

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 987**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/86** (2006.01)

**C08G 63/87** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2005 E 05004945 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 1574540**

54 Título: **Polímero de poliéster en fase fundida de alta VI catalizado con compuestos que contienen antimonio**

30 Prioridad:

**09.03.2004 US 796238**

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

**11.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JERNIGAN, MARY THERESE;  
EKART, MICHAEL PAUL y  
BONNER, RICHARD GILL**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 611 987 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**

Polímero de poliéster en fase fundida de alta VI catalizado con compuestos que contienen antimonio.

5 Esta invención se refiere a la fabricación de polímeros de poliéster, y más particularmente a la fabricación de polímero de polietilentereftalato de alta It.V. y copolímeros catalizados con compuestos de antimonio en la fase fundida que tienen buen color.

En la solicitud de patente europea 1 188 783 A2 y la patente de Estados Unidos 6.559.271, se describe un proceso  
10 para fabricar PET de alta VI en la fase fundida. En esta patente, se describe PET de alta VI catalizado con un compuesto a base de titanio en cuanto a que proporciona un buen compromiso entre la reactividad y la selectividad cuando se elige una baja dosificación de metal de titanio y una baja temperatura de reacción para obtener el aumento óptimo en el peso molecular y reducir la oportunidad de la descomposición térmica. Al proporcionar un polímero más térmicamente estable, se reduce el nivel de acetaldehído ("AA") generado en el polímero. La cantidad  
15 de AA generada por el proceso descrito en el polímero base no se indica, pero después de la adición de una cantidad en exceso de agente de unión de AA, la cantidad contemplada de AA en la fusión polimérica se describe como variable de 1 a 10 ppm directamente después de la policondensación. En reconocimiento de que los aditivos de unión de AA pueden causar un amarillamiento más fuerte o más débil del polímero de poliéster, dicha enseñanza se refiere al controlar el color impartido por los aditivos reductores de AA añadiendo tóners azulados al material  
20 fundido.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las reacciones de policondensación catalizadas con titanio imparten un color amarillo inaceptablemente alto a los polímeros de poliéster de base de alta viscosidad intrínseca hechos en la fase fundida como se indica por su alto valor b\* (en el que el valor B\* es una medición del tono amarillo), un  
25 problema no abordado por la patente de Estados Unidos n.º 6.559.271. La adición de una cantidad suficiente de tóner azulado para superar el color amarillo impartido al material fundido por una reacción catalizada con titanio presenta el problema adicional de tener que utilizar cantidades más altas de tóners azulados, lo que tiene el potencial de reducir el brillo del polímero y aumenta los costes para fabricar la composición polimérica.

30 Con el fin de reducir el nivel de AA en el polímero en fase fundida, el proceso descrito en la patente de Estados Unidos n.º 6.559.271 realiza la fase fundida a una temperatura reducida y con una concentración de catalizador de titanio reducida, es decir, baja temperatura de reacción en el orden de 270 °C y menos de 10 ppm de metal Ti como la concentración de catalizador. Sin embargo, al reducir la temperatura de reacción y la concentración de catalizador, también aumenta el tiempo de reacción requerido para conseguir el mismo peso molecular diana.  
35

Las unidades de color dadas aquí están siempre en las unidades CIELAB a menos que se indique otra cosa.

La solicitud de patente Europea EP 0 921 144 se refiere a un poliéster principalmente compuesto por un ácido dicarboxílico aromático y un componente ácido y un diol alifático como un componente diol fabricado usando una  
40 polimerización en estado sólido.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para fabricar un producto en fase de fusión de poliéster. Además, también será deseable conservar los mismos, o mejores, tiempos de reacción más cortos para una alta viscosidad intrínseca diana en la fusión en comparación con el tiempo de reacción necesario  
45 para obtener la misma viscosidad intrínseca diana en las reacciones catalizadas con titanio.

Estos objetos, y otros objetos, se resuelven, entre otros, por las siguientes realizaciones de presente invención.

La presente invención se refiere a un proceso para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster de  
50 alta viscosidad intrínseca. El polímero base de la fase fundida tiene un color b\* aceptable.

Se ha descubierto un proceso que permite amplia libertad en las concentraciones de catalizador y las temperaturas de reacción de policondensación. Sorprendentemente, se ha descubierto en el proceso de la invención, el tiempo de reacción para obtener una alta viscosidad intrínseca diana es más corto que en el proceso catalizado con titanio a  
55 bajas dosificaciones de catalizador de titanio y bajas temperaturas de reacción, aunque se sabe que los catalizadores a base de titanio son altamente activos.

La presente invención proporciona un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida en una cantidad de al

- menos 100 ppm en base al contenido de metal, policondensar una fusión que contiene dicho catalizador en la fase de fusión, donde la policondensación se realiza en primer lugar en una zona de prepolimerización durante un periodo de 5 min a 4 h a una temperatura de entre 230 °C a 305 °C, donde la viscosidad intrínseca de los monómeros y oligómeros se aumenta generalmente hasta no más de 0,45 dl/g y después en una zona acabado hasta que la
- 5 viscosidad intrínseca de la fusión alcanza al menos 0,75 dl/g, donde dicho producto tiene un valor L\* de al menos 70 medido según la norma ASTM D 6290, respectivamente ASTM D 1746, donde dicha reacción de policondensación se realiza durante menos de 100 minutos en una zona de acabado a un valor de temperatura dentro del intervalo de 250 °C a 310 °C.
- 10 La presente invención también proporciona un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que contiene al menos 100 ppm de antimonio basado en el peso del producto que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio en la fase fundida; policondensar una fusión que contiene dicho catalizador en la fase fundida; y antes de que la viscosidad intrínseca de la fusión alcance 0,45 dl/g, policondensar continuamente la fusión en la zona de policondensación a una temperatura dentro de un intervalo de 265 °C a
- 15 305 °C o dentro de un intervalo de 265 °C y a presión subatmosférica hasta que la viscosidad intrínseca de la fusión alcance al menos 0,75 dl/g; donde el producto en fase fundida del polímero de poliéster tiene un color b\* en el intervalo de -5 a +5 en unidades CIELAB.

En otra realización más, la presente invención se refiere a un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida, policondensar una fusión que contiene dicho catalizador en la fase fundida hasta que la viscosidad intrínseca de la fusión alcance al menos 0,75 dl/g, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:

- a) esterificar o transesterificar un diol con un componente de ácido carboxílico que comprende ácidos dicarboxílicos, derivados de ácido dicarboxílico y mezclas de los mismos para producir una mezcla oligomérica;
- 25 b) policondensar la mezcla oligomérica en una zona de policondensación para producir una fusión de polímero de poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g; y
- c) añadir un catalizador que contiene antimonio a la mezcla oligomérica o la fusión de polímero o ambos antes de que la viscosidad intrínseca de la fusión de polímero de poliéster alcance 0,45 dl/g; y
- 30 d) opcionalmente añadir un estabilizador a la fase fundida;

donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster tiene un color b\* de -5 a +5.

Se prefiere un valor de L\* de al menos 70.

35 En una realización preferida, el producto en fase fundida de polímero de poliéster del proceso en fase fundida comprende

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles 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 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.

45

En otra realización preferida, el producto en fase fundida de polímero de poliéster del proceso en fase fundida comprende:

- 50 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico en el producto.

En una realización preferida adicionalmente, el producto en fase fundida de polímero de poliéster del proceso en fase fundida comprende:

55

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.

- 5 En una realización preferida, la reacción de policondensación en la zona de policondensación se realiza a una temperatura de 280 °C o más.

La presente invención se refiere adicionalmente a un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que comprende policondensar una fusión en presencia de un catalizador que  
10 contiene antimonio a una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g, donde dicho producto tiene un color b\* de -5 a +5, y un L\* de al menos 70.

El producto en fase fundida contiene opcionalmente un tóner azulado y/o un auxiliar de recalentamiento hecho *in situ*, añadido a la fusión, o añadido después de solidificar la fusión, o cualquier combinación de los mismos. El tóner  
15 azulado es preferiblemente un tóner orgánico.

Preferiblemente, el aditivo de recalentamiento, en combinación con antimonio, se reduce al estado de oxidación nula *in situ* en la fusión.

20 Preferiblemente, los catalizadores de policondensación añadidos a la zona de policondensación están libres de compuestos que contienen titanio, preferiblemente además, en un proceso de esterificación directa, la reacción en fase fundida completa procede en ausencia de compuestos que contienen titanio, y mucho más preferiblemente, en una ruta de intercambio de éster, la reacción en fase fundida completa también procede en ausencia de compuestos que contienen titanio.

25 En otra realización preferida más, el único catalizador de policondensación añadido a la fase fundida en un proceso de esterificación directa es uno o más compuestos que contienen antimonio.

También se proporciona un proceso para fabricar un polímero de poliéster polimerizando en fase fundida una fusión  
30 en presencia de un catalizador que contiene antimonio para producir un producto en fase fundida, donde el tiempo de reacción de la fusión entre una viscosidad intrínseca de 0,45 a una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,75 dl/g a 0,90 dl/g es de 100 minutos o menos.

Preferiblemente, la presión aplicada dentro de este intervalo es de aproximadamente 2 mm de Hg o menos.

35 Además, el producto en fase fundida producido por este proceso tiene un b\* dentro de un intervalo de -5 a +5.

En una realización preferida adicional, la presente invención se refiere a un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la  
40 fase fundida, policondensando una fusión que contiene dicho catalizador en la fase fundida hasta que la viscosidad intrínseca de la fusión alcance al menos 0,75 dl/g.

En una realización preferida a la presente, el producto en fase fundida de polímero de poliéster de acuerdo con el proceso en fase fundida comprende:

45 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico en el producto.

50 En otra realización preferida, el producto en fase fundida de polímero de poliéster de acuerdo con el proceso en fase fundida comprende:

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

55 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de etilenglicol,

en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.

Preferiblemente, la reacción de policondensación en la zona de policondensación se realiza en ausencia de catalizadores activos que contengan titanio.

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

También se debe observar que, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales al 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" pretende incluir el procesamiento o fabricación de una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, recipientes o botellas. Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretenden incluir otros ingredientes u otros polímeros respectivamente, además del mencionado.

Por "que comprende" o "que contiene" significa que, al menos el compuesto mencionado, elemento, partícula o etapa del método, etc., debe estar presente en la composición o artículo o método, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas del método, etc., incluso si los otros compuestos, materiales, partículas, etapas del método, etc. tienen la misma función que lo que se menciona, a menos que se excluyan expresamente en las reivindicaciones.

También se entenderá que la mención de una o más etapas del método no evita la presencia de etapas del método adicionales antes o después de las etapas mencionadas combinadas o las etapas del método de intervención entre aquellas etapas expresamente identificadas. Además, la colocación de letras de las etapas del proceso es un medio conveniente para identificar actividades o etapas discretas, y a menos que se especifique de otra manera, las etapas del proceso mencionadas se pueden disponer en cualquier secuencia. La expresión de un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos dentro del intervalo. La expresión de una temperatura a un intervalo de temperatura en un proceso o de una mezcla de reacción, o de una fusión o aplicado a una fusión, o de un polímero aplicado a un polímero, significa en todos los casos que las condiciones de reacción se ajustan a la temperatura especificada o cualquier temperatura, continua o intermitentemente, dentro del intervalo; y que la mezcla de reacción, la fusión o el polímero se someten a la temperatura especificada.

Los valores de viscosidad intrínseca descritos a lo largo de toda esta descripción se exponen en unidades dl/g como se calcula a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60/40 p/p de fenol/tetracloroetano de acuerdo con los cálculos inmediatamente antes del Ejemplo 1 a continuación.

Cualquier compuesto o elemento añadido a la "fase fundida" incluye la adición del compuesto o elemento como una alimentación en cualquier punto en el proceso y hasta la fase en la que la fusión se solidifica, si existe o no una fusión realmente en el punto de adición. Los ejemplos de puntos de adición a una fase fundida incluyen a un reactor de esterificación, dentro de una serie de reactores de esterificación, a una mezcla de reacción oligomérica, antes de la policondensación y después de la conclusión de la esterificación, durante la prepolimerización, o al terminador.

Un "polímero de poliéster base" es un polímero de poliéster obtenido de la reacción en fase fundida y se hace sin la adición de tóners azulados, sin aditivos reductores de AA, y sin estabilizadores. El polímero de poliéster base, sin embargo, se puede hacer con aditivos que reducen un compuesto de catalizador de metal a metal elemental.

Un "producto en fase fundida" es un polímero de poliéster obtenido de una reacción en fase fundida hecho con o sin la adición de tóners azulados y otros tóners, aditivos reductores de AA, o aditivos que aumentan la tasa de recalentamiento. El producto en fase fundida de polímero de poliéster también puede contener estabilizadores. Los aditivos y tóners se pueden añadir puros, en un portador, en un concentrado a la fase fundida. Los productos en fase fundida se pueden aislar en la forma de gránulos o astillas, o se pueden alimentar con un material fundido directamente desde los terminadores de fase fundida a los extrusores y dirigirse en moldes para hacer artículos conformados tales como preformas de botella (por ejemplo, "fusión a molde" o "fusión a preforma"). A menos que se especifique de otra manera, el producto en fase fundida puede adoptar cualquier configuración o forma, incluyendo gránulos amorfos, gránulos cristalizados, gránulos de componentes sólidos, preformas, láminas, botellas y así sucesivamente. El peso molecular de los productos en fase fundida opcionalmente se puede aumentar en el estado sólido antes de extruir y conformar la fusión en un artículo.

El término "fusión" en el contexto de la reacción en fase fundida, es un amplio término general que se refiere a una corriente que experimenta una reacción en cualquier punto de la fase fundida para fabricar un polímero de poliéster, e incluye la corriente en la fase de esterificación aunque la viscosidad de la corriente en esta fase no pueda medirse

típicamente ni sea significativa, y también incluye la corriente en la fase de policondensación que incluye las fases de prepolímero y de acabado, entre cada fase, y hasta el punto en el que la fusión se solidifica, y excluye un polímero de poliéster que experimenta un aumento del peso molecular en el estado sólido.

- 5 Los intervalos de color  $L^*$  y  $b^*$  se describen en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas. El color  $L^*$  y  $b^*$  se miden de muestras molidas a un polvo o hechas de un disco como se explica a continuación. Una muestra se considera que está dentro de un intervalo de color  $L^*$  y  $b^*$  especificado en las reivindicaciones adjuntas si el valor  $L^*$  o  $b^*$  indicado obtenido de una muestra medida por cualquiera de los métodos de prueba está dentro de los intervalos expresados en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, un valor de color de  $b^*$  fuera de un intervalo  $b^*$  especificado como se mide por un método de prueba pero dentro de un intervalo de  $b^*$  especificado como se mide por otro método de prueba, se considera que es un polímero dentro del intervalo especificado debido a que satisface el intervalo de color  $b^*$  especificado por uno de los métodos de prueba.

- 15 El producto en fase fundida de polímero de poliéster de acuerdo con el proceso en fase fundida no está tan limitado, por ejemplo, la composición se puede hacer con o sin tóners azulados, aditivos de recalentamiento, otros catalizadores o cualquier otro aditivo. Cuando se especifica un valor de color, el producto en fase fundida de polímero de poliéster que tiene el valor de color no tiene que exhibir ese valor en todas sus conformaciones o formas a lo largo de su vida de producción desde la fase fundida a su fabricación en una botella. A menos que se indique otra cosa, un producto en fase fundida que tiene un valor de color especificado puede aplicarse a la composición de polímero de poliéster en la forma de una fusión, un producto en fase fundida de polímero de poliéster, que puede someterse a uno cualquier de los métodos de prueba especificados en el presente documento. El impacto de los catalizadores sobre el color  $L^*$  del producto en fase fundida se puede determinar usando los valores  $L^*$  de estándares de color CIELAB. El valor  $L^*$  es una medición del brillo. Este valor se mide de acuerdo con la norma ASTM D 6290 para polvos opacos o translúcidos (modo de reflectancia), y de acuerdo con la norma ASTM D 1746 para discos (modo de transmisión). La teoría y la práctica de la medición de color se analizan en mayor detalle en "Principles of Color Technology", págs. 25-66 de John Wiley & Sons, Nueva York (1981) de Fred W. Billmeyer, Jr. El brillo se mide como  $L^*$  en la escala de color oponente CIE 1976, con un 100 % que representa un objeto blanco perfecto que refleja el 100 % en todas las longitudes de onda, o una muestra sin color que transmite el 100 % en todas las longitudes de onda. Un  $L^*$  de 100 en una muestra sin color en el modo de transmitancia será perfectamente transparente, mientras que una  $L^*$  de 0 en una muestra sin color será opaco.

- 35 Las mediciones de los valores de color  $L^*$  y  $b^*$  se realizan sobre muestras preparadas de acuerdo con cualquiera de los siguientes métodos. El color se mide de un polímero moldeado en discos (3 cm de diámetro con un espesor en un intervalo de 66 a 68 mil). Como alternativa, los valores de color se miden sobre polímeros de poliéster molidos a un polvo que pasa en un tamiz de 3 mm. En el caso de discos, se usa un espectrofotómetro HunterLab UltraScan para medir  $L^*$  y  $b^*$  en tres discos apilados entre sí (en un intervalo de aproximadamente 198 a 204 mil de espesor). Una serie de tres discos claros de espesor de aproximadamente 65-68 mil, de 3 cm de diámetro, se preparan a partir de la muestra de poliéster a analizar. La preparación del disco se hace al extruir cada muestra de poliéster a una temperatura de 278 °C y una velocidad del tornillo de 120 rpm en un barril de microinyector a 283-285 °C. El barril debe purgarse con material antes de intentar moldear cualquiera de los discos. Los discos finales se preparan usando una presión de inyector de 100 psig (689,5 kPa) al pistón de inyección. El molde del disco se mantiene a un intervalo de temperatura de 10-20 °C mediante la circulación de agua fría. Puede usarse un equipo de extrusión alternativo siempre y cuando las muestras se fundan a estas temperaturas y se extruyan en la proporción establecida. El espectrómetro HunterLabUltraScan se opera usando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y una geometría de esfera de integración. La medición de color se hace en el modo de transmisión total (TTRAN), en el cual se mide tanto la luz transmitida directamente a través de la muestra como la luz que se dispersa difusamente. Tres discos son apilados entre sí usando un soporte enfrente de la fuente de luz, teniendo el área de superficie más grande colocada perpendicular a la fuente de luz.

- 50 Para polvos molidos, el espectrofotómetro HunterLab UltraScan XE se opera usando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10° y la geometría de esfera de integración. El espectrofotómetro HunterLab UltraScan XE se pone a cero, se estandariza, se calibra por UV y se verifica en el control. La medición de color se hace en el modo de reflectancia (RSIN). Las muestras de polímero de poliéster que están molidas a un polvo tienen un grado mínimo de cristalinidad del 15 %. El polvo no se debe preparar a partir de un polímero amorfo. En el caso de que no sea posible separar el polímero cristalino del polímero amorfo, se espera que el método del disco sea más adecuado para evaluar los valores de color.

La cristalinidad del polímero se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). El peso de la muestra para esta medición es de  $10 \pm 1$  mg. Las muestras sometidas a análisis preferiblemente se muelen criogénicamente.

Se realiza la primera exploración de calentamiento. La muestra se calienta de aproximadamente 25 °C a 290 °C a una velocidad de 20 °C/minuto, y se determina el valor absoluto del área de las endotermas de fusión (uno o más) menos el área de cualquiera de las exotermas de cristalización. Esta área corresponde al calor puro de fusión y se expresa en Julios. El calor de fusión del PET cristalino al 100 % se toma como de 119 Julios/gramo, por lo que el porcentaje de cristalinidad del gránulo se calcula como el calor neto de la fusión dividida entre 119, y después se multiplica por 100. A menos que se indique otra cosa, el punto de fusión inicial en cada caso también se determina usando la misma exploración DSC.

El porcentaje de cristalinidad se calcula a partir de ambos de:

10

Punto de fusión de pico bajo:  $T_{m1a}$

Punto de fusión de pico alto:  $T_{m1b}$

Ha de apreciarse que, en algunos casos, particularmente a baja cristalinidad, la transposición de cristales puede ocurrir tan rápidamente en el instrumento DSC de modo que no se detecta el punto de fusión menor verdadero. El punto de fusión menor se puede observar entonces aumentando la proporción de pendiente de temperatura del instrumento DSC y usando muestras más pequeñas. Se usa un calorímetro Perkin-Elmer Pyris-1 para la calorimetría de alta velocidad. La masa de la muestra se ajusta para ser inversamente proporcionada a la velocidad de explotación. Se usa aproximadamente una muestra de 1 mg a 500 °C/min y se usan aproximadamente 5 mg a 100 °C/min. Se usaron bandejas de muestras de DSC típicas. La resta del valor inicial se realiza para minimizar la curvatura en el valor inicial.

Como alternativa, el porcentaje de cristalinidad también se calcula a partir de la densidad del tubo de gradiente promedio de dos a tres gránulos. La prueba de densidad del tubo de gradiente se realiza de acuerdo con la norma ASTM D 1505, usando bromuro de litio en agua.

La siguiente descripción se refiere a cualquiera de las varias realizaciones para fabricar productos en fase fundida y los procesos para fabricar los productos en fase fundida de polímero de poliéster. En el proceso para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster, se añade un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida, la fusión que contiene el catalizador de antimonio se policondensa hasta que la viscosidad intrínseca de la fusión alcanza al menos 0,75 dl/g. Los productos en fase fundida del polímero de poliéster en forma de gránulos tienen una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g y contienen los residuos del catalizador de antimonio. Esta viscosidad intrínseca se obtiene sin la necesidad de polimerización en estado sólido.

En algunas realizaciones adicionales, se proporciona un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que contiene al menos 100 ppm, y preferiblemente hasta aproximadamente 500 ppm, o 450 ppm de antimonio en base al peso del producto que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida; policondensar una fusión que contiene dicho catalizador en la fase fundida; y antes de que la viscosidad intrínseca de la fusión alcance 0,45 dl/g, policondensar continuamente la fusión a una temperatura dentro de un intervalo de 265 °C a 305 °C o dentro de un intervalo de 265 °C a 305 °C y a presión subatmosférica, en cada caso hasta que la viscosidad intrínseca de la fusión alcance al menos 0,75 dl/g; para producir dicho producto en fase fundida de polímero de poliéster que tenga un color  $b^*$  en el intervalo de -5 a +5.

También como se ha apreciado anteriormente, se proporciona un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida del polímero de poliéster que comprende:

- a) esterificar o transesterificar un diol y un componente de ácido carboxílico que comprende ácidos dicarboxílicos, derivados de ácido dicarboxílico, y mezclas de los mismos para producir una mezcla oligomérica;
- b) policondensar la mezcla oligomérica para producir una fusión de polímero de poliéster que tenga una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g; y
- c) añadir un compuesto de antimonio a la fase fundida antes de que la viscosidad intrínseca de la fusión de polímero de poliéster alcance 0,45 dl/g; y
- d) opcionalmente, añadir un estabilizador a la fase fundida;

donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster tiene un color  $b^*$  de -5 a +5.

Típicamente, los poliésteres, tal como polietilentereftalato, se hacen haciendo reaccionar un diol, tal como etilenglicol, con un ácido dicarboxílico, como el ácido libre o su éster dimetílico para producir un 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 uno o más derivados de los mismos, se pueden hacer reaccionar durante el proceso.

5 Todos los compuestos que contienen grupo o grupos de ácido carboxílico o un derivado o derivados de los mismos que están en el producto comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % en moles de todos los compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o uno o más derivados de los mismos que están en el producto, suman hasta 100. Los "residuos" del compuesto o compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o uno o más derivados de los mismos que están en el producto, se refieren a la porción de dicho compuesto o compuestos que permanecen en el oligómero y/o la cadena polimérica después de la reacción de  
10 condensación con un o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo. Los residuos del componente de ácido carboxílico se refiere a la porción de dicho componente que permanece en el oligómero y/o cadena polimérica después de que dicho componente se condense con un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo.

Más de un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos, pueden llegar a ser parte  
15 del producto o productos de polímero de poliéster. Todos los compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos, que llegan a ser parte del producto o productos, comprenden el componente hidroxilo. El % en moles de todos los compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos que llegan a ser parte del producto o productos, suman hasta 100. Los "residuos" del compuesto o compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo o derivados de los mismos que llegan a ser parte de dicho producto, se refieren a la porción de dicho compuesto o compuestos que permanecen en dicho producto después de que dicho  
20 compuesto o compuestos se condensen con uno o más compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico o uno o más derivados de los mismos, y además se policondensen con las cadenas de polímero de poliéster de longitud variable. Los residuos del componente hidroxilo se refieren a la porción de dicho componente que permanece en dicho producto.

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

30 En una realización, se proporciona un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que comprende:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 % en moles, o al menos el 90 % en moles, o al menos el 92 % en moles, o al menos el 96 % en moles, de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, y  
35 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 80 % en moles, o al menos el 90 % en moles, o al menos el 92 % en moles, o al menos el 96 % en moles, de los residuos de etilenglicol,

40 en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster. Se prefieren los residuos de ácido tereftálico y sus derivados.

45 La reacción del componente de ácido carboxílico con el componente de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a los porcentajes en mol establecidos puesto que se puede utilizar un exceso grande del componente hidroxilo si se desea, por ejemplo, en el orden de hasta el 200 % en moles con respecto al 100 % en moles del componente de ácido carboxílico utilizado. El polímero de poliéster hecho mediante la reacción, sin embargo, contendrá las cantidades establecidas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de etilenglicol.

50 Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftalen dicarboxílico incluyen dialquiltereftalatos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y dialquilnaftalatos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como dimetiltereftalato y metilnaftalato.

Además de un componente de diácido del ácido tereftálico, los derivados de ácido tereftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, el componente o componentes de ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico o  
55 modificadores, adicionales. Tales compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales incluyen compuestos de ácido mono-carboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número más alto 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 un componente o componentes de ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares, siendo los más preferibles ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico. Se debe entender que el uso de los anhídridos de ácido correspondientes, ésteres y cloruros de ácido de éstos ácidos se incluye en la expresión "ácido carboxílico". También es posible que los compuestos de tricarbóxilo y compuestos con un número más alto de grupos de ácido carboxílico modifiquen el poliéster.
- 10 Además de un componente hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente hidroxilo del presente poliéster puede incluir mono-oles modificadores, dioles, o compuestos con un número más alto de grupos hidroxilo. Los ejemplos de grupos 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 tales 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-dietilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropanodiol-(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-hidroxi-propoxifenil)-propano.
- 20 El proceso particular para fabricar el producto de fase fundida de polímero de poliéster a partir del material fundido no está limitado. Los procesos de fabricación en fase fundida de poliéster típicamente incluyen a) la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido de b) la policondensación en el prepolímero y las fases de acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o a) el intercambio de éster normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la fase de intercambio de éster, seguido de b) la policondensación en las fases de prepolímero y acabado en presencia de un catalizador de policondensación.
- 25 Para ilustrar adicionalmente, en la etapa a), 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, se suministran continuamente a un reactor de esterificación operado a una temperatura de entre aproximadamente 230 °C y 300 °C, y una presión súper atmosférica de entre aproximadamente 1 psig (6,9 kPa) hasta aproximadamente 70 psig (482,7 kPa). El tiempo de residencia de los reactivos típicamente varía de 5 min a cuatro horas. Normalmente, el ácido dicarboxílico se esterifica directamente con uno o más dioles a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 285 °C.
- 35 La reacción de esterificación continúa hasta que se obtiene un grado de esterificación de al menos el 70 %, pero más típicamente hasta que se obtiene un grado de esterificación de al menos el 85 % para hacer la mezcla oligomérica deseada (o de otra manera también conocida como el "monómero"). La reacción para hacer la mezcla oligomérica no está típicamente catalizada en el proceso de esterificación directo y se catalizada en los procesos de intercambio de éster. El catalizador que contiene antimonio opcionalmente se puede añadir en la zona de esterificación junto con las materias primas. Los catalizadores de intercambio de éster típicos que pueden usarse en una reacción de intercambio de éster entre dialquiltereftalato y un diol incluyen alcóxido de titanio y dilaurato de dibutil estaño, compuestos de cinc, compuestos de manganeso, cada uno utilizado individualmente o en combinación entre sí. Es adecuado cualquier otro material catalizador ya conocido por los expertos en la técnica. En una realización mucho más preferida, sin embargo, la reacción de intercambio de éster avanza en ausencia de compuestos de titanio. Los catalizadores basados en titanio presentes durante la reacción de policondensación afectan negativamente al valor b\* haciendo el material fundido más amarillo. Aunque es posible desactivar el catalizador a base de titanio con un estabilizador después de la terminación de la reacción de intercambio de éster y antes del comienzo de la policondensación, en una realización mucho más preferida es deseable eliminar el potencial para la influencia negativa del catalizador a base de titanio sobre el color b\* del material fundido realizando la esterificación directa o las reacciones de intercambio de éster en ausencia de cualquiera de los compuestos que contienen titanio. Los catalizadores de intercambio de éster alternativos adecuados incluyen compuestos de cinc, compuestos de manganeso o mezclas de los mismos.
- 50
- 55 La mezcla oligomérica resultante formada en la zona de esterificación (que incluye la esterificación directa y los procesos de intercambio de éster) incluye el 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 en la zona de esterificación, junto con otras impurezas traza de las materias primas y/o posiblemente formadas por las reacciones secundarias catalizadas, y otros compuestos opcionalmente añadidos, tales como tóners y estabilizadores. Las

cantidades relativas de BHET y las especies oligoméricas variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directo, en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas es significativa y aun presente como las especies mayores, o un proceso de intercambio, en cuyo la cantidad relativa de BHET predomina sobre las especies oligoméricas. El agua se elimina según avanza la reacción de esterificación para inducir el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación típicamente produce el monómero y las especies oligoméricas, si las hubiese, continuamente 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 fabricar PEN, la mezcla de reacción contendrá las especies monoméricas bis 2,6-(2-hidroximetil)naftalato y sus oligómeros correspondientes. En esta fase, la viscosidad intrínseca normalmente no es medible o es menor de 0,1. El grado promedio de polimerización de la mezcla oligomérica fundida es típicamente menor de 15 y frecuentemente menor de 7,0.

Una vez que la mezcla oligomérica se hace al grado deseado de esterificación, esta se transporta desde la zona de esterificación o los reactores a la zona de policondensación en la etapa b). La zona de policondensación típicamente está compuesta por una zona de prepolímero y una zona de acabado, aunque no es necesario tener zonas divididas dentro de una zona de policondensación. Las reacciones de policondensación se inician y se continúan en la fase fundida en una zona de prepolimerización y se terminan en la fase fundida en una zona de acabado, después de lo cual el material fundido se solidifica para formar el producto en fase fundida de polímero de poliéster, generalmente en la forma de astillas, 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 se pueden combinar en un recipiente de reacción usando una o más sub-fases que operan en diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores operados continuamente, uno o más reactores por lotes, o incluso una o más etapas de reacción o sub-fases realizadas en un único recipiente de reactor. Por ejemplo, en algunos diseños de reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de policondensación en términos del tiempo de reacción, mientras que la zona de acabado representa la segunda mitad de policondensación. Otros diseños de reactor pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de acabado a la zona de prepolimerización en una relación de aproximadamente 1.5:1 o superior. Una distinción común entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado en muchos diseños es que la última zona frecuentemente opera a una temperatura más alta y/o presión menor que las condiciones operativas en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y la zona de acabado comprende uno o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y de acabado se secuencian en una serie como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como el polimerizador inferior, los monómeros de bajo peso molecular y oligómeros en la mezcla oligomérica se polimerizan a través de policondensación para formar poliéster de polietilentereftalato (o poliéster PEN) en presencia de un catalizador que contiene antimonio añadido a la fase fundida descrita como la etapa c) en las zonas de esterificación o policondensación, tal como inmediatamente antes de iniciar la policondensación, durante la policondensación, o a la zona de esterificación antes de iniciar la esterificación o el intercambio de éster o durante o tras la terminación de la esterificación o la reacción de intercambio de éster. Si el catalizador de antimonio no se añade en la fase de esterificación del monómero para la fabricación de la mezcla oligomérica, éste se añade en esta fase para catalizar la reacción entre los monómeros y entre los oligómeros de bajo peso molecular y entre sí para acumular el peso molecular y dividir el uno o más dioles como un subproducto. Si el catalizador que contiene antimonio se añade a la zona de esterificación, este típicamente se mezcla con el diol o dioles y se suministra al reactor de esterificación.

Si se desea, el catalizador que contiene antimonio se añade a la fase fundida antes de que la viscosidad intrínseca del material fundido exceda 0,30 dl/g. Al añadir el catalizador que contiene antimonio antes de que la viscosidad intrínseca del material fundido exceda 0.30 dl/g, se evitan los tiempos de reacción extremadamente largos. El catalizador que contiene antimonio se puede añadir a la zona de esterificación o a la zona de policondensación o ambas. Preferiblemente, el catalizador que contiene antimonio se añade antes de que la viscosidad intrínseca del material fundido exceda 0,2 dl/g, o independientemente de la viscosidad intrínseca real, más preferiblemente antes de que entre en la zona de policondensación. El comienzo de la reacción de policondensación generalmente está marcado por una temperatura operativa real más alta que la temperatura operativa en la zona de esterificación, una reducción marcada en la presión en comparación con la zona de esterificación, o ambas. En algunos casos, la zona de policondensación está marcada por temperaturas operativas reales más altas y presiones menores (normalmente subatmosféricas) que la temperatura operativa real y la presión en la zona de esterificación.

Los catalizadores que contienen antimonio adecuados, añadidos a la fase fundida son cualesquiera de los catalizadores que contienen antimonio eficaces para catalizar la reacción de policondensación. Estos incluyen, pero sin limitación, compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) reconocidos en la técnica y en particular, compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) solubles en diol, siendo el antimonio (III) el más comúnmente utilizado. Otros compuestos adecuados incluyen aquellos compuestos de antimonio que reaccionan con, pero no son necesariamente solubles en los dioles anteriores a la reacción, incluyendo ejemplos de tales compuestos óxido de antimonio (III). Los ejemplos específicos de catalizadores de antimonio adecuados incluyen óxido de antimonio (III) y acetato de antimonio (III), glicolatos de antimonio (III), etilenglicóxido de antimonio (III) y mezclas de los mismos, siendo óxido de antimonio (III) el preferido. La cantidad preferida de catalizador de antimonio añadido es la eficaz para proporcionar un nivel de entre aproximadamente al menos 100, o al menos 180, o al menos 200 ppm. La cantidad indicada de antimonios se basa en el contenido de metal, independientemente de su estado de oxidación. Para fines prácticos, se necesita más de aproximadamente 500 ppm de antimonio en peso del poliéster resultante.

La fase de policondensación de prepolímero generalmente emplea una serie de uno o más recipientes y se opera a una temperatura de entre aproximadamente 230 °C y 305 °C durante un período de entre aproximadamente cinco minutos a cuatro horas. Durante esta fase, la viscosidad intrínseca de los monómeros y oligómeros se aumenta generalmente hasta aproximadamente no más de 0,45 dl/g. El subproducto de diol se elimina del material fundido de prepolímero usando generalmente un vacío aplicado que varía de 4 a 200 torr (0,533 a 26,665 kPa) para inducir la policondensación del material fundido. A este respecto, el material fundido de polímero algunas veces se agita para promover el escape del diol del material fundido de polímero. Según el material fundido de polímero se suministra en recipientes sucesivos, el peso molecular y, por lo tanto, la viscosidad intrínseca del material fundido de polímero, aumenta. La presión de cada recipiente se disminuye generalmente para permitir un mayor grado de polimerización en cada recipiente sucesivo o en cada zona sucesiva dentro de un recipiente. Para facilitar la eliminación de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos y otros productos de reacción, los reactores típicamente funcionan en vacío o se purgan con un gas inerte. El gas inerte es cualquier gas que no cause una reacción no deseada o características del producto en las condiciones de reacción. Los gases adecuados incluyen, pero sin limitación, argón, helio y nitrógeno.

Una vez que se obtiene la viscosidad intrínseca deseada en la zona de prepolimerización, generalmente no mayor de 0,45, el prepolímero se suministra de la zona de prepolímero a una zona de acabado donde la segunda fase de policondensación continúa en uno o más recipientes de acabado, generalmente, pero no necesariamente, ascendiendo a temperaturas más altas que las presentes en la zona de prepolimerización, a un valor dentro de un intervalo de 250 °C a 310 °C, más generalmente, de 270 a 300 °C, hasta que la viscosidad intrínseca del material fundido aumenta desde la viscosidad intrínseca del material fundido en la zona de prepolimerización (típicamente 0,30 pero normalmente no más de 0,45) a una viscosidad intrínseca en el intervalo de al menos 0,75 dl/g, a aproximadamente 1,2 dl/g. El recipiente final, generalmente conocido en la industria como el "polimerizador superior", "terminador" o "policondensador", también funciona normalmente a una presión menor que la utilizada en la zona de prepolimerización para expulsar adicionalmente el diol y aumentar el peso molecular del material fundido de polímero. La presión en la zona de acabado puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,2 y 20 torr (de 27 a 2666 Pa), o 0,2 a 10 torr (de 27 a 1333 Pa), o de 0,2 a 2 torr (27 a 266 Pa). Aunque la zona de acabado típicamente implica la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que el tamaño de las moléculas, y por lo tanto la viscosidad difiera, significa que las condiciones de reacción también difieren. Sin embargo, de forma similar al reactor de prepolímero, cada uno de los recipientes de acabado funciona bajo vacío o gas inerte, y cada uno típicamente se agita para facilitar la eliminación del diol y el agua.

Con el proceso de la invención, la reacción de policondensación en fase fundida es capaz de avanzar dentro de un amplio intervalo de temperaturas operativas y concentraciones de catalizador mientras que se mantiene un color b\* aceptable del polímero de poliéster base por debajo de +5. Por lo tanto, el proceso de la invención no está restringido a bajas concentraciones de catalizador y bajas temperaturas de policondensación para mantener un color b\* aceptable.

Se entenderá que el proceso que se ha descrito anteriormente es ilustrativo de un proceso en fase fundida, y que la invención no está limitada a este proceso ilustrativo. Por ejemplo, mientras que se ha hecho referencia a una diversidad de condiciones operativas en ciertos valores de viscosidad intrínseca discretos, se pueden implementar diferentes condiciones de proceso dentro o fuera de los valores de viscosidad intrínseca establecidos, o las condiciones operativas establecidas se pueden aplicar en puntos de viscosidad intrínseca en el material fundido diferentes de cómo se establecen. Además, se pueden ajustar las condiciones del proceso en base al tiempo de reacción en lugar de medir la viscosidad intrínseca del material fundido. Además, el proceso no está limitado al uso de reactores de tanque en serie o paralelo, o al uso de diferentes recipientes para cada zona. Además, no es necesario usar la división de la reacción de policondensación en una zona de prepolímero y una zona de acabado

debido a que la reacción de policondensación puede tener lugar en una continuidad de ligeras variaciones en las condiciones operativas sobre el tiempo en un reactor de policondensación, o en una multitud de reactores en serie, ya sea en un proceso de lotes, en semilotes o continuo.

- 5 Una vez que se obtiene la viscosidad intrínseca deseada con una viscosidad intrínseca mínima de 0,75 dl/g en otras realizaciones, el material fundido de polímero de poliéster en los reactores en fase fundida se descarga como un producto en fase fundida. El producto en fase fundida además puede procesarse para obtener una forma deseada, tal como un gránulo amorfo, o un artículo conformado a través de un proceso de fusión o moldeado. La viscosidad intrínseca del producto en fase fundida es de al menos 0,70 dl/g, o 0,75 dl/g, o 0,78 dl/g, o 0,80 dl/g y hasta 10 aproximadamente 1,2 dl/g, o 1,15 dl/g.

Otra realización preferida se refiere a un proceso para fabricar un producto en fase fundida polimerizando un material fundido en la presencia de un catalizador que contiene antimonio, donde el tiempo de reacción del material fundido de una viscosidad intrínseca de 0,45 dl/g hasta una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,75 dl/g a 15 0,90 dl/g, o hasta la terminación de la reacción de policondensación, es de 100 minutos o menos, u 80 minutos o menos, o 70 minutos o menos.

En otra realización, el tiempo de reacción del material fundido de una viscosidad intrínseca de 0,3 dl/g hasta una viscosidad intrínseca en el intervalo de 0,75 dl/g a 0,90 dl/g, es de 100 minutos o menos, u 80 minutos o menos, 70 20 minutos o menos.

Como alternativa, el tiempo de reacción en la zona de acabado para completar la policondensación es de 100 minutos o menos, u 80 minutos o menos, independientemente de la viscosidad intrínseca de la alimentación de material fundido a la zona de acabado. Preferiblemente, la presión aplicada dentro de éste intervalo es de 25 aproximadamente 2 mm Hg o menos, y aproximadamente 0,05 mm Hg o más. Además, el color b\* del producto en fase fundida producido por este proceso está dentro del intervalo de -5 a +5. El proceso de la invención permite hacer rápidamente un polímero de poliéster de base que tenga un color b\* aceptable.

Si se desea, la estabilidad técnica del polímero de poliéster se puede aumentar y la tendencia del artículo moldeado 30 para formar turbidez se puede disminuir añadiendo un estabilizador adecuado al material fundido descrito como la etapa d). Ninguna formulación requiere la adición de un estabilizador, y ninguna aplicación de uso final requiere un brillo excepcionalmente alto. Los compuestos estabilizadores adecuados, si se usan, contienen uno o más átomos de fósforo.

35 Los compuestos estabilizadores que contienen fósforo se pueden añadir en cualquier punto en el proceso en fase fundida. Por ejemplo, el estabilizador de catalizador se puede añadir en cualquier punto en el proceso en fase fundida, incluyendo como una alimentación a la zona de esterificación, durante la esterificación, a la mezcla oligomérica, al comienzo de la policondensación, y durante o después de la policondensación. El estabilizador se añade deseablemente después de la adición del catalizador que contiene antimonio y antes de la zona de 40 prepolímero, a la zona de prepolímero, o al terminador.

En una reacción de intercambio de éster, el estabilizador de catalizador u otros compuestos eficaces para desactivar los catalizadores de intercambio de éster se pueden añadir adicionalmente a la conclusión de la reacción de 45 intercambio de éster y antes de la policondensación en cantidades molares suficientes para desactivar el catalizador de intercambio de éster sin deteriorar significativamente la actividad catalítica del catalizador que contiene antimonio añadido después de desactivar el catalizador de intercambio de éster. Sin embargo, el catalizador de intercambio de éster no tiene que ser desactivado antes de la adición del catalizador que contiene antimonio si el catalizador de intercambio de éster no deteriora indebidamente el color del producto en fase fundida de polímero de poliéster resultante. Sin embargo, los catalizadores que contienen titanio tienen que ser desactivados antes del inicio de la 50 policondensación, y preferiblemente no se añaden a la zona de intercambio de éster, la zona de esterificación o las zonas de policondensación en absoluto, puesto que se ha descubierto que deterioran indebidamente el color b\*. En el caso de la esterificación directa, y en ausencia de cualquiera de los compuestos que contienen titanio, los estabilizadores, si se añaden, se pueden añadir después de que se obtenga la viscosidad intrínseca deseada.

55 Los ejemplos específicos de estabilizadores incluyen compuestos de fósforo ácidos tal como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados de ácido fosfónico, y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluyendo ésteres de fosfatos ácidos tal como mono- y di-ésteres de fosfato y ésteres de fosfato no ácidos (por ejemplo, tri-ésteres de fosfato) tal como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), triésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctilo,

- fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tri)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, fosfonato de dimetilmetilo, metilenedifosfonato de tetraisopropilo, mezclas de mono-, di-, y tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol y 2-etilhexanol, o mezclas de cada uno de éstos. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritritol, compuestos de fosfato de mono-, di-trihidrógeno, compuestos de fosfito, ciertos compuestos de fósforo inorgánico, tales como fosfato monosódico, fosfato de cinc o calcio, fosfato de poli(etileno)hidrógeno, fosfatos de sililo; compuestos de fósforo usados en combinación con ácidos carboxílicos hidroxilo o amino-sustituídos, tales como salicilato de metilo, ácido maleico, glicina o tartrato de dibutilo; cada uno útil para inactivar los residuos del catalizador de metal.
- 10 La cantidad de fósforo con relación a los átomos de antimonio usados en un proceso no está limitada, pero se toma la consideración para la cantidad de metal de antimonio y otros metales presentes en el material fundido. La relación molar de fósforo antimonio es deseablemente de al menos 0,025:1, o en el intervalo de 0,025:1 a 5,0:1, preferiblemente aproximadamente 0,1:1 a 3,0:1.
- 15 Al material fundido o a los productos en fase fundida también se les puede añadir un compuesto que enlaza o depura acetaldehído. El punto particular de adición dependerá un poco del tipo de compuesto reductor de AA utilizado. El compuesto depurador de AA se puede suministrar en una extrusora usado como parte del procesamiento de material fundido de gránulos en preformas u otros artículos conformados, o el compuesto depurador de AA se puede añadir al material fundido en el proceso de fase fundida. Algunos depuradores tienen un número finito de sitios de reacción. Si se añaden depuradores de AA a la fase fundida, frecuentemente todos los sitios de reactivos se han usado por el tiempo en el que los gránulos del polímero de poliéster se funden para adoptar preformas. Otros depuradores de AA no son estables a las temperaturas y los tiempos implicados en la policondensación. Si el agente de depuración de AA contiene suficientes sitios de reacción y el material y sus productos son térmicamente estables, se pueden añadir al material fundido en el proceso de fase fundida para fabricar el polímero de poliéster, tal como en la sección de acabado donde la viscosidad intrínseca excederá 0,45 dl/g, y más preferiblemente después de la sección de acabado y antes de la formación de gránulos, donde la viscosidad intrínseca excederá 0,70 dl/g.
- 20 La adición de aditivos de depuración de AA es opcional y no cada aplicación requiere la presencia de este aditivo.
- 30 Sin embargo, si se utiliza, el aditivo de depuración de AA generalmente se añade en una cantidad entre aproximadamente el 0,05 y el 5 % en peso, más preferiblemente entre aproximadamente el 0,1 y el 3 % en peso en base al peso del producto de fase fundida de polímero de poliéster. Se debe entender que el aditivo se puede añadir individualmente en un vehículo líquido o como un concentrado sólido en una resina de base polimérica compatible. El aditivo de depuración de AA puede estar presente en un concentrado en una cantidad que varía del 0,5 % en peso al 40 % en peso y se deposita en un material de polímero de poliéster a granel en la máquina de moldeo por inyección o al material fundido en el proceso en fase fundida para fabricar el polímero de poliéster, tal como en la sección de acabado, donde la viscosidad intrínseca excederá 0,45 dl/g y más preferiblemente, después de la sección de acabado, donde la viscosidad intrínseca excederá 0,70 dl/g.
- 35 El aditivo de depuración de AA puede ser cualquier aditivo conocido que reaccione con AA. Los aditivos adecuados incluyen poliamidas, tales como las desveladas en las patentes de Estados Unidos n.º U.S. 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 de febrero de 1996; nylon-6 y otras poliamidas alifáticas, tales como las descritas en la solicitud de patente Japonesa Sho 62-182065 (1987); ácido etilendiaminatetracético (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 la 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). Preferiblemente, el aditivo reductor de AA se selecciona de entre
- 50 poliamidas y poliesteramidas. Las poliamidas adecuadas incluyen homo y copoliamidas, tales como poli(caprolactama), poli(hexametileno-adipamida), poli(m-xilileno-adipamida), etc. También se pueden utilizar poliamidas ramificadas o hiperramificadas.
- Las poliesteramidas adecuadas incluyen las poliesteramidas preparadas de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol, ácido isoftálico y hexametildiamina (preferiblemente con aproximadamente una relación de 50:50 de los diácidos con respecto a la diamina y una relación de 50:50 del glicol con respecto a la di amina); la poliesteramida preparada a partir de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol, ácido atípico y hexametildiamina; las poliesteramidas preparadas a partir de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol y bis(p-amino-ciclohexil)metano. Pueden usarse otros depuradores conocidos, tal como polietilenimina.
- 55

- Los agentes reductores de AA preferidos son polímeros de poliamida seleccionados del grupo que consiste en poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 15.000, poliamidas alifáticas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 7.000 y combinaciones de las mismas. Los polímeros específicos dentro de estos intervalos de peso molecular preferidos incluyen poli(m-xilileno adipamida), poli(hexametileno isoftalamida), poli(hexametileno adipamida-co-isoftalamida), poli(hexametileno adipamida-co-tereftalamida), y poli(hexametileno isoftalamida-co-tereftalamida), poli(hexametileno adipamida) y poli(caprolactama).
- 10 Otros agentes reductores de AA incluyen antranilamidas, tal como 2-aminobenzamida o similares, como se menciona en el documento US 6.274.212, incorporado en el presente documento por referencia. Se puede utilizar cualquier agente reductor de AA convencional.
- Además, pueden añadirse al material fundido ciertos agentes dan color al polímero.
- 15 En una realización preferida, se añade un tóner azulado al material fundido con el fin de reducir el  $b^*$  del producto en fase fundida del polímero de poliéster resultante.
- Dichos agentes azulados incluyen tóners inorgánicos y orgánicos de color azul. Además, los tóners de color rojo también pueden usarse para ajustar el color  $a^*$ . Pueden usarse tóners orgánicos, por ejemplo, tóners orgánicos de color azul y rojo, tales como los tóners descritos en las Pat. de Estados Unidos n.º 5.372.864 y 5.384.377, que se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad. Los tóners orgánicos se pueden suministrar 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 especies monoméricas de poliéster, por ejemplo, etilenglicol.
- 20 Como alternativa, o además de, los agentes azulados inorgánicos también se pueden añadir al material fundido para reducir su matiz amarillo. Los compuestos de cobalto (II) tales como carboxilato de cobalto (II), son uno de los tóners más ampliamente utilizados en la industria para enmascarar el color amarillo de los polímeros. Cuando no se está usando esterificación directa, el carboxilato de cobalto se puede añadir al reactor de intercambio de éster para actuar también como un catalizador de intercambio de éster.
- 30 La cantidad total de los componentes de tóner añadidos depende, por supuesto, de la cantidad de color amarillo inherente en el poliéster base y la eficacia del tóner. Generalmente, se usan una concentración de hasta aproximadamente 15 ppm de componentes de tóner orgánicos combinados y una concentración mínima de aproximadamente 0,5 ppm. La cantidad total de aditivo azulado típicamente varía de 0,5 a 10 ppm.
- Los tóners se pueden añadir a la zona de esterificación o a la zona de policondensación. Preferiblemente, los tóners se añaden a la zona de esterificación o a las fases tempranas de la zona de policondensación, tal como a un reactor de prepólimerización.
- 40 El proceso de la invención tiene la ventaja de producir un producto en fase fundida de polímero de poliéster base que tiene tanto una alta viscosidad intrínseca como una baja clasificación de  $b^*$ . El color  $b^*$  del producto en fase fundida de polímero de poliéster está dentro del intervalo de -5 a +5 unidades CIELAB, preferiblemente entre -5 y 4, o entre -5 y 3. Estos valores se pueden obtener mediante el proceso de la invención con o sin la presencia de tóners azulados añadidos en la fase fundida o añadidos al producto. Cuando el polímero de poliéster base tiene una baja clasificación  $b^*$ , no se requiere un tóner azulado o es necesaria una concentración más pequeña de tóners azulados para inducir el color del producto de fase fundida de polímero de poliéster más cercano a un  $b^*$  neutro de 0. Dependiendo de la naturaleza del tóner azulado y otros ingredientes en la composición de polímero de poliéster, la adición de menos tóner azulado tiene una ventaja adicional de minimizar el impacto sobre el brillo de  $L^*$  del polímero de poliéster. Aunque los tóners son opcionales y se pueden añadir al material fundido si se desea, usando un catalizador que contiene antimonio para catalizar la reacción de policondensación, el polímero de poliéster base tiene la capacidad de permanecer dentro de una clasificación de  $b^*$  de -5 a +5 sin la necesidad de añadir tóners.
- 50 Por consiguiente, en otra realización, el producto en fase fundida de polímero de poliéster de alta viscosidad intrínseca y las composiciones de polímero de poliéster de la invención tienen un color  $b^*$  entre -5 a +5 unidades CIELAB sin la adición de tóners azulados. En una realización alternativa, el producto en fase fundida de polímero de poliéster de alta viscosidad intrínseca, y las composiciones de polímero de poliéster, de la invención no solamente tienen un color  $b^*$  entre -5 a +5 unidades CIELAB, sino también tiene un valor de brillo  $L^*$  de 70 unidades de CIELAB
- 55

o más, o 74 o más, o 76 o más, con o sin la presencia de tóners azulados o residuos de los mismos o aditivos de recalentamiento.

5 Puesto que los agentes colorantes se pueden añadir si se desea, también se proporcionan realizaciones donde el producto de fase fundida de polímero de poliéster tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g, un color b\* entre -5 a +5 unidades CIELAB, un valor de brillo L\* de 70 unidades CIELAB o más, y contiene un tóner azulado o residuo del mismo.

En un aspecto preferido para ambas de estas realizaciones, el tóner azulado es un tóner orgánico.

10

Para procesos realizados completamente en la fase fundida, los productos en fase fundida de polímero de poliéster de alta viscosidad intrínseca catalizados con compuestos de amonio tienden a ser más oscuros que los polímeros de poliéster catalizados con compuestos de titanio de alta viscosidad intrínseca sin la adición de ningún aditivo de recalentamiento, tóners o aditivos reductores de AA. Sin embargo, parte del antimonio en el estado de oxidación

15  $Sb^{+3}$  puede reducirse al estado de oxidación  $Sb^0$  simplemente a temperaturas de reacción y tiempos sin presencia de compuestos reductores añadidos. El metal  $Sb^0$  presente en el polímero tiene la ventaja de actuar también como auxiliar de recalentamiento para aumentar la velocidad a la que las preformas de botella se recalientan antes del moldeo por soplado. Puede añadirse un compuesto reductor a la reacción de policondensación para producir aún más  $Sb^0$  *in situ*. Los ejemplos de compuestos reductores incluyen ácido fosforoso, ácidos alquil o aril fosfónicos, y

20 fosfitos de alquilo o arilo. El antimonio reducido a menudo suministra aumentos de recalentamiento equivalentes con menos reducción en el brillo del polímero, que es el caso para otros aditivos de recalentamiento añadidos, tal como el óxido de hierro negro y negro de carbono.

Los ejemplos de otros aditivos de recalentamiento (un aditivo de recalentamiento se considera un compuesto

25 adicional al material fundido en contraste a la formación de un auxiliar de recalentamiento *in situ*) usados en combinación con antimonio reducido formado *in situ* o como una alternativa al antimonio reducido formado *in situ*, incluyen carbono activado, negro de carbono, metal de antimonio, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro y similares, así como tintes absorbentes cerca del infrarrojo, incluyendo, pero sin limitación, los desvelados en la patente de Estados Unidos 6.197.851 que se incorpora en el presente documento por referencia.

30

El óxido de hierro, que es preferiblemente negro, se usa en forma muy finamente dividida, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200  $\mu m$ , preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0  $\mu m$ , y mucho más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0  $\mu m$ . Las formas adecuadas de óxido de hierro negro incluyen, pero sin limitación, magnetita y maghemita. El óxido de hierro rojo también puede

35 ser utilizado. Tales óxidos se describen, por ejemplo, en las páginas 323-349 de Pigment Handbook, Vol. 1, copyright 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Se prefiere adicionalmente que el proceso en fase fundida para fabricar productos en fase fundida comprende:

40 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico en el producto,

o, como alternativa, que el proceso en fase fundida de polímero de poliéster para fabricar un producto en fase

45 fundida comprende:

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

(b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de etilenglicol,

50

en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.

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

55 se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

## EJEMPLOS

Lo siguiente se aplica a todos los ejemplos y ejemplos comparativos. La mezcla oligomérica de partida empleada en las policondensaciones a lo largo de todos los ejemplos, a menos que se indique de otra manera, se preparó a partir de ácido tereftálico, etilenglicol, aproximadamente 1,5 por ciento en moles de aproximadamente el 35 % de cis/65 % de trans 1,4-ciclohexanodimetanol, y aproximadamente el 1,2-1,3 por ciento en peso de dietilenglicol generado durante la esterificación. La conversión de grupos de ácido fue de aproximadamente el 95 % mediante RMN/titulación de grupos terminales de carboxilo. El  $M_n$  de la mezcla oligomérica fue de aproximadamente 766 g/mol, y el  $M_w$  fue de aproximadamente 1478 g/mol.

Todos los poliésteres de alta VI en los ejemplos se hicieron exclusivamente en la fase fundida, es decir, el peso molecular de los productos en fase fundida de polímero de poliéster, como se indica por su lh.v., no se aumentó en el estado sólido.

En las muestras catalizadas con titanio, se usó el siguiente procedimiento de ensayo. Para la policondensación, el oligómero molido (103 g) se pesa en un matraz de fondo redondo, de una única boca, de medio litro. La solución de catalizador añadida al matraz es tetrabutóxido de titanio en n-butanol. Un agitador de paletas de acero inoxidable 316 L y un cabezal polimérico de vidrio se fijaron al matraz. Después de fijar el cabezal polimérico a un brazo lateral y una manguera de purga, se completan dos purgas de nitrógeno. El reactor 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	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	25*	300
6	10	270	25	300
7	1	270	140*	300
8	2	270	140	300
9	1	270	25*	300
10	10	270	25	300
11	2	270	2*	30*
12	1	270	0,5*	30
13	500#	270	0,5	30

\* = pendiente; # = terminación de torsión  
 cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

Un baño fundido de metal Belmont se eleva para rodear el matraz, y la disposición CAMILE™ se implementa. En esta disposición, una "pendiente" se define como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de la fase especificada. El sistema de agitación se calibra automáticamente entre las fases 4 y 5. Después de finalizar la fase 6, el nivel de vacío se asciende hasta 140 torr (18,67 kPa), y después comienza una etapa de adición de aditivo de 2 minutos (etapa 8). La fase terminadora (13) se termina de acuerdo con la torsión del agitador. El polímero se enfría a temperatura ambiente. Los polímeros se desmenuzan y se muelen para pasar una criba de 3 mm.

Se usa el mismo procedimiento que se ha expuesto anteriormente para hacer muestras de productos en fase fundida catalizados con antimonio. El experimento varía el nivel de antimonio (SB), el nivel de vacío y la temperatura. Los polímeros se hacen como se ha descrito en el ejemplo anterior, excepto que la solución de catalizador añadida al matraz es triacetato de antimonio en etilenglicol.

La temperatura de policondensación designada en la Tabla 1 se usa a lo largo de toda la secuencia, es decir, la temperatura en las fases de prepolímero y la temperatura en la fase terminadora son las mismas. La lh.v. diana es de 0,80 dl/g +/- 0,05 (correspondiente a una viscosidad intrínseca calculada de aproximadamente 0,84 dl/g). Una torsión de agitador objetivo se identifica para cada temperatura terminadora y cada instalación de polimerización. Según se aumenta el peso molecular y la lh.v. correspondiente del material fundido, su viscosidad del material fundido también aumenta, la cual está relacionada con la torsión requerida por el agitador para girar una revolución. Cada realización se termina cuando la torsión diana en el agitador se alcanza tres veces.

Los ejemplos catalizados con titanio comparativos se indican por la letra C después del número de muestra. Los



resultados expuestos en la Tabla 1 ilustran el efecto de los catalizadores a base de antimonio y titanio, respectivamente, sobre los colores b\* y L\*.

Los valores de viscosidad intrínseca indicados son el valor limitativo en dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. La viscosidad intrínseca se define por la siguiente ecuación:

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

- 10 donde  $\eta_{int}$  = viscosidad intrínseca  
 $\eta_r$  = viscosidad relativa =  $t_s/t_0$   
 $\eta_{sp}$  = Viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

La calibración del instrumento implica la prueba duplicada del material de referencia estándar y después aplicar las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de VI "aceptados".

Factor de Calibración = VI Aceptada del Material de Referencia/Promedio de Determinaciones de Replica (VI = viscosidad inherente lh.V. o viscosidad intrínseca lt.V.)

- 20 lh.V. Corregida = lh.V. calculada x Factor de Calibración

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

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

- 25 Todos los resultados de color mostrados en este ejemplo son el color del polímero de poliéster de base, es decir, no se añadieron tóners azules o rojos u otros tóners, y no se añadieron estabilizantes, aditivos de recalentamiento, agentes de unión de acetaldehído o agentes para reducir el compuesto de antimonio al metal de antimonio a la fase fundida. Para cada uno de estos ejemplos usando catalizadores de antimonio, sin embargo, se generó *in situ* parte de metal Sb<sup>0</sup> solamente en virtud de la temperatura y el tiempo de proceso.

- 35 La medición del color L\*, a\* y b\* se obtuvo de acuerdo con los métodos de ensayo y el proceso descrito anteriormente moliendo el polímero en polvo de acuerdo adicionalmente con el método descrito anteriormente. La cristalinidad se impartió a cada polímero tras el enfriamiento de polímero de la fase fundida durante la solidificación. Algunos de los polímeros se analizaron para determinar su grado de cristalinidad. Se cree que cada uno de los polímeros tiene un grado de cristalinidad de aproximadamente o por encima del 25 %. El método analítico usado para determinar el grado de cristalinidad es el método DSC que se ha descrito adicionalmente anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla 1.

40 Tabla 1

Muestra n.º	Nivel de Ti en ppm diana (real)	Nivel de Sb en ppm diana (real)	Temp. (°C)	Vacío (torr)	Torsión diana (kg x cm)	Tiempo hasta lh.V. (min)	lh.V. (dl/g)	L* polvo	b* polvo	% de cristalinidad
1C	5 (5,3)		270	2	6,6	223,2	0,781	81,13	10,58	34,3
2C	5 (4,9)		270	0,2	6,1	123,6	0,795	78,59	8,65	
3		400 (393)	270	0,2	6,6	105,4	0,833	73,27	3,76	
4		250 (242)	285	1,1	5,46	105,1	0,8	75,46	4,43	
5		250 (247)	285	1,1	5,46	84,6	0,812	78,74	3,99	39,3
6		250 (246)	285	1,1	5,46	82,9	0,766	77,40	5,62	
7		250 (246)	285	1,1	6,05	81,5	0,768	75,29	4,90	
8		250 (250)	285	1,1	6,05	75,0	0,773	82,05	6,10	
10		100 (102)	290	2	4,9	146,8	0,793	80,34	8,55	
11C	5 (5)		300	2	4,857	54,8	0,83	81,73	13,04	33,5
12C	5 (5,1)		300	0,2	5,05	30,1	0,805	82,32	10,55	
13		400 (379)	300	2	5,05	46,4	0,812	70,23	3,11	37,2
14		400 (380)	300	0,2	4,857	20,3	0,768	73,81	3,83	
15C	15 (14,9)		270	2	6,1	159,0	0,803	81,40	12,48	

16C	15 (15)		270	0,2	6,6	51,4	0,766	79,49	10,44	
17C	10 (9,7)		285	1,1	5,46	45,4	0,796	81,85	11,18	
18C	10 (10)		285	1,1	6,05	43,4	0,792	78,23	10,81	30,4
19C	15 (15)		300	2	5,05	16,2	0,771	78,61	14,00	
20C	15 (14,8)		300	0,2	4,857	9,5	0,791	82,34	14,15	

El color  $b^*$  de las muestras catalizadas con bajas concentraciones de titanio (es decir, 5 ppm) a una baja temperatura de reacción de 270 °C fue menor que el satisfactorio como se indica por sus altos valores por encima de 8,5. Véanse los ejemplos 1C y 2C. El tiempo de residencia para obtener una viscosidad intrínseca de 5 aproximadamente 0,78 a 0,79 se cortó a la mitad de 223 a 123 minutos disminuyendo la presión (aumentando el vacío) de 2 torr (267 Pa) a 0,2 torr (27 Pa). El tiempo de residencia en las muestras catalizadas con antimonio fue menor que en las muestras 1C y 2C a niveles de vacío equivalentes y viscosidad intrínseca similar usando una cantidad apropiada de catalizador de antimonio, una temperatura de reacción más alta, o una combinación de niveles de catalizador de antimonio apropiados y temperaturas de reacción. Véanse los ejemplos 3-10. No solamente la reacción avanzó más rápido con respecto a la viscosidad intrínseca diana en las muestras catalizadas con antimonio, sino que el color  $b^*$  del polímero base fue mejor en cada muestra catalizada con antimonio en comparación con las muestras 1C y 2C a niveles de vacío equivalentes y viscosidad intrínseca similar. También se puede observar que, en las muestras catalizadas con antimonio, un  $b^*$  de aproximadamente 6 o menor puede mantenerse dentro de una amplia ventana de procesamiento, y también dentro de una gran diversidad de diferentes combinaciones de vacío, concentración de catalizador y temperaturas de reacción.

El intento de reducir el tiempo de residencia de las muestras catalizadas con titanio aumentando la temperatura de reacción, la concentración de catalizador, o disminuyendo de la presión, o una combinación de estos parámetros, fue exitoso como se observa en los ejemplos comparativos 11C-12C y 15C-20C. Sin embargo, el aumento de la concentración de catalizador y/o la temperatura de reacción dio como resultado el amarillamiento adicional del polímero de poliéster base, como se observa en el aumento en los valores  $b^*$  en muchos casos, o en el mejor de los casos, no dio como resultado ninguna mejora en el color  $b^*$  con respecto a un valor de menos de 6. Los resultados muestran que la caída del nivel de titanio a 5 ppm a temperaturas más altas diseñadas para disminuir el tiempo de reacción, da como resultado un polímero de poliéster que tiene un  $b^*$  inaceptablemente alto (véase 11C-12C).

Los resultados en la Tabla 1 indican que los polímeros de poliéster catalizados con antimonio se pueden hacer con un color  $b^*$  menor sobre el polímero de poliéster base en comparación con las muestras catalizadas con titanio a viscosidades inherentes equivalentes. Además, cuando se cumple el uso de condiciones de bajo contenido de titanio y baja temperatura en muestras catalizadas con titanio, el tiempo de residencia para hacer las muestras catalizadas con antimonio fue significativamente más corto debido a que en la reacción catalizada con antimonio, existe una amplia diversidad de concentraciones de catalizador de antimonio y temperaturas de reacción más altas que pueden usarse sin aumentar significativamente el color  $b^*$  más allá de 6.

## Ejemplo 2

En esta serie de ejemplos, se añadieron estabilizadores de fósforo durante la síntesis en fase fundida. El tipo de estabilizador añadido en todos los casos fue un triéster de fosfato oligomérico. La cantidad se varía como se muestra en la Tabla 2. La relación en mol más baja de fósforo:metal (P:M Z) es cero.

No se añaden aditivos de recalentamiento, agentes reductores ni tóners al material fundido en estas muestras. Cada una de las muestras ilustra el efecto de P:M Z, el nivel de catalizador y la temperatura sobre el  $b^*$  y el  $L^*$  de los productos en fase fundida de polímero de poliéster de alta viscosidad intrínseca.

Un experimento diseñado varía el nivel de antimonio (Sb), la temperatura de reacción y/o la relación molar de fósforo/Sb. La carga de oligómero, el equipo y la solución de catalizador de antimonio son los mismos que se describen en el Ejemplo 1. El nivel de vacío en la zona de reacción terminadora se fija a 0,8 torr (107 Pa) en todos los experimentos usando compuestos de Sb como el catalizador. La solución de fósforo se añade en la etapa 5, antes de iniciar la policondensación en la fase 7 y después de completar las reacciones de esterificación. El vacío se aplica en fases sucesivas como se indica en la siguiente disposición.

Fase	Tiempo (min)	Temp. °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	2	270	140	300
6	10	270	51*	300
7	5	270	51	300
8	1	270	4,5*	300
9	20	270	4,5	300
10	2	270	0,8*	30*
13	500#	270	0,8	30

\* = pendiente;

# = terminación de torsión

cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

5

Las muestras catalizadas con titanio se preparan usando el mismo procedimiento que en las muestras catalizadas con Sb, variando los niveles de titanio, las temperaturas de reacción y las relaciones molares de los niveles de fósforo con respecto a titanio. La carga oligomérica, el equipo y la solución de catalizador de antimonio son los mismos como se describen en el Ejemplo 1. El vacío en la zona de reacción terminadora se fija a 0,2 torr (27 Pa). El uso del vacío más bajo posible produce el tiempo más rápido para la VI, que permite observar mejor el efecto de la relación en mol más alta de P:Ti lo que será posible de otra manera. La solución de fósforo en las muestras catalizadas con titanio en este ejemplo se añade en la fase 8 entre la primera y la segunda zona de prepolimerización durante la policondensación. El vacío se aplica en fases sucesivas como se establece en la siguiente disposición.

15

Fase	Tiempo (min)	Temp. °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	25*	300
6	10	270	25	300
7	1	270	140*	300
8	2	270	140	300
9	1	270	25*	300
10	10	270	25	300
11	2	270	0,2*	30*
12	1	270	0,2	30
13	500#	270	0,2	30

\* = pendiente; # = terminación de torsión

cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

Las muestras de producto en fase fundida de polímero de poliéster se ensayan para determinar L\* y b\* en cualquiera de las diferentes temperaturas de reacción, niveles de catalizador y/o niveles de vacío. La lh.V. diana para cada experimento es de 0,8 dl/g. En el caso de Ti, las lh.V. medidas están dentro de  $\pm 0,05$  dl/g del objetivo, excepto para una a 285 °C y dos a 300 °C (X28951-168, 169, 187). En el caso de Sb, las lh.V. medidas están dentro de  $\pm 0,05$  dl/g del objetivo, excepto para una a 270 °C. La Tabla 2 expone las temperaturas de reacción, niveles de catalizador, niveles de vacío, niveles de fósforo y los colores L\* y b\*.

25

Tabla 2

Muestra n.º	Temp. (°C)	Relación P/M	Ti (ppm)	Sb (ppm)	P (ppm)	Tiempo hasta VI (min)	Ih.V. (dl/g)	L* polvo	b* polvo	% de cristalinidad
21C	270	0	10,0		1,90	59,55	0,749	82,80	9,70	37,8
22	270	0		133	3	182,88	0,762	80,46	8,12	
24C	270	0	20,0		1,25	49,50	0,751	81,45	10,66	
25C	270	0,8	18,6		7,90	95,07	0,784	82,10	8,42	
26	270	0,5		264	35	92,40	0,754	82,01	5,52	40,8
27C	270	1,6	9,5		9,00	302,82	0,769	82,76	8,64	38,7
28C	270	1,6	19,0		18,00	268,50	0,750	79,81	8,22	
29	270	1		130	29	158,84	0,761	84,79	6,81	
30	270	1		378	102	120,73	0,765	79,09	4,29	
31C	285	0	15,0		1,45	22,08	0,785	79,37	10,71	
32	285	0		267	3	47,65	0,778	76,16	5,23	48,6
33C	285	0,8	10,0		5,50	41,17	0,782	79,98	8,82	38,8
34C	285	0,8	10,0		5,50	43,50	0,808	81,88	10,07	38,7
35C	285	0,8	15,1		7,35	39,10	0,780	82,76	10,83	
36C	285	0,8	14,8		7,60	33,38	0,753	83,68	10,84	
37C	285	0,8	14,7		7,20	38,45	0,788	81,33	9,93	
38C	285	0,8	14,6		7,15	41,90	0,786	82,15	9,39	
39C	285	0,8	14,7		7,20	30,57	0,760	81,54	9,03	
40C	285	0,8	14,7		7,55	35,62	0,779	81,36	9,20	
41C	285	0,8	20,0		9,50	29,95	0,731	80,43	9,73	
42	285	0,5		133	17	102,30	0,785	80,73	6,02	
43	285	0,5		128	22	87,24	0,78	83,78	7,72	
44	285	0,5		259	33	44,25	0,773	78,74	3,41	
45	285	0,5		263	32	48,98	0,769	77,74	3,77	
46	285	0,5		267	31	42,77	0,759	79,00	4,63	42,8
47	285	0,5		260	32	49,75	0,771	79,73	4,37	
48	285	0,5		264	34	52,22	0,782	76,33	2,99	40,3
49	285	0,5		262	34	40,97	0,746	81,79	5,23	
50	285	0,5		380	50	42,00	0,806	74,13	3,81	
51	285	1		261	63	49,35	0,787	76,2	3,25	26,3
52C	300	0	10,0		1,40	13,95	0,800	82,25	11,82	34,9
53C	300	0	20,0		1,60	13,72	0,844	80,23	13,92	
54	300	0		135	2	44,93	0,755	81,97	9,60	
55	300	0		388	3	10,62	0,771	77,41	3,16	
56C	300	0,8	14,9		7,50	13,00	0,732	80,19	11,60	
57	300	0,5		262	33	16,78	0,805	77,70	3,43	39,3
58	300	1		131	31	36,73	0,788	83,32	6,09	
59	300	1		371	90	9,65	0,754	73,62	2,78	
60C	300	1,6	20,0		19,00	23,08	0,737	83,68	11,49	
61C	300	1,6	10,0		8,00	32,95	0,778	83,07	11,59	
62C	300	1,6	10,0		9,00	33,35	0,781	83,69	10,91	36,4
63C	285	1,6	15,0		15,50	90,50	0,853	80,69	10,11	

**Ejemplo 3**

- 5 Este ejemplo evalúa el nivel de colorante que se necesita añadir a una composición de polímero de poliéster completamente formulada catalizada con titanio y con amonio para obtener niveles de color b\* similares; el efecto sobre el color L\* mediante la adición de los tóners colorantes, y el tiempo de reacción para alcanzar niveles de viscosidad intrínseca similares.
- 10 En este ejemplo, se añaden estabilizadores térmicos de fósforo a los polímeros de poliéster catalizados con bajos niveles de titanio (5 ppm) a temperaturas relativamente bajas (270 °C). Al terminar una realización del polímero a una torsión equivalente a aproximadamente 0,80 lh.V., el tiempo de reacción fue de aproximadamente 155 min. La

relación molar de P/Ti fue de al menos uno. Después de los 155 minutos de tiempo de polimerización, el vacío se rompió, se añadió el compuesto de fósforo y el vacío se reanudó para potenciar la mezcla.

- En este ejemplo, el compuesto de fósforo es ácido fosfórico o un triéster de fosfato oligomérico. Para evitar una pérdida potencial en la viscosidad intrínseca, se usó una forma concentrada del compuesto de fósforo. Al usar una forma concentrada del compuesto de fósforo, se reduce la cantidad de solvente presente que podría hidrolizar o glicolizar al polímero. Se añadió ácido fosfórico como una solución al 85 % en peso en agua. La cantidad más pequeña de ácido fosfórico que puede añadirse de forma reproducible en volumen por medio de una jeringa al polímero es de 0,02 ml, que corresponde a una diana de aproximadamente 80 ppm de P en el polímero. Se añadieron tri-ésteres de fosfato oligoméricos directamente como una solución de fósforo al 9 % peso/peso. La cantidad más pequeña de los triésteres de fosfato oligoméricos que podría añadirse de forma reproducible en volumen por medio de una jeringa al polímero era de 0,02 ml, que corresponde a una diana de aproximadamente 20 ppm de P en el polímero.
- 15 La siguiente disposición expone las condiciones de procesamiento para fabricar los polímeros catalizados con titanio usando aproximadamente 5 ppm de Ti y usando los materiales de partida de la mezcla oligomérica y las cantidades descritas como en el Ejemplo 1, excepto que la mezcla oligomérica contenía aproximadamente 1,5 DEG, y el grado de conversión, con alguna varianza entre los lotes, varió de aproximadamente el 90 % al 95 %. Los compuestos de fósforo se añadieron en la fase 12. Se hicieron dos realizaciones de polímero por la siguiente disposición, una para la adición de ácido fosfórico, y otra para la adición de triésteres de fosfato oligoméricos.

Fase	Tiempo (min)	Temp. °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150
3	2	270	140	300
4	1	270	140	300
5	10	270	51	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8	30
10	155	270	0,8	30
11	3	270	650	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5	45
14	5	270	0,5	45

\* = pendiente; # = terminación de torsión

cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

- 25 Las condiciones típicas para las polimerizaciones catalizadas por compuestos de antimonio son a aproximadamente 285 °C y aproximadamente 250 ppm de Sb en el polímero. Cuando se terminó una realización de polímero a una torsión equivalente a aproximadamente 0,80 lh.V., el tiempo de reacción fue de aproximadamente 58 minutos. La siguiente disposición se usó para realizaciones catalizadas por aproximadamente 250 ppm de Sb usando la misma mezcla oligomérica que en el Ejemplo 1; excepto que la mezcla oligomérica contenía aproximadamente 1,5 DEG, y el grado de conversión, con alguna varianza por lotes, varía de aproximadamente el 90 % al 95 %. El compuesto o compuestos de fósforo se añadieron en la fase 12. Se realizaron dos realizaciones de polímero por la siguiente disposición, una para la adición de ácido fosfórico y otra para la adición de tri-ésteres de fosfato oligoméricos.

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	1	285	4,5	300

8	20	285	4,5	300
9	2	285	0,8	30
10	58	285	0,8	30
11	3	285	650	30
12	2	285	650	30
13	1	285	0,5	45
14	5	285	0,5	45

\* = pendiente; # = terminación de torsión  
cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

La Tabla 3 expone los resultados analíticos que comparan los polímeros catalizados con titanio y los polímeros catalizados con antimonio estabilizados con ácido fosfórico. Se añadieron tóners orgánicos de color azul y rojo para dirigirse a un objetivo de color b\* del disco de aproximadamente 2 unidades CIELAB. Se añadió una pequeña cantidad (0,0005 g) de óxido de hierro negro de Ferro, para aumentar la velocidad de recalentamiento del polímero catalizado con Ti para corresponder con la velocidad de recalentamiento del polímero catalizado con Sb.

10

Tabla 3

Catalizador	Tóner rojo (ppm)	Tóner azul (ppm)	P ppm	lt.V. dl/g	L* de 3 discos	a* de 3 discos	b* de 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	Color L* en polvo	Color a* en polvo	Color b* en polvo	% de cristalinidad
Ti	7,6	15,2	81	0,809	75,47	-0,99	1,80	0,99	74,86	-1,35	-2,84	38,1
Sb	6,29	12,58	87	0,848	73,81	0,59	2,97	0,987	74,3	-0,41	-2,9	34,7

La Tabla 4 expone los resultados analíticos que comparan los polímeros catalizados con titanio y los polímeros catalizados con antimonio estabilizados con un tri-éster de fosfato oligomérico. Se añadieron tóners orgánicos de color azul y rojo para dirigirse a un objetivo de color b\* del disco de aproximadamente 2 unidades de CIELAB. Las velocidades de recalentamiento del polímero catalizado con Ti correspondieron con las del polímero catalizado con Sb dentro del error de ensayo; por lo tanto no se añadió óxido de hierro negro.

15

Tabla 4

Catalizador	Tóner rojo (ppm)	Tóner azul (ppm)	P ppm	lt.V. dl/g	L* de 3 discos	a* de 3 discos	b* de 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	L* en polvo	a* en polvo	b* en polvo	% de cristalinidad
Ti	8,69	17,39	15	0,855	75,68	0,03	0,92	0,97	73,69	-0,69	-4	39,3
Sb	6,69	13,38	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

20 Cuando el color b\* del disco (+/- 2) y el recalentamiento se hacen similares con tóners y aditivos de recalentamiento (cuando es necesario), se añade menos tóner al polímero catalizado con Sb para proporcionar un color b\* similar. Sin embargo, el polímero catalizado con 250 ppm de Sb a 285 °C tiene la ventaja distinta de tener un tiempo de reacción mucho más corto que el polímero catalizado por el escenario de 5 ppm de Ti a 270 °C para conseguir la misma viscosidad intrínseca, mientras que se mantiene al menos un brillo y amarillamiento comparables.

25

#### Ejemplo 4

En el Ejemplo 3, el tiempo de residencia del terminador de la opción de bajo Ti/baja temperatura fue aproximadamente 2,7 veces más largo que el de la opción con 250 ppm de Sb y 285 °C. Para comparar el color entre los dos sistemas de catalizador cuando los tiempos de residencia del terminador son más similares, el nivel de titanio en este ejemplo se aumenta a 10 ppm y la temperatura se mantiene a 270 °C. Se usa la siguiente disposición para estas realizaciones.

30

Fase	Tiempo (min)	Temp. °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150
3	2	270	140	300
4	1	270	140	300
5	10	270	51	300
6	5	270	51	300

7	1	270	4,5	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8	30
10	66	270	0,8	30
11	3	270	650	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5	45
14	5	270	0,5	45

\* = pendiente; # = terminación de torsión  
cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

Bajo estas condiciones, el tiempo del terminador para las realizaciones catalizadas con Ti fue de aproximadamente 5 66 min. La cantidad más pequeña de los triésteres de fosfato oligoméricos que se añadió de forma reproducible en volumen por medio de una jeringa al polímero es de 0,02 ml, que corresponde a un objetivo de aproximadamente 20 ppm de P en el polímero.

En la siguiente tabla 5, la realización de Sb es la misma que la mostrada anteriormente en el Ejemplo 3, usando el 10 triéster de fosfato oligomérico como la fuente de fósforo (Tabla 4). La velocidad de recalentamiento del polímero catalizado con Ti correspondió con la del polímero catalizado con Sb dentro del error de ensayo; por lo tanto, no se añadió óxido de hierro negro. Se añadieron tóners de color rojo y azul a niveles suficientes para dirigirse a los colores b\* similares. La Tabla 5 expone los resultados analizados para el color a\*, b\* y L\*.

15 Tabla 5

Catalizador	Tóner azul (ppm)	P ppm	lt.V. dl/g	L* de 3 discos	a* de 3 discos	b* de 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	L* en polvo	a* en polvo	b* en polvo	% de cristalinidad
Ti	18,13	12	0,816	73,80	0,06	1,84	0,993	74,76	-0,58	-4,8	37,2
Sb	13,38	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

Los resultados indican que han de añadirse menos tóners en un polímero catalizado con Sb para proporcionar un color b\* similar a un polímero catalizado con titanio cuando éste último se hace en tiempos de reacción similares. El brillo L\* del polímero catalizado con Sb fue mayor que el brillo L\* del polímero catalizado con titanio.

## 20 Ejemplo 5

Para comparar adicionalmente el color de los dos sistemas de catalizador cuando el tiempo de residencia del terminador es más similar, en este caso el nivel de titanio se mantuvo a 5 ppm mientras que la temperatura de 25 reacción se aumentó a 289 °C. Se usó la siguiente disposición.

Fase	Tiempo (min)	Temperatura °C	Vacío (torr)	Velocidad de agitación (rpm)
1	0,1	289	730	0
2	10	289	730	150*
3	2	289	140	300*
4	1	289	140	300
5	10	289	51*	300
6	5	289	51	300
7	1	289	4,5*	300
8	20	289	4,5	300
9	2	289	0,8*	30*
10	48	289	0,8	30
11	3	289	650*	30
12	2	289	650	30
13	1	289	0,5*	45*
14	5	289	0,5	45

\* = pendiente; # = terminación de torsión  
cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos de 270 a 300 (para 285 °C, cambiar todos de 270 a 285).

Bajo estas condiciones, el tiempo del terminador para la realización catalizada con Ti fue de aproximadamente 48 minutos. La cantidad más pequeña de los triésteres de fosfato oligoméricos que se añadió de forma reproducible en volumen por medio de una jeringa al polímero es de 0,02 ml, que corresponde a un objetivo de aproximadamente 20 ppm de P en el polímero.

5

En la siguiente tabla, la realización de Sb es la misma como la mostrada anteriormente en el Ejemplo 3, Tabla 4. La velocidad de recalentamiento del polímero catalizado con Ti correspondió a la del polímero catalizado con Sb dentro del error de ensayo; por lo tanto, no se añadió óxido de hierro negro. Se añadieron tóneres de color rojo y azul a niveles suficientes para dirigirse a los colores b\* similares. Debido a las dificultades encontradas al intentar dirigirse al b\* similar, la variabilidad del ensayo, o una realización donde se añadió una cantidad de fósforo, se indican los resultados de cada realización de titanio. La Tabla 6 expone los resultados analizados para el color b\* y L\*.

10

Tabla 6

Catalizador	Tóner rojo ppm	Tóner azul ppm	P ppm	lt.V. dl/g	L* de 3 discos	a* de 3 discos	b* de 3 discos	RHI (Ref. 9921W)	L* en polvo	a* en polvo	b* en polvo	% de cristalinidad
Ti	7,69	15,39	13	0,898	73,80	-0,24	4,19	0,997	73,3	-0,87	-2,41	34,1
Ti	7,69	15,39	13	0,899	74,64	-1,18	2,36	0,993	73,69	-1,37	-3	34,7
Ti	7,69	15,39	25	0,866	75,01	-2,14	1,02	0,996	74,29	-1,91	-2,96	34,1
Sb	6,69	13,38	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

15 Los resultados indican que se añade menos tóner a un polímero catalizado con antimonio para proporcionar un color b\* similar a un polímero catalizado con titanio que reacciona con tiempos de reacción rápidos comparables. El L\* del polímero catalizado con Sb fue también más brillante que el L\* del polímero catalizado con Ti.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida en una cantidad de al menos 100 ppm en base al contenido de metal, policondensar un material fundido que comprende dicho catalizador en la fase fundida, donde la policondensación se realiza en primer lugar en una zona de prepolimerización durante un periodo de 5 min a 4 h a una temperatura de entre 230 °C a 305 °C, donde la viscosidad intrínseca de los monómeros y los oligómeros se aumenta generalmente hasta no más de 0,45 dl/g, y después en una zona de acabado hasta que la viscosidad intrínseca del material fundido alcanza al menos 0,75 dl/g, donde dicho producto tiene un valor L\* de al menos 70 medido de acuerdo con la Norma ASTM D 6290, respectivamente la norma ASTM D 1746, donde dicha reacción de policondensación se realiza durante menos de 100 minutos en una zona de acabado a un valor de temperatura dentro del intervalo de 250 °C a 310 °C.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:
- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico en el producto.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:
- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de etilenglicol,
- en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la reacción de policondensación en la zona de policondensación se realiza en ausencia de catalizadores activos que contienen titanio.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el proceso en fase fundida se realiza en ausencia de compuestos de catalizador añadidos que contienen titanio.
6. El proceso de la reivindicación 5, donde el producto en fase fundida contiene de 180 ppm a 500 ppm de antimonio.
7. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha reacción de policondensación se realiza durante 80 minutos o menos en una zona de acabado.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende añadir un compuesto que contiene fósforo.
9. El proceso de la reivindicación 8, donde el compuesto que contiene fósforo se añade a una relación molar de P:Sb de al menos 0,025:1.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende añadir tóners azulados a la fase fundida.
11. El proceso de la reivindicación 1, donde el valor L\* del producto en fase fundida es de al menos 74, y el color de b\* está entre -5 y +4.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde dicha reacción de policondensación en la zona de policondensación se realiza a una temperatura de 280 °C o más.
13. El proceso de la reivindicación 12, donde el producto tiene un valor L\* de al menos 76 y el color de b\* está entre -5 y +4.

14. Un proceso en fase fundida de acuerdo con la reivindicación 1 para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster que contiene al menos 100 ppm de antimonio en base al peso del producto que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida; policondensar un material fundido que  
5 contiene dicho catalizador en una zona de policondensación; y antes de que la viscosidad intrínseca del material fundido alcance 0,45 dl/g, policondensar continuamente el material fundido en la zona de policondensación a una temperatura dentro de un intervalo de 265 °C a 305 °C hasta que la viscosidad intrínseca del material fundido alcance al menos 0,75 dl/g; donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster tiene un color b\* de -5 a +5, medido en unidades CIELAB.
- 10 15. El proceso de la reivindicación 14, donde dicho producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:
- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles 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  
15 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de etilenglicol,
- en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles  
20 de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.
16. El proceso de la reivindicación 15, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:
- 25 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 60 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico en el producto.
17. El proceso de la reivindicación 16, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster  
30 comprende:
- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y  
35 (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de etilenglicol,
- en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.
18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, donde la reacción de policondensación  
40 en la zona de policondensación se realiza en ausencia de catalizadores activos que contienen titanio.
19. El proceso de la reivindicación 18, donde el proceso en fase fundida se realiza en ausencia de compuestos de catalizador añadidos que contienen titanio.
- 45 20. El proceso de la reivindicación 19, donde el producto en fase fundida contiene 180 ppm a 500 ppm de antimonio.
21. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, donde dicha reacción de policondensación se realiza durante menos de 100 minutos en una zona de acabado.  
50
22. El proceso de la reivindicación 21, donde dicha reacción de policondensación se realiza durante 80 minutos o menos en una zona de acabado.
23. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, que comprende añadir un compuesto  
55 que contiene fósforo.
24. El proceso de la reivindicación 23, donde el compuesto que contiene fósforo se añade a una relación molar de P:Sb de al menos 0,025:1.

25. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, que comprende añadir tóners azulados a la fase fundida.
26. El proceso de la reivindicación 14, donde el valor L\* del producto en fase fundida es al menos 74, y el color de b\* está entre -5 y +4.
27. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 26, donde dicha reacción de policondensación en la zona de policondensación se realiza a una temperatura de 280 °C o más.
- 10 28. El proceso de la reivindicación 27, donde el producto tiene un valor L\* de al menos 76 y el color de b\* está entre -5 y +4.
29. Un proceso en fase fundida para fabricar un producto en fase fundida de polímero de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende añadir un catalizador que contiene antimonio a la fase fundida, policondensando un material fundido que contiene dicho catalizador en la fase fundida hasta que la viscosidad intrínseca del material fundido alcance al menos 0,75 dl/g, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:
- 15 a) esterificar o transesterificar un diol y un componente de ácido dicarboxílico que comprende ácidos dicarboxílicos, derivados de ácido dicarboxílico, y mezclas de los mismos para producir una mezcla oligomérica;
- 20 b) policondensar la mezcla oligomérica en una zona de policondensación para producir un material fundido de polímero de poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g; y
- c) antes de que la viscosidad intrínseca del material fundido de polímero de poliéster alcance 0,45 dl/g, añadir un catalizador que contiene antimonio a la mezcla oligomérica o el material fundido polimérico, o ambos; y
- 25 d) opcionalmente, añadir un estabilizador de catalizador de antimonio al material fundido; donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster tiene un color b\* de -5 a +5.
30. El proceso de la reivindicación 29, que comprende realizar dicha reacción de policondensación en la zona de policondensación a una temperatura que varía de 270 °C a 300 °C a lo largo de toda la reacción de policondensación que comienza no después de cuando la viscosidad intrínseca del material fundido alcance 0,45 dl/g y que continúa al menos hasta que la viscosidad intrínseca del material fundido alcanza 0,75 dl/g.
- 30 31. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 29 o 30, donde el tiempo de reacción para alcanzar una viscosidad intrínseca de 0,70 dl/g que comience desde una viscosidad intrínseca en el material fundido de aproximadamente 0,3 dl/g es de 100 minutos o menos.
- 35 32. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, que comprende añadir un estabilizador de catalizador de antimonio al material fundido.
- 40 33. El proceso de la reivindicación 32, que comprende añadir un compuesto que contiene fósforo como el estabilizador de catalizador a una relación molar de P:Sb de al menos 0,025:1.
34. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 29 a 33, que añade adicionalmente al material fundido un compuesto que reduce el antimonio a un estado de oxidación nulo.
- 45 35. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 34, que comprende añadir un tóner azulado.
36. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 35, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster comprende:
- 50 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende al menos el 92 % en moles de los residuos de etilenglicol,
- 55 en base al 100 por ciento en moles de los residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los residuos del componente hidroxilo en el producto en fase fundida de polímero de poliéster.
37. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el producto en fase fundida de polímero de poliéster contiene un tóner orgánico azulado que comprende añadir al menos un compuesto de catalizador que

comprende un catalizador que contiene antimonio a un material fundido y polimerizar el material fundido en presencia de dicho catalizador que contiene antimonio para producir un polímero de poliéster de fase fundida que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,75 dl/g, un color b\*de -5 a +5.

- 5 38. El proceso de la reivindicación 37, donde el producto comprende adicionalmente un aditivo de recalentamiento.
39. El proceso de la reivindicación 38, donde el aditivo de recalentamiento está en combinación con antimonio reducido al estado de oxidación nulo *in situ* en el material fundido.
- 10 40. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 37 a 39, donde el producto contiene más de 4 ppm de un aditivo de recalentamiento.
41. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 37 a 40, donde la cantidad de agente de azulado  
15 añadido es de 4 ppm o más.
42. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 37 a 41, donde el tiempo de reacción de policondensación en una zona de acabado es de aproximadamente 100 minutos o menos.