadido en la Tabla 1 (Muestra 138) y aproximadamente una reducción del 66 % con respecto al control de Sb en la Tabla 2 (Muestra 156).

Ejemplo Comparativo 2:

- 10 Se hace una solución al 1,03 % p/p de Li a partir de acetato de litio dihidrato en agua. La solución de Al es la misma que la descrita en el Ejemplo Comparativo 1. El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. La disposición y la solución de antimonio usados se describen en el Ejemplo Comparativo 1. La relación molar de litio con respecto a aluminio ("MR Li:Al") tiene una diana de 4 para todas las realizaciones de Li/Al en la Tabla 3. Las dianas de catalizador son ~11,5 ppm cada Li y Al, ~28,5 ppm cada Li y Al o ~45,5 ppm cada Li y Al.

Tabla 3

Muestras	Muestras	Temp. (°C)	Tiempo de finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al	XRF P (ppm)	IhV (dl/g)	ItV (dl/g)
54		270	308,3		15,5	16,8	4,2		0,82	0,868
92		285	157,2		20,1	14,6	2,8		0,846	0,898
48		277,5	90,7		34,8	36	4		0,829	0,879
84		270	151,7		54,1	55,9	4		0,82	0,868
	139	270	125,6		54,5	43,2	3,1		0,807	0,854
53		285	43,2		55,3	59,3	4,2		0,805	0,852
	147	275	139,7	252			-	19	0,814	0,862

Muestras	Muestras	Temp. (°C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al	L*	a*	b*	L* aj.
54		270	15,5	16,8	4,2	87,2	-1,8	7,2	80,8
92		285	20,1	14,6	2,8	86,5	-2,8	8,2	78,9
48		277,5	34,8	36	4	85,3	-2,1	8,3	77,8
84		270	54,1	55,9	4	85,3	-1,9	10	76,5
	139	270	54,5	43,2	3,1	86,3	-2,2	8,5	78,6
53		285	55,3	59,3	4,2	85,4	-2,4	10,8	75,8
	147	275			-	82,8	-1,8	1,6	80,8

- 20 Según la Tabla 3, existen oportunidades con un catalizador de Li/Al de acortar significativamente el tiempo de finalizador con respecto al control de Sb. Dados los diseños de reactor apropiados, los tiempos de finalizador más cortos se traducen en velocidades de producción de PET más rápidas. El PET catalizado con Li/Al es más brillante y más amarillo que el PET catalizado con Sb. Sin la adición del fósforo posterior, no hay realizaciones catalizadas con Li/Al que sean más rápidas que Sb y tengan el mismo o mayor L* ajustado.

25

Ejemplo 2

Se usan la misma disposición y triéster de fosfato oligomérico como se ha descrito en el Ejemplo 1. Para cada tipo de sistema de catalizador, el nivel de catalizador y la combinación de temperaturas, el tiempo de finalizador de la realización de terminación de par en el Ejemplo Comparativo 2 será el tiempo de finalizador usado en este ejemplo. Se usan las mismas soluciones de litio y aluminio como se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo Comparativo 1, respectivamente. El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. La solución de antimonio usada se describe en el Ejemplo Comparativo 1.

- 35 Los datos se muestran en la Tabla 4. La relación molar de litio con respecto a aluminio ("MR Li:Al") tiene una diana de 4 para todas las realizaciones de Li/Al en la Tabla 4, Las dianas de catalizador son ~11,5 ppm cada Li y Al, ~28,5 ppm cada Li y Al o ~45,5 ppm cada Li y Al. La diana de fósforo fue 0, 120 o 240 ppm.

ES 2 601 183 T3

Tabla 4

Muestras	Temp. (°C)	Tiempo de finalizador (min)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al	ICP P (ppm)	Relación molar P:M	Relación molar P:Al	XRF P (ppm)	IhV (dl/g)	ItV (dl/g)
CB-12												
111	270	308		12,9	15,9	4,8	0	0	0		0,918	0,98
82	270	308		12,8	15,2	4,6	252	3,05	17,2		0,832	0,882
98	285	157		12,7	15,1	4,7	0	0	0		0,768	0,81
100	285	157		12,6	15,4	4,8	217	2,6	15		0,777	0,82
73	277,5	91		33,7	36,4	4,2	121	0,6	3,1		0,836	0,886
68	277,5	91		33,9	36,5	4,2	126	0,63	3,3		0,794	0,839
58	277,5	91		32,1	36,8	4,4	131	0,65	3,5		0,769	0,811
57	270	126		50,9	58,8	4,5	0	0	0		0,747	0,787
88	270	152		53,6	59,3	4,3	269	0,83	4,4		0,708	0,743
96	270	152		51,9	58,6	4,4	0	0	0		0,803	0,849
64	285	43		51,4	58,5	4,4	0	0	0		0,848	0,9
71	285	43		53,0	58,3	4,3	230	0,72	3,8		0,788	0,832
60	275	140	243							16	0,782	0,826
65	275	140	244							16	0,785	0,829
74	275	140	239							23	0,82	0,868
104	275	140	232							18	0,786	0,83

Muestra	Temp. (°C)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Turbidez de solución (ntu)	L*	a*	b*	L* aj.	AA libre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)
CB-12										0,8	16,8
111	270	12,9	15,9	0	3,2	87,0	-3,3	9,8	77,9	11,4	21,9
82	270	12,8	15,2	252	4,7	85,9	-1,9	7,9	78,7	11,4	18,6
98	285	12,7	15,1	0	5,7	85,8	-2,5	7,6	78,7	18,5	23,3
100	285	12,6	15,4	217	4,4	88,4	-2,6	7,9	81,0	18,6	22,7
73	277,5	33,7	36,4	121	5,8	86,2	-2,0	8,8	78,4	4,9	8,1
68	277,5	33,9	36,5	126	5,6	87,7	-1,8	8,6	80,2	4,1	7,6
58	277,5	32,1	36,8	131	6,0	87,3	-1,8	8,5	79,8	4,2	8,3
57	270	50,9	58,8	0	57,0	87,4	-1,9	7,8	80,4	11,9	38,4
88	270	53,6	59,3	269	27,8	88,0	-2,9	8,2	80,3	4,5	12,7
96	270	51,9	58,6	0	59,0	88,2	-3,3	11,0	78,1	11,6	29,5
64	285	51,4	58,5	0	45,5	86,3	-2,1	10,2	77,3	27,7	39,9
71	285	53,0	58,3	230	7,4	87,7	-1,9	10,0	79,0	6,7	10,2
60	275				12,8	81,1	-1,4	2,3	78,7	14,8	25,3
65	275				25,5	82,2	-1,6	1,3	80,5	16,5	27,1
74	275	3,3	0	22,5	29,5	80,5	-1,7	1,4	78,7	18,6	32,1

104	275				20,5	81,9	- 1,7	1,1	80,4	16,1	26,6
-----	-----	--	--	--	------	------	----------	-----	------	------	------

Muestra	Temp. (°C)	XRF Sb (ppm)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	DSC Tm1a (°C)	DSC Tm1b (°C)	DSC Tm1c (°C)	DSC Tch2 (°C)	DSC Tcc (°C)
111	270	-	12,9	15,9	0	180	200	239	159	148
82	270	-	12,8	15,2	251,6	191,6	-	238	155,4	149,4
98	285	-	12,6	15,1	0	184	-	242	155,7	151,7
100	285	-	12,6	15,4	217,1	179	194	239	152	151
73	277,5	-	33,7	36,4	120,6	185,4	-	238	155	151,7
68	277,5	-	33,9	36,5	126,3	182,6	-	240	154,7	151
58	277,5	-	32,1	36,8	130,8	-	-	238	154,4	152,4
57	270	-	50,9	58,8	0	202	-	241	147,1	154,1
88	270	-	53,6	59,3	269,4	192,3	-	240	143,2	153,4
96	270	-	51,9	58,6	0	188	-	241	149,4	152,4
64	285	-	51,4	58,5	0	182,5	-	239	153,3	146,4
71	285	-	53	58,3	230	-	-	238	150,7	151,4
60	275	243	-	-	-	-	238	160,9	163,8	
65	275	244	-	-	-	-	-	239	155,4	161,8
74	275	239	-	-	-	-	-	236	154	155,4
104	275	232	-	-	-	-	-	237	154	165,8

Con la adición del fósforo posterior, hay realizaciones catalizadas con Li/Al que son más rápidas, tienen un nivel de AA libre inferior, tienen una tasa de generación de AA inferior, tienen un nivel de turbidez en solución inferior, y tienen un L* ajustado similar, con respecto a los controles de Sb. Las Muestras de realización 58, 68 y 73 tienen niveles de catalizador de aproximadamente 33 ppm de Al y aproximadamente 37 ppm de Li, una temperatura de polimerización de aproximadamente 277,5 °C, y aproximadamente 126 ppm de P añadido por último (MR P:M de aproximadamente 0,6). De media, las Muestras 58, 68 y 73 de realización tienen aproximadamente una reducción del 35 % en el tiempo de finalizador, aproximadamente una reducción del 73 % en AA libre, aproximadamente una reducción del 71 % en la tasa de generación de AA, aproximadamente una reducción del 74 % en la turbidez de la solución y aproximadamente el mismo L* ajustado, con respecto a los controles de Sb. Usando la misma temperatura y niveles de catalizador pero sin la última adición de fósforo, las Muestras 48 en la Tabla 3 tenían un L* ajustado de 77,8, menor que el L* ajustado para los controles de Sb (aproximadamente 79,6).

La realización 71 tiene niveles de catalizador de aproximadamente 53 ppm de Al y aproximadamente 58 ppm de Li, una temperatura de polimerización de aproximadamente 285 °C, y aproximadamente 230 ppm de P añadido por último (MR P:M de aproximadamente 0,7). La realización 71 tiene aproximadamente una reducción del 69 % en el tiempo de finalizador, aproximadamente una reducción del 59 % en AA libre, aproximadamente una reducción del 63 % en la tasa de generación de AA, aproximadamente una reducción del 66 % en la turbidez de la solución y aproximadamente un L* ajustado similar, con respecto a los controles de Sb.

Las realizaciones 82 y 100 tienen niveles de catalizador de aproximadamente 13 ppm de Al y aproximadamente 15 ppm de Li, una temperatura de polimerización de aproximadamente 270 °C y 285 °C, respectivamente, y aproximadamente 252 ppm de P y 217 ppm de P añadido por último, respectivamente (MR P:M de aproximadamente 3 y aproximadamente 2,6, respectivamente). El AA residual y las tasas de generación de AA son superiores para las Realizaciones 82 y 100 que para las Realizaciones 58, 68, 71 y 73. Las realizaciones 58, 68, 71 y 73 tienen una MR P:M en el intervalo óptimo.

Las muestras de PET catalizadas por los niveles de Li/Al estudiados tienen temperaturas pico inferiores para la cristalización tras el enfriamiento de la fusión (T_{cc} = 146-154 °C) que los controles de Sb (promedio de ~162 °C). Según la T_{cc} disminuye, esto indica que la velocidad de cristalización de la fusión es inferior. Las velocidades de cristalización más lentas de la fusión pueden dar como resultado menor turbidez en los artículos moldeados, como las preformas. Las velocidades de cristalización más lentas de la fusión pueden dar como resultado tiempos de ciclo de moldeo por inyección más cortos. Los convertidores valorarán los aumentos en la productividad asociados a tiempos de ciclo de moldeo por inyección reducidos.

Las muestras de PET catalizadas por los mayores niveles de Li y Al estudiados a las temperaturas de polimerización

inferiores estudiadas tienen temperaturas máximas inferiores para la cristalización tras el calentamiento del vidrio ($T_{ch2} = 143-149\text{ }^{\circ}\text{C}$) que los controles de Sb (promedio de $\sim 156^{\circ}\text{C}$). La muestra con la menor T_{ch2} (Muestra 88) también tiene un compuesto de fósforo añadido por último. Según la T_{ch2} disminuye, esto indica que la velocidad de cristalización del vidrio es más rápida. Una cristalización más rápida en el vidrio es deseable en aplicaciones de bandejas termoformables y productores de resinas que cristalizan gránulos amorfos opcionalmente antes de la polimerización en estado sólido.

Con la última adición de un compuesto de fósforo al PET hecho con catalizadores de Li y Al, puede ser posible conseguir un PET únicamente en fase de fusión con tasas de generación de AA suficientemente bajas para su uso en el mercado de las botellas de agua y/o como una resina de uso dual. Además de tasas de generación de AA mejoradas, el PET hecho con el sistema de catalizador de Li/Al con la última adición de un compuesto de fósforo también puede tener mayores velocidades de producción, AA libre inferior, menor turbidez, velocidades de cristalización inferiores para la fusión, y/o un color equivalente o mejorado, con respecto al PET hecho con un sistema de catalizador de Sb convencional.

15

Ejemplo 3:

La mezcla por fusión de un polímero preformado con un aditivo en un matraz de vidrio consigue una distribución uniforme de aditivo en el polímero como lo haría una extrusora - únicamente con menos cizalladura y en más tiempo. Un polímero es el material de partida. Se cataliza por 16 ppm de Li y 21,5 ppm de Al añadido justo después de la esterificación, se modifica por IPA al 1,4 % en peso y DEG al 1,7 % en peso, y tiene una lt. V. de 0,850 dl/g y una lh.V. de 0,804 dl/g. Este polímero no contiene ningún desactivador de catalizador o tonalizador. Los gránulos se muelen criogénicamente para pasar un tamiz de 2 mm, y se pesan 100 gramos del polvo de poliéster en un matraz de fondo redondo de 500 ml. El polvo se seca a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vacío completo (25-30 pulgadas Hg) durante una noche (aproximadamente 16 horas) en un horno de vacío. Después de enfriar el matraz a temperatura ambiente en un desecador, el aditivo de desactivación de catalizador se pesa en el matraz. El aditivo es ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % o al 95 %. Un cabezal de polímero con agitador se fija al matraz purgado dos veces con nitrógeno. Un baño fundido de metal Belmont se elevó para rodear el matraz, y se implementa la siguiente disposición CAMILE™.

Fase	Tiempo Min	Temp. °C	Vac Torr	Agitación RPM
1	.1	275	730	0
2	5	275	730	0
3	5	275	730	0
4	5	275	730	15*
5	4	275	0,5*	35*
6	2	275	0,5	75*
7	5	275	0,5	75

*= rampa

30

Se empleó una purga de nitrógeno moderada a 730 torr. Durante las Fases 2 y 3, el agitador se gira lentamente a mano. Tras el final de la disposición, el polímero se enfría durante aproximadamente 15 min, se separa del matraz de vidrio, se enfría durante aproximadamente 10 min y se coloca inmediatamente en nitrógeno líquido. Los polímeros se muelen criogénicamente para pasar un tamiz de 3 mm. La muestra de AA residual o libre se mantiene congelada hasta que se hace el ensayo de AA residual.

35

Tabla 5

Muestra	Tipo de Aditivo	L*	a*	b*	lh.V. (dl/g)	lt.v (dl/g)	Li (ppm)	Al (ppm)	ICP P (ppm)	AA Gen 295/5 (ppm)	% Reducción en Gen de AA	AA Libre (ppm)	% Reducción en AA Libre
CB-12		.	.	.						18,6			
76	Ninguno	84,6	3,0	12,3	0,79	0,835	21,5	26,6	.	27,9	0	12,8	0
102	H ₃ PO ₄ al 85 %	85,3	-2,0	10,6	0,742	0,781	21,8	25,4	52,8	8,7	68,9	2,7	79,0
92	H ₃ PO ₄ al 85 %	88,4	-2,0	9,9	0,717	0,753	20,2	28,2	106,5	6,2	77,7	2,2	83,1
93	H ₃ PO ₄ al 95 %	88,6	-2,8	10,1	0,777	0,82	19,9	25,8	30,6	15,0	46,2	6,3	50,9
90	H ₃ PO ₄ al 95 %	87,8	-1,7	9,4	0,738	0,777	19,3	26,6	78,3	5,6	80,1	2,3	82,2
CB-12				18,1			

- La Tabla 5 ilustra que la adición última de ácido fosfórico es eficaz en la reducción de la generación de AA y el AA libre. Dentro del intervalo estudiado, el % de reducción en la generación de AA y en el AA libre aumenta según
- 5 aumenta la relación en mol de fósforo con respecto a metales (MR P:M) hasta una MR P:M de aproximadamente 0,69. Se observa una reducción de aproximadamente el 46 % en AA Gen 295/5 y reducción del 51 % en AA libre a la MR P:M de aproximadamente 0,26 (Muestra 93). Se observa una reducción de aproximadamente el 69 % en AA Gen 295/5 y una reducción del 79 % en AA libre a una MR P:M de aproximadamente 0,42 (Muestra 102). Se observa una reducción de aproximadamente el 80 % en AA Gen 295/5 y una reducción del 82 % en AA libre a una
- 10 MR P:M de aproximadamente 0,67 (Muestra 90). Se observa una reducción de aproximadamente el 78 % en AA Gen 295/5 y una reducción del 83 % en AA libre a una MR P:M de aproximadamente 0,87 (Muestra 92). Dado que la lt.v. disminuye según aumenta la MR P:M, el objetivo es usar la MR P:M mínima que dará como resultado el % de reducción en la generación de AA y el AA libre requerido; minimizando de esta manera la pérdida de lt.v.
- 15 Según la Tabla 5, la última adición de un compuesto de fósforo también mejora el color. La muestra 76 es más oscura (menor L*) y más amarilla (mayor b*) que cualquiera de las muestras con ácido fosfórico añadido por último (Muestras 90, 92, 93, 102).

Ejemplo Comparativo 3:

- 20 El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. La solución de antimonio usada se describe en el Ejemplo Comparativo 1.
- 25 Se calientan isopropóxido de aluminio e hidróxido de litio hasta 125 °C en una botella abierta, que se equipa con una purga de nitrógeno, una barra de agitación magnética y un termopar. La mezcla se calienta durante 3,5 h una vez se alcanzan 125 °C. El nivel de Al diana es del 0,3 % en peso, y la relación en moles de Li:Al diana es 3. Según la ICP-OES, la mezcla tiene un 0,33 % en peso de Al y 0,28 % en peso de Li.
- 30 Se calientan isopropóxido de aluminio e hidróxido sódico en una botella abierta, que se equipa con una purga de nitrógeno, una barra de agitación magnética y un termopar. Una vez la mezcla alcanza 121 °C, se calienta durante 3 h. El nivel de Al diana es del 0,3 % en peso, y la relación en moles Na:Al diana es 3. Según la ICP-OES, la mezcla tiene un 0,35 % en peso de Al y un 0,9 % en peso de Na.
- 35 La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición. Para los controles de Sb, la temperatura de las fases 5-12 son 275 °C.

Fase	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vac (torr)	Agitación (rpm)
1	0,1	265	730	0

2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	500#	285	0,5	30

* = rampa; # = terminación de par

Para los controles de Sb, se añade una solución al 1,07 % p/p de P de un triéster de fosfato oligomérico en etilenglicol al 80 % en peso y n-BuOH al 20 % durante la Fase 6. El sistema de agitación se calibra automáticamente a un par entre las fases 4 y 5. La fase de finalizador (# 12) se termina cuando la diana del par del agitador se alcanza o se excede en tres ocasiones separadas. El control de Sb se hizo en un equipo diferente. El equipo en el que se hicieron las otras realizaciones posteriormente tenía sus dianas de par disminuidas.

Tabla 6

Muestra	Temp. (°C)	Tiempo de finalizador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP Li (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	IhV (dl/g)	ItV (dl/g)
CB-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	285	46,5	34,7	-	28,8	-	-	0,898	0,957
189	285	86,2	40,8	91,1	0	-	-	0,921	0,983
7	285	82,9	41,8	101,9	-	-	-	0,912	0,973
188	275	150,7	-	-	-	240	17	0,841	0,892

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP Li (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	L*	a*	b*	L* aj.	AA libre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turbidez de solución (ntu)
CB-12										0,8	18,7	
6	34,7	-	28,8			86,6	-3,9	11,8	75,6	15,5	35,0	13,1
189	40,8	91,1	0			86,5	-2,4	7,2	79,8	29,6	26,8	40,5
7	41,8	101,9				89,6	-2,9	9,8	80,6	24,1	24,1	44,3
188				240	17	84,9	-1,7	1,9	82,6	16,4	36,4	17,1

10

Según la Tabla 6, pueden usarse compuestos de metal alcalino distintos a los que contienen litio como para de un sistema de catalizador con compuestos de aluminio. Para las muestras 6, 189 y 7, el nivel de aluminio diana era de 40 ppm y la relación molar diana de metal alcalino con respecto a aluminio era de 3. La realización con un catalizador de Li/Al es más rápida que con un catalizador de Na/Al; sin embargo, el catalizador de Na/Al aún puede proporcionar ventajas de velocidad para una planta diseñada para un caso de Sb a 275 °C, como la muestra 188. Las muestras hechas con un catalizador de Na/Al, n.º 189 y 7, son menos amarillas, menos verdes y, de media, más brillantes que la muestra hecha con un sistema de catalizador de Li/Al comparable, n.º 6. Esta mejora de color se resume por el mayor L* ajustado para las muestras de catalizador de Na/Al que para las muestras catalizadas por Li/Al. Las muestras hechas con un catalizador de Na/Al también tienen una tasa de generación de AA inferior que la muestra hecha con un sistema de catalizador de Li/Al comparable, n.º 6, y que la muestra de Sb hecha a una temperatura 10 °C más fría. La turbidez de la solución es mayor para las muestras hechas con un catalizador de Na/Al que la muestra hecha con un sistema de catalizador de Li/Al comparable y que la muestra de Sb.

Ejemplo 4:

25

El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. La solución de

antimonio usada se describe en el Ejemplo Comparativo 1. La mezcla de sodio/aluminio usada se describe en el Ejemplo Comparativo 3. En los casos indicados en la Tabla 7, se añade puro ácido fosfórico al 85 % en la Fase 14 de la siguiente disposición.

- 5 La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición. La temperatura enumerada en la Tabla 7 es la usada en la disposición.

Fase	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vac (torr)	Agitación (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	Variable	285	0,5	30
13	3	285	650*	30
14	2	285	650	30
15	1	285	0,5*	45*
16	5	285	0,5	45

* = rampa

- 10 Para los controles de Sb, se añade una solución al 1,07 % p/p de P de un triéster de fosfato oligomérico en etilenglicol al 80 % en peso y n-BuOH al 20 % durante la Fase 6. El sistema de agitación se calibra automáticamente a un par entre las fases 4 y 5.

Tabla 7

Muestra	Temp. (°C)	Tiempo de fase de finalizador (min)	Tiempo de finalizador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP P (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	lhV (dl/g)	ltV (dl/g)
CB-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	285	85	-	35,65	103,5	103	-	-	0,843	0,894
50	285	85	-	36,6	104,2	101,9	-	-	0,852	0,905
12	275	-	171,42	-	-	-	237	19	0,861	0,915

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Na (ppm)	ICP P (ppm)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	L*	a*	b*	L* aj.	AA libre (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	Turbidez de solución (ntu)
CB-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,8	-
47	35,65	103,5	103	-	-	88,2	- 2,6	8,6	80,3	5,6	7,5	14,9
50	36,6	104,2	101,9	-	-	87,6	- 2,4	8,8	79,6	7,5	7,5	18,8
12	-	-	-	237	19	83,6	- 1,6	1,5	81,7	16,4	34,7	22,3

15

Existe aproximadamente una reducción del 71 % en la generación de AA para las muestras 47 y 50 en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 7 con la última adición de P' en comparación con las muestras 189 y 7 en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 6 sin la última adición de P.' La mayor magnitud de esta reducción puede permitir la entrada en aplicaciones de botellas de agua sensibles al AA y de uso dual (agua y CSD). Existe aproximadamente una reducción del 78 % en la generación de AA para las muestras 47 y 50 hechas a 285 °C en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 7 con la última adición de P,' en comparación con el control de Sb hecho a 275 °C, muestra 12 en

20

la Tabla 7. Existe aproximadamente una reducción del 76 % en el AA libre para las muestras 47 y 50 en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 7 con la última adición de P' en comparación con las muestras 189 y 7 en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 6 sin la última adición de P.' Será necesaria menos extracción de AA, si la hubiera. Existe aproximadamente una reducción del 60 % en la turbidez de la solución para las muestras 47 y 50 en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 7 con la última adición de P' en comparación con las muestras 189 y 7 en el PET catalizado con Na/Al de la Tabla 6 sin la última adición de P.' El sistema de catalizador de Na/Al con la última adición de un compuesto de fósforo aún no se ha optimizado; por lo tanto, estas muestras no ilustran necesariamente lo mejor que puede hacerse con un sistema de catalizador Na/Al.

10 Ejemplo Comparativo 4:

El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. Se hace una solución al 0,94 % p/p en Sb a partir de triacetato de antimonio en etilenglicol.

- 15 Se calientan isopropóxido de aluminio e hidróxido de litio hasta 125 °C en una botella abierta, que se equipa con una purga de nitrógeno, una barra de agitación magnética y un termopar. La mezcla se calienta durante aproximadamente 3,5 h una vez se alcanzan 125 °C. El nivel de Al diana es del 0,3 % en peso, y la relación en moles de Li:Al diana es 1, 3 o 5. Según la ICP-OES, la mezcla con la relación molar de Li:Al de 1 tiene un 0,33 % en peso de Al y un 0,084 % en peso de Li. Según la ICP-OES, la mezcla con la relación molar de Li:Al de 3 tiene un 0,33 % en peso de Al y un 0,28 % en peso de Li. Según la ICP-OES, la mezcla con la relación molar de Li:Al de 5, que se calienta durante aproximadamente 3 horas, tiene un 0,38 % en peso de Al y 0,45 % en peso de Li.

La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición. Para los controles de Sb, las temperaturas de las fases 5-12 son 280 °C.

- 25 La temperatura enumerada en la Tabla 8 es la usada en la disposición para las fases 5-12. La diana de aluminio es 10 o 25 o 40 ppm. La relación en moles Li:Al diana es 1, 3 o 5.

Fase	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vac (torr)	Agitación (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	500#	285	0,5	30

* = rampa; # = terminación de par

- 30 El sistema de agitación se calibra automáticamente a un par entre las fases 4 y 5. La fase de finalizador (# 12) se termina cuando la diana del par del agitador se alcanza o se excede en tres ocasiones separadas. No se añade compuesto de fósforo a ninguna de las realizaciones en el ejemplo.

Tabla 8

ItV (dl/g)	Muestra	ICP Al prom. (ppm)	ICP Li prom. (ppm)	MR Li:Al ICP prom.	XRF Sb (ppm)	L* Nuevo	a* Nuevo	b* Nuevo
0,899	184	11,8	2,65	0,87		89,58	-2,11	5,3
0,936	185	11,7	2,65	0,88		87,72	-2,21	5,59
0,939	196	11,35	2,55	0,87		87,93	-2,62	7,31
0,932	127	9,6	7,4	3		86,67	-2,47	6,88
0,934	119	10,35	11,75	4,41		88,63	-2,94	8,44
0,923	112	11,7	11,35	3,77		85,02	-2,63	6,61
0,917	137	24,8	6,15	0,96		83,41	-2,72	5,54

0,987	131	23,75	19,95	3,27		85,41	-3,4	9,04
0,912	113	22,35	18,05	3,14		87,95	-3,37	10,66
0,976	114	21,7	18,3	3,28		88,21	-3,36	10,34
0,969	115	20,85	18,5	3,45		88,15	-3,14	9,24
0,936	124	25	19,8	3,08		85,61	-3,7	10,03
0,898	116	23,35	29,55	4,92		88,82	-3,01	9,51
0,956	199	45,1	18,5	1,59		87,31	-3,26	9,39
0,935	5	39,25	9,8	0,97		88,87	-3	8,78
0,875	121	35,8	30,5	3,31		88,66	-3,29	11,13
0,93	120	34,9	44,95	5,01		88,83	3,48	11,34
0,922	111	36,85	46,25	4,88		86,42	-3,17	12,43
0,909	132				243,9	83,98	-1,15	4,23
0,896	135				247,2	81,63	-1,2	4,6
0,884	136				239,1	82,42	-1,45	4,18

*Los datos de ICP indicados en -199 son una medición individual.

Muestra	ICP Li prom. (ppm)	MR Li:Al ICP prom.	XRF Sb (ppm)	L* Nuevo	a* Nuevo	b* Nuevo	L* aj. Nuevo
184	2,65	0,87		89,6	-2,1	5,3	84,5
185	2,65	0,88		87,7	-2,2	5,6	82,4
196	2,55	0,87		87,9	-2,6	7,3	81,0
127	7,4	3		86,7	-2,5	6,9	80,2
119	11,75	4,41		88,6	-2,9	8,4	80,7
112	11,35	3,77		85,0	-2,6	6,6	78,7
137	6,15	0,96		83,4	-2,7	5,5	77,9
131	19,95	3,27		85,4	-3,4	9,0	76,8
113	18,05	3,14		88,0	-3,4	10,7	78,1
114	18,3	3,28		88,2	-3,4	10,3	78,6
115	18,5	3,45		88,2	-3,1	9,2	79,5
124	19,8	3,08		85,6	-3,7	10,0	76,1
116	29,55	4,92		88,8	-3,0	9,5	80,0
199	18,5	1,59		87,3	-3,3	9,4	78,5
5	9,8	0,97		88,9	-3,0	8,8	80,6
121	30,5	3,31		88,7	-3,3	11,1	78,4
120	44,95	5,01		88,8	3,5	11,3	81,2
111	46,25	4,88		86,4	-3,2	12,4	75,2
132			243,9	84,0	-1,2	4,2	80,1
135			247,2	81,6	-1,2	4,6	77,5
136			239,1	82,4	-1,5	4,2	78,5

Ejemplo 5:

- 5 El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. La solución de antimonio y las mezclas de litio/aluminio usadas se describen en el Ejemplo Comparativo 4. La diana de aluminio es 10 o 25 o 40 ppm. La relación molar diana de Li:Al es 1, 3 o 5. La diana MR P:M es 0, 0,5 o 1.

- En los casos indicados en la Tabla 9, se añade ácido fosfórico al 85 % en la Fase 14 de la siguiente disposición. Se
10 añade puro ácido fosfórico al 85 % o en forma de una solución 50:50 o 1:1 de ácido fosfórico al 85 % y agua Millipore. Una excepción es la Muestra 12, donde se usa una solución 75:25 de ácido fosfórico (85 %):agua Millipore.

- La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición. La temperatura enumerada en la Tabla 9 es la usada en las fases 5 a 16
15 de la disposición. Los tiempos de finalizador usados en la fase 12 se basan en los tiempos de finalizador en el Ejemplo Comparativo 4.

Fase	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vac (torr)	Agitación (rpm)
1	0,1	265	730	0

2	10		265		730	150*	
3	2		265	330*		300*	
4	1		265		330		300
5	50	285*		30*			300
6	2		285		30		300
7	1		285		30	200*	
8	20		285		30		200
9	2		285	4*			200
10	60		285		4		200
11	2		285	0,5*		30*	
12	Variable		285		0,5		30
13	3		285	650*			30
14	2		285		650		30
15	1		285	0,5*		45*	
16	5		285		0,5		45

* = rampa

El sistema de agitación se calibra automáticamente a un par entre las fases 4 y 5. Calibrar en par significa que el par de fondo, que es el par antes de que el polímero empiece a acumularse de forma apreciable, se determinar y se resta del par medido según se acumula el polímero.

5

Tabla 9

Muestra	Relación Molar Li:Al	Temp. (°C)	Relación Molar P:M	Tiempo de Finalizador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al ICP	ICP P (ppm)	MR P:M ICP
21	1	275	0	274	9,2	2,4	1,01	0	0,0
71	1	275	1	274	10,6	2,5	0,92	21,1	0,9
10	1	285	0	174	9,6	2,5	1,01	3,4	0,2
39	1	285	1	174	10,8	2,5	0,9	12,9	0,5
68	1	285	1	174	10,6	2,4	0,88	30,3	1,3
49	3	280	0,5	182	9	8	3,46	26,7	0,6
50	5	275	0	189	10,9	11,4	4,07	2	0,0
72	5	275	1	189	13,4	11,9	3,45	55,4	0,8
25	5	285	0	90	11,4	11,1	3,78	1,9	0,0
67	5	285	1	90	9,5	11,1	4,54	62,4	1,0
66	1	280	0,5	143	26,3	6	0,89	29,8	0,5
19	3	275	0,5	164	22,8	18,5	3,15	54,2	0,5
26	3	280	0	114	21,2	17,2	3,15	1,8	0,0
1	3	280	0,5	114	23,2	19,3	3,23	50,2	0,4
2	3	280	0,5	114	24,6	19,6	3,1	61,6	0,5
3	3	280	0,5	114	24,8	19,5	3,06	59,5	0,5
27	3	280	0,5	114	24,7	18,5	2,91	46,3	0,4
28	3	280	0,5	114	22	17,7	3,13	44,7	0,4
29	3	280	0,5	114	22,8	18,3	3,12	55,3	0,5
57	3	280	0,5	114	23	18,3	3,09	43,7	0,4
58	3	280	0,5	114	22,8	18,9	3,22	51,3	0,5
59	3	280	0,5	114	24,5	18,5	2,94	54,4	0,5
52	3	280	1	114	22,1	18,8	3,31	116,4	1,1
73	3	285	0,5	64	24	18,6	3,01	47,6	0,4
69	5	280	0,5	84	25	28,4	4,42	85,4	0,5
20	1	275	0	163	36,7	9,2	0,97	0	0,0
65	1	275	1	163	39,8	9,8	0,96	115,7	1,3
48	1	285	0	63	37,6	9,7	1	2	0,0
47	1	285	1	63	40,4	9,95	0,96	123,4	1,3
76	1	285	1	63	37,8	9,9	1,02	99,4	1,1
12	3	280	0,5	96	37,6	30,8	3,18	92,2	0,5
51	5	275	0	129	35,3	44,8	4,93	2	0,0

ES 2 601 183 T3

24	5	275	1	129	37	45	4,73	258,2	1,1
56	5	285	0	29	37,7	45,7	4,71	2	0,0
11	5	285	1	29	35,2	45,3	5	289,2	1,2
77	5	285	1	29	36,8	42,85	4,53	299,4	1,3
6		280		100					
7		280		100					
8		280		100					
31		280		100					
32		280		100					
33		280		100					
60		280		100					
61		280		100					
64		280		100					

Muestra	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	lhV (dl/g)	ltV (dl/g)	L* Nuevo	a* Nuevo	b* Nuevo	L* Aj. Nuevo
21			0,784	0,828	88,3	-1,9	4,8	83,7
71			0,775	0,818	85,9	-1,5	4,2	82,0
10			0,86	0,914	85,2	-2,4	5,5	79,8
39			0,823	0,872	88,2	-2,4	6,2	82,3
68			0,828	0,877	79,8	-1,8	3,3	76,5
49			0,895	0,953	90,2	-2,7	8,8	82,1
50			0,876	0,932	86,2	-2,8	7,5	79,1
72			0,781	0,825	82,9	-1,9	5,0	78,2
25			0,87	0,925	88,4	-3,2	9,1	79,9
67			0,775	0,818	85,8	-1,8	5,6	80,6
66			0,843	0,894	89,1	-2,8	8,4	81,3
19			0,818	0,866	88,9	-2,7	9,5	80,2
26			0,889	0,947	81,9	-3,5	7,8	74,3
1			0,869	0,924	86,5	-3,0	9,3	77,8
2			0,824	0,873	87,5	-3,0	10,1	78,2
3			0,83	0,88	86,5	-2,1	9,7	77,9
27			0,813	0,861	86,1	-3,4	10,0	76,8
28			0,813	0,861	88,2	-3,2	11,0	78,1
29			0,82	0,868	84,6	-3,3	8,6	76,4
57			0,812	0,859	88,7	-2,8	10,3	79,3
58			0,841	0,892	88,9	-3,0	11,2	78,8
59			0,818	0,866	87,6	-2,9	8,6	79,6
52			0,828	0,877	84,0	-2,5	9,2	75,6
73			0,822	0,871	86,1	-2,2	9,1	78,0
69			0,773	0,816	88,5	-2,1	10,7	79,1
20			0,855	0,908	85,8	-2,9	7,4	78,7
65			0,809	0,856	84,3	-2,5	6,9	77,8
48			0,835	0,885	83,3	-3,1	6,6	76,8
47			0,714	0,75	88,7	-2,4	7,4	81,8
76			0,723	0,76	88,9	-1,8	7,7	82,0
12			0,837	0,888	85,7	-3,1	12,9	74,1
51			0,89	0,948	85,1	-3,6	10,5	75,3
24			0,712	0,748	86,7	-1,9	9,0	78,7
56			0,804	0,85	84,0	-3,6	10,1	74,5
11			0,633	0,661	86,4	-2,1	9,9	77,6
77			0,658	0,688	87,3	-1,8	9,9	78,7
6	238,6	74,5	0,728	0,766	83,1	-0,8	4,0	79,5
7	242,1	72,1	0,746	0,786	82,8	-1,2	3,0	79,9
8	226,4	65,8	0,763	0,804	82,1	-1,2	3,5	78,9
31	229,8	92,8	0,708	0,743	80,3	-1,4	3,7	76,9
32	238	57,2	0,769	0,811	82,6	-1,3	3,6	79,2

ES 2 601 183 T3

33	234,9	65,3	0,764	0,806	81,0	-1,2	3,2	78,0
60	241,8	110,4	0,758	0,799	83,6	-1,0	5,0	79,2
61	245,9	119,2	0,792	0,837	83,3	-1,4	3,3	80,0
64	245,3	104,2	0,776	0,819	81,4	-1,2	4,3	77,5

Muestra	ICP Al prom. (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Viruta L*	Viruta a*	Viruta b*	Viruta L* Aj.	Viruta prensada - Turbidez	RHI Viruta prensada
21	9,2	2,4	0	85,3	-2,0	10,0	76,52	7,6	0,993
71	10,6	2,5	21,1	84,2	-1,4	7,6	77,57	12,2	1,013
10	9,6	2,5	3,4	83,0	-2,7	12,9	71,59	10,3	1,035
39	10,8	2,5	12,9	85,5	-1,7	9,1	77,53	9,3	0,984
68	10,6	2,4	30,3	73,7	-2,0	10,9	64,13	22,1	1,114
49	9	8	26,7	86,4	-2,4	11,2	76,43	7,0	0,988
50	10,9	11,4	2	83,8	-3,0	14,0	71,40	6,9	1,017
72	13,4	11,9	55,4	81,6	-2,1	9,5	73,20	12,0	1,034
25	11,4	11,1	1,9	85,6	-3,6	15,7	71,65	5,4	0,98
67	9,5	11,1	62,4	83,4	-2,0	9,8	74,76	13,8	1,006
66	26,3	6	29,8	86,5	-2,1	9,8	77,87	9,1	0,967
19	22,8	18,5	54,2	85,6	-3,2	14,9	72,36	9,1	0,977
26	21,2	17,2	1,8	77,6	-4,0	22,9	57,65	21,4	1,064
1	23,2	19,3	50,2	84,3	-3,6	16,4	69,78	13,2	1,009
2	24,6	19,6	61,6	85,1	-3,4	15,3	71,54	14,4	1,009
3	24,8	19,5	59,5	83,3	-2,7	17,1	68,48	12,6	0,987
27	24,7	18,5	46,3	83,4	-3,4	17,1	68,43	16,4	0,998
28	22	17,7	44,7	85,7	-3,4	15,9	71,67	12,8	0,976
29	22,8	18,3	55,3	81,9	-3,1	15,2	68,45	19,8	1,04
57	23	18,3	43,7	84,8	-3,2	19,0	68,28	15,9	0,964
58	22,8	18,9	51,3	85,2	-3,5	17,0	70,13	17,9	0,987
59	24,5	18,5	54,4	84,3	-3,1	14,8	71,22	15,2	0,967
52	22,1	18,8	116,4	82,9	-2,8	15,4	69,47	18,0	0,977
73	24	18,6	47,6	83,8	-3,4	16,4	69,34	17,2	1,002
69	25	28,4	85,4	83,6	-2,9	16,5	69,22	19,3	0,982
20	36,7	9,2	0	83,9	-3,4	16,6	69,29	11,5	0,992
65	39,8	9,8	115,7	81,8	-1,9	10,9	72,26	16,6	1,028
48	37,6	9,7	2	79,3	-3,3	17,2	64,20	16,4	1,061
47	40,4	9,95	123,4	85,5	-2,1	10,5	76,19	11,4	0,992
76	37,8	9,9	99,4	86,7	-2,1	9,8	78,06	8,9	0,97
12	37,6	30,8	92,2	84,1	-4,1	21,0	65,68	13,4	0,979
51	35,3	44,8	2	80,8	-4,0	23,6	60,35	26,7	1,015
24	37	45	258,2	84,1	-2,6	16,9	69,56	7,3	0,98
56	37,7	45,7	2	79,5	-4,0	26,6	56,58	20,2	1,015
11	35,2	45,3	289,2	83,4	-3,1	19,0	66,96	12,3	0,995
77	36,8	42,85	299,4	84,7	-3,4	17,2	69,55	9,4	0,982
6				77,9	-0,2	13,1	67,39	18,1	1,018
7				79,5	-0,5	10,0	71,31	12,3	1,007
8				77,6	-0,5	11,4	68,24	17,0	1,024
31				75,0	-0,5	13,1	64,34	17,2	1,044
32				80,9	-0,5	11,5	71,42	9,2	0,986
33				77,8	-0,4	11,6	68,38	14,0	1,023
60				81,4	-0,6	11,6	71,86	6,8	0,998
61				78,8	-0,9	9,4	70,93	7,5	1,005
64				79,1	-0,4	10,4	70,60	9,3	1,013

ES 2 601 183 T3

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	DSC Tm 1a (C)	DSC Tm 1b (C)	DSC Tch 2 (C)	DSC Tcc (C)	% de Crist.
21	9,2	2,4	0	200	241	157	148	39,6
71	10,6	2,5	21,1	179	241	156	149	37,1
10	9,6	2,5	3,4	175	239	154	145	34,4
39	10,8	2,5	12,9	192	239	161	148	34,8
68	10,6	2,4	30,3	196	238	158	149	32,7
49	9	8	26,7	193	233	161	150	34,3
50	10,9	11,4	2	194	242	160	147	32,7
72	13,4	11,9	55,4	186	240	157	149	33,9
25	11,4	11,1	1,9	191	239	159	146	39,3
67	9,5	11,1	62,4	200	240	156	147	38,9
66	26,3	6	29,8	185	238	157	155	36,5
19	22,8	18,5	54,2	189	235	158	155	37,4
26	21,2	17,2	1,8		239	158	147	50,4
1	23,2	19,3	50,2		234	156	168	38
2	24,6	19,6	61,6	191	240	158	150	35,2
3	24,8	19,5	59,5		236	156	162	35,1
27	24,7	18,5	46,3		236	155	168	40,4
28	22	17,7	44,7		238	153	170	41,9
29	22,8	18,3	55,3		235	157	158	32,6
57	23	18,3	43,7		239	154	164	30,9
58	22,8	18,9	51,3	235	195	158	156	41,9
59	24,5	18,5	54,4		237	153	169	40,3
52	22,1	18,8	116,4		239	157	149	39
73	24	18,6	47,6	197	236	153	172	36,3
69	25	28,4	85,4		238	150	160	37,1
20	36,7	9,2	0		239	158	151	30,8
65	39,8	9,8	115,7	196	240	157	148	32,6
48	37,6	9,7	2	190	240	160	147	36,4
47	40,4	9,95	123,4	208	241	153	149	39,4
76	37,8	9,9	99,4	191	240	155	151	49,2
12	37,6	30,8	92,2		234	152	168	36,5
51	35,3	44,8	2		238	151	145	38,8
24	37	45	258,2	196	241	153	150	36,9
56	37,7	45,7	2		240	151	145	39,2
11	35,2	45,3	289,2	190	242	151	151	40
77	36,8	42,85	299,4		241	151	153	36,8
6					236	156	170	40,4
7					235	160	164	38,3
8				194	235	158	159	39,6
31					238	155	168	37,3
32					237	161	161	38,2
33					239	159	161	37,3
60				195	236	164	156	39,6
61				177	237	159	150	41,3
64				189	238	158	151	37,2

Muestra	Viruta L*	Viruta a*	Viruta b*	Viruta L* Aj.	Viruta prensada-Turbidez	RHI Viruta prensada
CM-01	84,6	-0,6	2,3	82,5	7,8	1,0
CM-01	84,9	-0,5	2,5	82,7	6,9	1,0
CM-01	85,2	-0,6	2,4	83,0	10,5	1,0
CM-01	85,4	-0,5	2,3	83,4	6,2	1,0
CM-01	84,9	-0,5	2,5	82,7	6,9	1,0
CM-01	85,1	-0,4	2,2	83,2	7,0	1,0

ES 2 601 183 T3

CM-01	85,1	-0,5	2,3	83,1		1,0
-------	------	------	-----	------	--	-----

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	AA Residual (ppm)	AAGEN 295/5 (ppm)	AA Gen 275/10 (ppm)	Turbidez de solución (ntu)
21	9,2	2,4	0	21,0	18,5	15,4	7,2
71	10,6	2,5	21,1	11,8	9,4	7,3	11,3
10	9,6	2,5	3,4	37,7	22,7	22,9	10,4
39	10,8	2,5	12,9	18,1	12,7	10,5	5,8
68	10,6	2,4	30,3	20,2	22,2	19,5	25,3
49	9	8	26,7	17,6	8,7	6,0	2,8
50	10,9	11,4	2	25,6	22,1	16,9	5,7
72	13,4	11,9	55,4	11,0	10,0	6,6	13,4
25	11,4	11,1	1,9	38,0	22,9	20,0	2,4
67	9,5	11,1	62,4	21,8	12,7	9,8	8,8
66	26,3	6	29,8	17,0	9,5	6,0	11,1
19	22,8	18,5	54,2	12,8	8,5	6,1	4,4
26	21,2	17,2	1,8	35,9	25,6	17,5	14,1
1	23,2	19,3	50,2	4,9	9,8	6,7	15,2
2	24,6	19,6	61,6	4,1	8,1	6,1	11,0
3	24,8	19,5	59,5	4,1	9,7	5,7	11,2
27	24,7	18,5	46,3	12,8	9,7	7,2	6,2
28	22	17,7	44,7	15,1	9,3	7,4	4,4
29	22,8	18,3	55,3	16,5	9,0	9,6	9,9
57	23	18,3	43,7	15,4	10,5	8,2	4,2
58	22,8	18,9	51,3	16,6	8,7	5,8	3,9
59	24,5	18,5	54,4	12,8	8,5	7,9	6,5
52	22,1	18,8	116,4	21,4	13,9	10,5	8,0
73	24	18,6	47,6	22,9	10,3	7,3	7,2
69	25	28,4	85,4	21,7	9,4	6,2	4,5
20	36,7	9,2	0	24,0	23,0	18,9	22,0
65	39,8	9,8	115,7	14,5	18,1	12,2	21,3
48	37,6	9,7	2	44,7	27,6	21,0	20,5
47	40,4	9,95	123,4	35,5	21,7	20,6	28,5
76	37,8	9,9	99,4	30,7	17,5	15,8	12,2
12	37,6	30,8	92,2	21,7	10,8	8,4	8,3
51	35,3	44,8	2	26,2	34,2	22,6	39,3
24	37	45	258,2	28,2	15,0	10,8	5,7
56	37,7	45,7	2	65,4	41,0	25,7	38,5
11	35,2	45,3	289,2	55,2	22,2	14,7	7,5
77	36,8	42,85	299,4	41,6	18,6	13,8	6,5
6				22,9	31,7		21,0
7				30,1	33,4	25,0	16,6
8				29,4	33,3	23,6	18,5
31				28,2	28,2	20,8	29,8
32				34,2	34,1	26,9	15,3
33				36,6	34,9	18,2	23,5
60				25,6	31,0	22,5	5,5
61				33,6	33,7	15,9	9,8
64				31,3	34,4	22,2	8,5

Muestra	AA Residual (ppm)	AAGEN 295/5 (ppm)	AA Gen 275/10 (ppm)
CB-12	0,8	17,6	14,7
CB-12	0,7	16,9	14,7
CB-12	0,7	16,0	14,2
CB-12	0,9	18,2	19,3
CB-12	0,8	16,5	14,2

CB-12			14,8
CB-12			14,7
CB-12	0,8	17,3	14,9
CB-12		18,8	16,0

Ejemplo 6:

El oligómero y el procedimiento usados se describen en la introducción a la sección de Ejemplos. Las mezclas de litio/aluminio usadas se describen en el Ejemplo Comparativo 4. La diana de aluminio es de 10 o 18 o 24 ppm. La relación en moles Li:Al diana es 1:1, 3:1 o 5:1.

La diana MR P:M es 0,6. En la Fase 14 de la siguiente disposición, se añade ácido fosfórico al 85 %. Se añade ácido fosfórico al 85 % como una solución 50:50 o 1:1 de ácido fosfórico al 85 % y agua Millipore. La muestra 111 no contenía demasiado fósforo, de haberlo. El límite de detección para el fósforo es de aproximadamente 2 ppm. La muestra 111 sirve como un ejemplo de MR P:M - 0 para una MR Li:Al de 1:1.

La reacción de polimerización se opera bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar la siguiente disposición. La temperatura en las fases 5 a 16 de la disposición es de 280 °C. El tiempo del finalizador usado en la fase 12, 140 minutos, se predice a partir de los tiempos de finalizador en el Ejemplo Comparativo 4.

Fase	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vac (torr)	Agitación (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	280*	30*	300
6	2	280	30	300
7	1	280	30	200*
8	20	280	30	200
9	2	280	4*	200
10	60	280	4	200
11	2	280	0,5*	30*
12	140	280	0,5	30
13	3	280	650*	30
14	2	280	650	30
15	1	280	140*	45*
16	5	280	140	45

* = rampa

El sistema de agitación se calibra automáticamente a un par entre las fases 4 y 5.

20

Tabla 10

Muestra	Relación molar Li:Al	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	MR Li:Al ICP	ICP P (ppm)	P:M MR act.	IhV (dl/g)
111	1	22,2	5,8	1,02	2,9	0,1	0,857
116	1	26,5	6,3	0,92	44,7	0,8	0,845
119	1	23,8	5,7	0,93	43,7	0,8	0,809
112	3	16	13,7	3,33	37,3	0,5	0,873
120	3	17,2	13,9	3,14	47	0,6	0,84
114	3	17,2	13,6	3,07	56,3	0,7	0,822
115	5	11,6	11,8	3,95	51,5	0,8	0,834
118	5	9,6	12	4,86	38,7	0,6	0,835

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li ppm	ICP P (ppm)	L* Nuevo	a* Nuevo	b* Nuevo	L* Al. Nuevo
111	22,2	5,8	2,9	87,6	-2,9	8,3	79,9
116	26,5	6,3	44,7	88,1	-2,5	6,7	81,7
119	23,8	5,7	43,7	88,0	-2,8	7,7	80,7
112	16	13,7	37,3	89,2	-3,1	11,0	79,1
120	17,2	13,9	47	85,0	-3,0	8,9	76,7
114	17,2	13,6	56,3	86,3	-2,8	8,1	78,7
115	11,6	11,8	51,5	86,2	-2,6	9,5	77,6
118	9,6	12	38,7	85,4	-2,8	8,7	77,3
113	9,5	11,5	41,6	88,0	-3,0	9,4	79,3

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li ppm	ICP P (ppm)	Viruta L*	Viruta a*	Viruta b*	Viruta L* Aj.	RHI Viruta prensada
111	22,2	5,8	2,9	86,2	-2,9	11,8	75,7	0,990
116	26,5	6,3	44,7	86,6	-2,0	8,7	78,8	0,987
119	23,8	5,7	43,7	86,4	-1,9	8,3	78,9	0,996
112	16	13,7	37,3	86,7	-3,4	13,8	74,3	0,976
120	17,2	13,9	47	83,7	-3,0	13,7	71,5	1,031
114	17,2	13,6	56,3	84,6	-2,8	12,3	73,6	1,031
115	11,6	11,8	51,5	86,3	-2,6	11,2	76,4	0,997
118	9,6	12	38,7	86,3	-2,6	10,9	76,5	0,988
113	9,5	11,5	41,6	86,8	-2,6	10,7	77,2	0,991
CM-01				85,1	-0,5	2,3	83,1	0,981
CB-12								
CM-O1				85,4	-0,6	1,8	83,7	1,011

Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li ppm	ICP P (ppm)	AAGEN 295/5 (ppm)	AA Gen 275/10 (ppm)	Turbidez de solución 1 (ntu)
111	22,2	5,8	2,9	20,1	18,2	11,6
116	26,5	6,3	44,7	12,4	8,8	9,1
119	23,8	5,7	43,7	11,6	9,2	13,6
112	16	13,7	37,3	10,3	7,4	4,0
120	17,2	13,9	47	9,4	7,6	9,4
114	17,2	13,6	56,3	9,3	7,6	7,0
115	11,6	11,8	51,5	11,1	8,3	3,4
118	9,6	12	38,7	8,5	6,4	3,9
113	9,5	11,5	41,6	8,8	8,4	3,9
CM-01						
CB-12				18,8	16,0	
CM-O1						

5 Las realizaciones preferidas de la invención son:

La realización 1 es una composición de polímero de poliéster que comprende: polímeros de poliéster que comprenden unidades de repetición de arilato de alquileno, y átomos de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm en base al peso del polímero, teniendo dicho polímero una lt.v. de al menos 0,72 dl/g obtenida a través de una polimerización en fase de fusión, y un nivel de acetaldehído residual de partícula de 10 ppm o menos

La realización 2 es la composición de la realización 1, donde dicho polímero tiene unidades de repetición que comprenden tereftalato de etileno, naftalato de etileno, o tereftalato de trimetileno.

15 La realización 3 es la composición de la realización 1, donde dicho polímero tiene unidades de repetición de tereftalato de etileno.

La realización 4 es la composición de la realización 3, donde dicha composición comprende adicionalmente átomos

de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos.

La realización 5 es la composición de la realización 4, donde dicha composición comprende adicionalmente átomos de fósforo.

5

La realización 6 es la composición de la realización 5, donde dicha composición comprende adicionalmente átomos de fósforo añadidos al final de la policondensación en la fase de fusión.

La realización 7 es la composición de la realización 5, donde la composición contiene átomos de litio.

10

La realización 8 es la composición de la realización 5, donde la composición contiene átomos de sodio.

La realización 9 es la composición de la realización 5, donde la composición contiene átomos de potasio.

15 La realización 10 es la composición de la realización 3, donde la composición contiene átomos de aluminio en una cantidad que varía de 3 ppm a 100 ppm en base al peso del polímero de poliéster.

La realización 11 es la composición de la realización 10, donde la composición contiene átomos de aluminio presentes en una cantidad que varía de 5 ppm a 60 ppm en base al peso del polímero de poliéster.

20

La realización 12 es la composición de la realización 3, donde la composición comprende átomos de aluminio y átomos de metales alcalinos que comprenden átomos de litio, átomos de sodio o átomos de potasio, y la cantidad de aluminio está dentro de un intervalo de 3 ppm a 100 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar de dichos átomos de metales alcalinos con respecto a los átomos de aluminio está dentro de un intervalo de

25

0,1 a 75.

La realización 13 es la composición de la realización 3, donde la composición comprende átomos de aluminio y átomos de metales alcalinos que comprenden átomos de litio, átomos de sodio o átomos de potasio, y la cantidad de aluminio está dentro de un intervalo de 5 ppm a 60 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar de dichos átomos de metales alcalinos con respecto a los átomos de aluminio está dentro de un intervalo de 0,25 a

30

10.

La realización 14 es la composición de la realización 3, donde la composición comprende átomos de aluminio y átomos de metales alcalinos que comprenden átomos de litio, átomos de sodio o átomos de potasio, y la cantidad de aluminio está dentro de un intervalo de 5 ppm a 40 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar de dichos átomos de metales alcalinos con respecto a los átomos de aluminio está dentro de un intervalo de 0,5 a 5.

35

La realización 15 es la composición de la realización 11, donde el metal alcalino comprende sodio.

40

La realización 16 es la composición de la realización 11, donde el metal alcalino comprende litio.

La realización 17 es la composición de la realización 1, donde los polímeros de poliéster tienen una It.V. de al menos 0,76 dUg obtenida en el proceso de polimerización en fase de fusión.

45

La realización 18 es la composición de la realización 17, donde los polímeros de poliéster tienen una It.V. de al menos 0,80 dUg obtenida en el proceso de polimerización en fase de fusión.

La realización 19 es la composición de la realización 18, donde los polímeros de poliéster tienen una It.V. de al menos 0,84 dUg obtenida en el proceso de polimerización en fase de fusión.

50

La realización 20 es la composición de la realización 1, donde la composición tiene una tasa de generación de acetaldehído de 18 ppm o menos.

La realización 21 es la composición de la realización 1, donde la composición tiene una tasa de generación de acetaldehído de 13 ppm o menos.

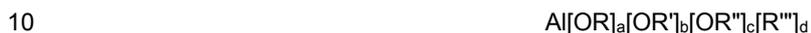
55

La realización 22 es la composición de la realización 1, donde la composición tiene una tasa de generación de acetaldehído de 10 ppm o menos.

La realización 23 es la composición de la realización 1, donde la composición tiene una tasa de generación de acetaldehído de 8 ppm o menos.

La realización 24 es la composición de la realización 1, donde los átomos de aluminio se obtienen a partir de 5 compuestos de aluminio que tienen al menos un sustituyente orgánico.

La realización 25 es la composición de la realización 1, donde los compuestos de aluminio que tienen al menos un sustituyente orgánico se representan por la fórmula:



donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R''' es un grupo aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y a+b+c+d no es mayor de 3.

15 La realización 26 es la composición de la realización 25, donde el compuesto de aluminio comprende sales de ácido carboxílico de aluminio, hidróxidos de aluminio sustituidos, alcoholatos de aluminio, o quelatos de aluminio en el que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcial o completamente sustituido por un agente quelante.

La realización 27 es la composición de la realización 25, donde los compuestos de aluminio comprenden 20 carboxilatos de aluminio, carboxilatos de aluminio básicos o alcóxidos de aluminio, o una combinación de los mismos.

La realización 28 es la composición de la realización 25, donde a+b+c+d es igual a 3.

25 La realización 29 es la composición de la realización 25, donde los compuestos de aluminio comprenden carboxilatos de aluminio, carboxilatos de aluminio básicos o alcóxidos de aluminio, o una combinación de los mismos.

La realización 30 es la composición de la realización 1, donde los átomos de aluminio se obtienen a partir de 30 compuestos de aluminio dispersos o disueltos en un diluyente o un vehículo reactivo con uno o más ingredientes formadores de poliéster o están contenidos en un concentrado de polímero de poliéster.

La realización 31 es la composición de la realización 1, que comprende adicionalmente metales alcalinotérreos metales alcalinos, donde la relación molar de los átomos de metales alcalinos con respecto a los átomos de aluminio 35 es de 0,1 a 75.

La realización 32 es la composición de la realización 31, donde la relación molar está dentro de un intervalo de 0,5 a 10.

40 La realización 33 es la composición de la realización 1, donde el polímero de poliéster se hace sin la adición de cobalto al proceso en fase de fusión para la fabricación de dicho polímero de poliéster.

La realización 34 es la composición de la realización 1, donde la composición contiene menos de 5 ppm de átomos de titanio catalíticamente activos.

45 La realización 35 es la composición de la realización 1, donde la composición contiene menos de 3 ppm de átomos de titanio catalíticamente activos.

La realización 36 es la composición de la realización 1, donde los polímeros de poliéster están hechos sin la adición 50 de átomos de titanio, cobalto, antimonio o germanio en cantidades y formas que son eficaces para catalizar una fusión de poliéster y aumentar su lt.V. desde un punto de partida de 0,2 a 0,4 dUg en 0,1 dUg o más después de 1 hora a 280 °C y 0,8 mm de Hg.

La realización 37 es la composición de la realización 1, donde el polímero de poliéster se hace sin la adición de 55 ningún átomo de metal catalizador distinto de una o más fuentes de átomos de aluminio y una o más fuentes de átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos a un proceso en fase de fusión para hacer los polímeros de poliéster.

La realización 38 es la composición de la realización 37, que comprende adicionalmente los residuos de un

desactivador de catalizador.

La realización 39 es la composición de la realización 1, que comprende adicionalmente los átomos de fósforo.

- 5 La realización 40 es la composición de la realización 39, donde dichos átomos de fósforo se obtienen a partir de desactivadores de catalizador de compuestos de fósforo.

La realización 41 es la composición de la realización 39, donde dichos átomos de fósforo se obtienen a partir de ácido fosfórico, ácido de fósforo, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados de ácido fosfónico, o cada una de sus sales y ésteres y derivados.

La realización 42 es la composición de la realización 41, donde dichos átomos de fósforo se obtienen a partir de una composición de ácido fosfórico o sus derivados de éster.

- 15 La realización 43 es la composición de la realización 42, donde dicha composición de ácido fosfórico comprende ácido fosfórico al 95 %.

La realización 44 es la composición de la realización 31, que comprende adicionalmente átomos de fósforo, donde la relación de moles de fósforo P con respecto a los moles totales acumulativos M de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos varía de 0,1 a 3.

La realización 45 es la composición de la realización 44, donde la relación P:M varía de 0,5 a 1,5.

La realización 46 es la composición de la realización 1, donde dicha composición tiene un grado de cristalinidad de al menos 30 %, una tasa de generación de AA de 20 ppm o menos, un L* de al menos 60, y una It.V. de al menos 0,76 dUg obtenida en una polimerización en fase de fusión.

La realización 47 es la composición de la realización 46, donde dicha composición tiene una tasa de generación de AA de 15 ppm o menos.

La realización 48 es la composición de la realización 1, donde dicha composición tiene un grado de cristalinidad de al menos 40 %, y una tasa de generación de AA de 10 ppm o menos.

La realización 49 es la composición de la realización 1, donde el polímero de poliéster comprende:

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 90 % en mol de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos 90 % en mol de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol,

en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster, y la cantidad de aluminio está dentro de un intervalo de 3 ppm a 100 ppm en base al peso del polímero de poliéster, comprendiendo adicionalmente dicha composición átomos de metales alcalinos y átomos de fósforo (P), y la relación molar de metal alcalino con respecto al aluminio está dentro de un intervalo de 0,1 a 10, y la relación molar de fósforo con respecto a los moles acumulativos de átomos de aluminio y átomos alcalino (P:M) varía de 0,1 a 3.

La realización 50 es la composición de la realización 39, donde el polímero de poliéster comprende

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 95 % en mol de los residuos de ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico, y

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos 95 % en mol de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster, y la cantidad de intervalos de aluminio de 7 ppm a 60 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar del metal alcalino con respecto a los átomos de aluminio está dentro de un intervalo de 0,5 a 5, y la relación molar P:M varía de 0,3 to 2.

La realización 51 es la composición de la realización 50, donde la cantidad de intervalos de aluminio de 10 ppm a 40 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar del metal alcalino con respecto a los átomos de

aluminio está dentro de un intervalo de 0,5 a 5, y la relación molar P:M varía de 0,5 a 1,5.

La realización 52 es una preforma de botella obtenida a partir de la composición de una cualquiera de las realizaciones 1-51.

5

La realización 53 es una composición de poliéster que comprende polímeros de poliéster y:

(i) átomos aluminio

(ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, y

(iii) un residuo de desactivador de catalizador eficaz para desactivar, al menos parcialmente, la actividad catalítica de

10 la combinación de dichos (i) átomos de aluminio y (ii) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos.

La realización 54 es la composición de la realización 53, donde dicho polímero de poliéster comprende unidades de repetición de tereftalato de etileno.

15

La realización 55 es la composición de la realización 54, donde dicho desactivador de catalizador comprende átomos de fósforo.

La realización 56 es la composición de la realización 55, donde los átomos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos o los residuos de compuestos alcalinos comprenden átomos de litio.

20

La realización 57 es la composición de la realización 55, donde la cantidad de aluminio está dentro de un intervalo de 5 ppm a 100 ppm en base al peso del polímero de poliéster.

25 La realización 58 es la composición de la realización 57, donde la lt.v. de la composición de poliéster es de al menos 0,76 dUg obtenida a partir de un proceso de policondensación en fase de fusión.

La realización 59 es la composición de la realización 58, donde el polímero de poliéster comprende:

30 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80 % en mol de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos 80 % en mol de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de

35 residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

La realización 60 es la composición de la realización 59, donde el polímero de poliéster comprende

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 90 % en mol de los residuos de ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico, y

40

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos 90 % en mol de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

45 La realización 61 es la composición de la realización 54, donde la cantidad de fósforo varía de 10 ppm a 300 ppm.

La realización 62 es la composición de la realización 53, donde los polímeros de poliéster tienen una lt.v. de al menos 0,76 dUg obtenida en una polimerización en fase de fusión.

50 La realización 63 es la composición de la realización 53, que tiene una tasa de generación de acetaldehído de menos de 18 ppm o menos.

La realización 64 es la composición de la realización 53, que tiene una tasa de generación de acetaldehído de 13 ppm o menos.

55

La realización 65 es la composición de la realización 53, que tiene una tasa de generación de acetaldehído de 10 ppm o menos.

La realización 66 es la composición de la realización 53, donde los átomos de aluminio se obtienen a partir de

compuestos de aluminio representados por la fórmula:



5 donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R''' es un grupo aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y a+b+c+d no es mayor de 3,

La realización 67 es la composición de la realización 66, donde el compuesto orgánico de aluminio comprende sales de ácido carboxílico de aluminio, hidróxidos de aluminio sustituidos, alcoholatos de aluminio, o quelatos de aluminio
10 en el que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcial o completamente sustituido por un agente quelante.

La realización 68 es la composición de la realización 66, donde los compuestos de aluminio comprenden carboxilatos de aluminio, alcoholato de aluminio o hidróxidos de aluminio sustituidos, o una combinación de los
15 mismos.

La realización 69 es la composición de la realización 53, donde los átomos de aluminio se obtienen a partir de un compuesto de aluminio disuelto, suspendido o dispersado en un diluyente o un vehículo reactivo con uno o más ingredientes formadores de poliéster o están contenidos en un concentrado de polímero de poliéster sólido.
20

La realización 70 es la composición de la realización 53, donde la relación molar del metal alcalinotérreo o el metal alcalino con respecto al aluminio varía de 0,1:1 a 10:1.

La realización 71 es la composición de la realización 70, donde la relación molar del metal alcalinotérreo o el metal
25 alcalino con respecto al aluminio está dentro de un intervalo de 1:1 a 5:1.

La realización 72 es la composición de la realización 53, donde el polímero de poliéster se hace sin la adición de cobalto al proceso en fase de fusión para la fabricación de dicho polímero de poliéster.

30 La realización 73 es la composición de la realización 53, donde la composición contiene menos de 5 ppm de átomos de titanio catalíticos.

La realización 74 es la composición de la realización 53, donde los polímeros de poliéster están hechos sin la adición, después de la esterificación, de átomos de titanio, cobalto, antimonio o germanio eficaces para catalizar una
35 fusión de poliéster y aumentar su lt.V. en 0,1 dUg o más según se mide partiendo de una lt.V. del polímero de poliéster que varía de 0,2 dUg a 0,4 dUg, en 1 hora a 280 °C y 0,8 mmHg.

La realización 75 es la composición de la realización 53, donde el polímero de poliéster se hace sin la adición de ningún compuesto de metal catalizador distinto de uno o más compuestos de aluminio y uno o más de compuestos de metales alcalinotérreos o compuestos de metales alcalinos a un proceso en fase de fusión para hacer los
40 polímeros de poliéster.

La realización 76 es la composición de la realización 53, donde dichos residuos de desactivador comprende los residuos de compuestos de fósforo ácido o sus derivados de éster, o mezclas de los mismos.
45

La realización 77 es la composición de la realización 76, donde dichos compuestos de fósforo ácido comprenden ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido de fósforo, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados de ácido fosfónico, o cada una de sus sales y ésteres y derivados o mezclas de los mismos.

50 La realización 78 es la composición de la realización 77, donde la relación molar de fósforo con respecto al total acumulativo de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos varía de 0,05:1 a 3,0:1.

La realización 79 es la composición de la realización 78, donde la relación molar de fósforo con respecto al total acumulativo de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos varía de 0,5:1 a 2:1.
55

La realización 80 es la composición de la realización 53, que tiene una tasa de generación de AA de 15 o menos, y L* de al menos 60, y que tiene una lt.V. de al menos 0,76 dUg obtenida en una polimerización en fase de fusión.

La realización 81 es una preforma de botella obtenida a partir de la composición de una cualquiera de las

realizaciones 53 a 80.

La realización 82 es la preforma de botella de la realización 81, donde la preforma de botella tiene un contenido de acetaldehído residual de 8 ppm o menos.

5

La realización 83 es la preforma de botella de la realización 82, donde la preforma de botella tiene un contenido de acetaldehído residual de 6 ppm o menos.

10 La realización 84 es un proceso continuo para la fabricación de polímeros de poliéster, que comprende añadir átomos de fósforo a una fusión de poliéster, conteniendo dicha fusión de poliéster a) átomos de aluminio y b) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, donde dichos átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster cuando una o más de las siguientes condiciones se satisfacen o posteriormente y antes de la solidificación de la fusión de poliéster:

- 15 a) la fusión de poliéster alcanza una lt.V de al menos 0,50 dUg o
 b) el vacío aplicado a la fusión de poliéster, si lo hubiera, se libera, al menos parcialmente, o
 c) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, añadir el compuesto de fósforo en un reactor final para hacer el polímero de poliéster o después del reactor final y antes de un cortador para cortar la fusión de poliéster, o
 20 d) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, tras al menos el 85 % del tiempo para la policondensación de la fusión de poliéster; o
 e) la lt.V. de la fusión de poliéster está dentro de +/- 0,15 dl/g de la lt.V. obtenida tras la solidificación; o
 f) en un punto en 20 minutos o menos de solidificación de la fusión de poliéster. La realización 85 es el proceso de la
 25 fabricación de dicho polímero de poliéster.

La realización 86 es el proceso de la realización 84, donde la fusión de poliéster está presente en una zona de procesamiento de fusión para la fabricación de un artículo.

30 La realización 87 es el proceso de la realización 86, donde dicha zona de procesamiento de fusión comprende un cilindro de extrusora.

La realización 88 es el proceso de la realización 87, donde dicha zona de procesamiento de fusión comprende un cilindro de una máquina de moldeo por inyección.

35

La realización 89 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster después de obtener la fusión de poliéster una lt.V. de al menos 0,74 dUg.

40 La realización 90 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster después de llevar la presión en un reactor final a un nivel de 600 mm de Hg o más, y antes de la solidificación del poliéster.

45 La realización 91 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a una ubicación cercana o al final de un reactor final o después del reactor final y antes de un cortador para cortar la fusión de polímero de poliéster en partículas.

La realización 92 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a un reactor final para policondensar la fusión de poliéster a través de una entrada de tubo, dichos átomos de fósforo contenidos en una porción del polímero de poliéster saliendo del reactor final y recirculando de vuelta al reactor final.

50

La realización 93 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster tras al menos el 95 % del tiempo de policondensación.

55 La realización 94 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster cuando la lt.V. de la fusión de poliéster está dentro de 0,05 dUg de la lt.V. del polímero tras la solidificación.

La realización 95 es el proceso de la realización 84, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster en 10 minutos o menos de solidificación de la fusión de poliéster.

La realización 96 es el proceso de la realización 84, donde el proceso comprende un proceso de polimerización continuo en fase de fusión que tiene un rendimiento de al menos 1 ton/día en una operación en estado estable.

La realización 97 es el proceso de la realización 96, donde el rendimiento es de al menos 300 ton/día.

5

La realización 98 es el proceso de la realización 84, donde el tiempo de reacción de la fusión de poliéster de una lt.v. de 0,40 dUg a través de y hasta una lt.v. en el intervalo de al menos 0,68 dUg es de 150 minutos o menos.

La realización 99 es el proceso de la realización 98, donde el tiempo de reacción es de 90 minutos o menos.

10

La realización 100 es el proceso de la realización 84, donde la lt.v. de la fusión de poliéster tras la solidificación está entre 0,82 dUg y 0,92 dUg antes de añadir los átomos de fósforo.

La realización 101 es el proceso de la realización 84, donde se aplica un vacío en un reactor de policondensación final a una presión entre 0,5 y 1,0 torr y a una temperatura entre 270 °C a 285 °C.

15

La realización 102 es el proceso de la realización 84, donde el polímero de poliéster comprende:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80 % en mol de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y

20

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos 80 % en mol de los residuos de etilenglicol, en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

La realización 103 son partículas de polímeros de poliéster finalizadas que tienen una lt.v. media de al menos 0,74 dUg obtenida en una polimerización en fase de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 5 ppm o menos, donde dichas partículas tienen un grado de cristalinidad de al menos 30 % y contienen átomos de aluminio en una cantidad de al menos 10 ppm en base al peso del polímero de poliéster.

La realización 104 son las partículas de la realización 103, contenidas en un recipiente de envío.

30

La realización 105 son las partículas de la realización 103, que contienen una cantidad no cero de átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos, y una cantidad no cero de átomos de fósforo.

La realización 106 son las partículas de la realización 105, donde la tasa de generación de acetaldehído de dichas partículas es menor de 15 ppm.

35

La realización 107 son las partículas de la realización 106, donde las partículas tienen una tasa de generación de acetaldehído de menos de 10 ppm.

40

La realización 108 son las partículas de la realización 105, donde las partículas tienen un brillo L* de al menos 60.

La realización 109 son las partículas de la realización 108, que tienen un brillo L* de al menos 73.

La realización 110 son las partículas de la realización 103, donde las partículas carecen de captadores de acetaldehído orgánico.

45

La realización 111 son las partículas de la realización 103, donde las partículas no están polimerizadas en estado sólido.

50

La realización 112 son las partículas de la realización 103, donde las partículas se suministran a una máquina de moldeo por inyección para convertir las partículas en artículos.

La realización 113 son las partículas de la realización 112, donde las partículas se moldean en preformas de botella.

55

La realización 114 son las partículas de la realización 113, donde las partículas se moldean en preformas a una temperatura en un intervalo de 280 °C a 290 °C con un tiempo de residencia de fusión de 2 minutos o menos, donde las preformas tienen un brillo L* de 65 o más.

La realización 115 es un artículo obtenido suministrando gránulos a una zona de procesamiento de fusión, fundiendo los gránulos para formar una fusión de poliéster, y formar un artículo a partir de la fusión de poliéster, donde dichos gránulos tienen una lt.V. de al menos 0,72 dUg y no se han polimerizado en estado sólido, comprendiendo dichos gránulos polímeros de poliéster, y:

5

- a) átomos de aluminio; y
- b) átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos; y
- c) átomos de fósforo

donde dicho artículo tiene un nivel de acetaldehído de menos de 11 ppm.

10

La realización 116 es el artículo de la realización 115, donde dicho artículo es una preforma de botella.

La realización 117 es el artículo de la realización 116, donde la preforma de botella se hace sin la adición de captadores de acetaldehído orgánico.

15

La realización 118 es el artículo de la realización 116, donde la lt.V. de los gránulos es de al menos 0,76 dUg.

La realización 119 es el artículo de la realización 115, donde el nivel de acetaldehído es 7 ppm o menos.

20 La realización 120 es el artículo de la realización 115, donde los gránulos contienen átomos de fósforo en una cantidad de al menos 20 ppm.

La realización 121 es el artículo de la realización 115, donde el artículo tiene un L* de al menos 70.

25 La realización 122 es el artículo de la realización 115, donde el nivel de acetaldehído es de 4 ppm o menos.

La realización 123 es un proceso continuo para la fabricación de polímeros de poliéster, que comprende añadir átomos de fósforo a una fusión de poliéster, conteniendo dicha fusión de poliéster a) átomos de aluminio y b) átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, donde dichos átomos de fósforo se añaden a un reactor de policondensación final, donde la fusión sale de dicho reactor de policondensación final a través de un conducto, se toma una porción de la fusión del conducto como una corriente retrógrada, los átomos de fósforo se añaden al rebujo para producir una corriente retrógrada que contiene fósforo, y la corriente retrógrada que contiene fósforo se añade a la fusión en el reactor de policondensación final.

30

35 La realización 124 es el proceso de la realización 123, donde la corriente retrógrada que contiene fósforo se distribuye en el reactor final a través de una placa distribuidora.

La realización 125 es el proceso de la realización 124, donde la placa distribuidora tiene una entrada para recibir la corriente retrógrada que contiene fósforo, fluyendo dicha corriente retrógrada a través de una pluralidad de canales en la placa y saliendo a través de los canales de salida en el reactor final.

40

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de poliéster que comprende: polímeros de poliéster que comprenden unidades de repetición de arilato de alquileo, y átomos de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm en base al peso del polímero, teniendo dicho polímero una lt.V. de al menos 0,72 dl/g obtenida a través de una polimerización en fase de fusión, y un nivel de acetaldehído residual de partícula de 10 ppm o menos, donde el método para determinar la I.V. se desvela en la descripción;

donde los polímeros de poliéster comprenden:

- 10 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 90 % en mol de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y
 15 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos 90 % en mol de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol, en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster, y

la cantidad de aluminio está dentro de un intervalo de 3 ppm a 100 ppm en base al peso del polímero de poliéster, comprendiendo adicionalmente dicha composición átomos de metales alcalinos y átomos de fósforo (P), y la relación molar de metal alcalino con respecto al aluminio está dentro de un intervalo de 0,1 a 10, y la relación molar de fósforo con respecto a los moles acumulativos de átomos de aluminio y átomos alcalino (P:M) varía de 0,1 a 3.

2. La composición de la reivindicación 1, donde los polímeros de poliéster comprenden:

- 25 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 95 % en mol de los residuos de ácido tereftálico y derivados de ácido tereftálico, y
 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos 95 % en mol de los residuos de etilenglicol, en base al 100 por ciento en mol de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 por ciento en mol de residuos de componente hidroxilo en el polímero de poliéster, y

30 la cantidad de intervalos de aluminio de 7 ppm a 60 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar del metal alcalino con respecto a los átomos de aluminio está dentro de un intervalo de 0,5 a 5, y la relación molar P:M varía de 0,3 a 2.

35 3. La composición de la reivindicación 2, donde la cantidad de intervalos de aluminio de 10 ppm a 40 ppm en base al peso del polímero de poliéster, y la relación molar del metal alcalino con respecto a los átomos de aluminio está dentro de un intervalo de 0,5 a 5, y la relación molar P:M varía de 0,5 a 1,5.

4. La composición de la reivindicación 1, donde dichos polímeros tienen unidades de repetición que comprenden tereftalato de etileno, naftalato de etileno, o tereftalato de trimetileno.

5. La composición de la reivindicación 1, donde dichos polímeros tienen unidades de repetición de tereftalato de etileno.

45 6. La composición de la reivindicación 5, donde la composición contiene átomos de litio.

7. La composición de la reivindicación 5, donde la composición contiene átomos de sodio.

8. La composición de la reivindicación 5, donde la composición contiene átomos de potasio.

50 9. La composición de la reivindicación 1, donde los átomos de aluminio se obtienen a partir de compuestos de aluminio que tienen al menos un sustituyente orgánico.

10. La composición de la reivindicación 1, donde los compuestos de aluminio que tienen al menos un sustituyente orgánico se representan por la fórmula:



donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R''' es un grupo

aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y $a+b+c+d$ no es mayor de 3.

11. La composición de la reivindicación 10, donde el compuesto de aluminio comprende sales de ácido carboxílico de aluminio, hidróxidos de aluminio sustituidos, alcoholatos de aluminio, o quelatos de aluminio en los que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcial o completamente sustituido por un agente quelante.
12. La composición de la reivindicación 10, donde los compuestos de aluminio comprenden carboxilatos de aluminio, carboxilatos de aluminio básicos o alcóxidos de aluminio, o una combinación de los mismos.
- 10 13. La composición de la reivindicación 10, donde $a+b+c+d$ es igual a 3.
14. La composición de la reivindicación 10, donde los compuestos de aluminio comprenden carboxilatos de aluminio, carboxilatos de aluminio básicos o alcóxidos de aluminio, o una combinación de los mismos.
- 15 15. La composición de la reivindicación 1, donde los átomos de aluminio se obtienen a partir de compuestos de aluminio dispersos o disueltos en un diluyente o un vehículo reactivo con uno o más ingredientes formadores de poliéster o están contenidos en un concentrado de polímero de poliéster.
16. La composición de la reivindicación 1, donde los polímeros de poliéster están hechos sin la adición de cobalto al proceso en fase de fusión para la fabricación de dichos polímeros de poliéster.
- 20 17. La composición de la reivindicación 1, donde los polímeros de poliéster están hechos sin la adición de ningún átomo de metal catalizador distinto de una o más fuentes de átomos de aluminio y una o más fuentes de átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos a un proceso en fase de fusión para hacer los polímeros de poliéster.
- 25 18. La composición de la reivindicación 1, donde dichos átomos de fósforo se obtienen a partir de ácido fosfórico, ácido de fósforo, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados de ácido fosfónico, o cada una de sus sales y ésteres y derivados.
- 30 19. La composición de la reivindicación 18, donde dichos átomos de fósforo se obtienen a partir de una composición de ácido fosfórico o sus derivados de éster.
20. La composición de la reivindicación 19, donde dicha composición de ácido fosfórico comprende ácido fosfórico al 95 %.
- 35 21. Una preforma de botella obtenida a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-20.
- 40 22. Un proceso continuo para la fabricación de polímeros de poliéster como se ha definido en la reivindicación 1, que comprende añadir átomos de fósforo a una fusión de poliéster, conteniendo dicha fusión de poliéster a) átomos de aluminio y b) átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos, donde dichos átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster cuando una o más de las siguientes condiciones se satisfacen o posteriormente y antes de la solidificación de la fusión de poliéster:
- 45 a) la fusión de poliéster alcanza una lt.v de al menos 0,50 dl/g, o
 b) el vacío aplicado a la fusión de poliéster, si lo hubiera, se libera, al menos parcialmente, o
 c) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, añadir el compuesto de fósforo en un reactor final para hacer el polímero de poliéster o después del reactor final y antes de un cortador para cortar la fusión de poliéster, o
 50 d) si la fusión de poliéster está presente en un proceso de polimerización en fase de fusión, tras al menos el 85 % del tiempo para la policondensación de la fusión de poliéster.
23. El proceso de la reivindicación 22, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster después de obtener la fusión de poliéster una lt.v. de al menos 0,74 dl/g.
- 55 24. El proceso de la reivindicación 22, donde los átomos de fósforo se añaden a la fusión de poliéster después de llevar la presión en un reactor final a un nivel de 600 mm de Hg o más, y antes de la solidificación del poliéster.

25. El proceso de la reivindicación 22, donde el proceso comprende un proceso de polimerización continuo en fase de fusión que tiene un rendimiento de al menos 1 ton/día en una operación en estado estable.
- 5 26. El proceso de la reivindicación 22, donde el tiempo de reacción de la fusión de poliéster de una lt.V. de 0,40 dl/g a través de y hasta una lt.V. en el intervalo de al menos 0,68 dl/g es de 150 minutos o menos.
27. El proceso de la reivindicación 22, donde se aplica un vacío en un reactor de policondensación final a una presión entre 0, 5 y 1,0 torr y a una temperatura entre 270 °C a 285 °C.
- 10 28. Un artículo obtenido suministrando gránulos a una zona de procesamiento de fusión, fundiendo los gránulos para formar una fusión de poliéster, y formar un artículo a partir de la fusión de poliéster, donde dichos gránulos tienen una lt.V. de al menos 0,72 dl/g y no se han polimerizado en estado sólido, comprendiendo dichos gránulos polímeros de poliéster como se ha definido en la reivindicación 1.
- 15 29. El artículo de la reivindicación 28, donde dicho artículo es una preforma de botella.
30. El artículo de la reivindicación 29, donde la preforma de botella se hace sin la adición de captadores de acetaldehído orgánico.