

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 727**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

C08G 63/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2007** **PCT/US2007/016103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008** **WO08016481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2007** **E 07810495 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2046860**

54 Título: **Soluciones de metales alcalinos/alcalinotérreos y aluminio preparadas con disolventes éter polihidroxilo**

30 Prioridad:

28.07.2006 US 495870

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

03.08.2017

73 Titular/es:

**EASTMAN CHEMICAL COMPANY
200 SOUTH WILCOX DRIVE
KINGSPORT TN 37660, US y
GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)**

72 Inventor/es:

**QUILLEN, DONNA RICE;
PEARCY, BARRY GLEN;
CLIFFTON, MICHAEL DUANE y
EDENS, AARON NATHANIEL**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 628 727 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

Soluciones de metales alcalinos/alcalinotérreos y aluminio preparadas con disolventes éter polihidroxilo

5 Campo de la invención

La invención se refiere a soluciones basadas en aluminio útiles para la fabricación de polímeros de poliéster, y más específicamente a catalizadores en solución que comprenden aluminio y metales alcalinotérreos o metales alcalinos con una solubilidad mejorada, incluso en proporciones molares bajas de metal alcalinotérreo o metal alcalino:aluminio.

Antecedentes de la invención

Las soluciones preparadas con metales alcalinotérreos o metales alcalinos ("M") y aluminio tienden a precipitar transcurrido un tiempo. Este problema se hace especialmente evidente cuando la proporción molar de M:Al disminuye desde 5:1 y se aproxima a 1:1, donde comienza a producirse la precipitación a temperaturas moderadas inferiores a 125 °C. Es deseable que la alimentación de componentes catalizadores en un procedimiento de polimerización en fase de fusión se mantengan en solución para proporcionar una mezcla más uniforme con los reactivos o el producto de fusión del polímero, y para hacer posible la alimentación de una cantidad consistente y uniforme del catalizador deseado al procedimiento de fase de fusión.

Una solución del catalizador presenta ventajas frente a las lechadas catalizadoras en el sentido que una solución evita el potencial de problemas de bombeo y circulación, evita la contaminación y obstrucción de la línea de transferencia y evita la necesidad de agitación vigorosa que se utiliza en las lechadas para evitar que los precipitados catalizadores insolubles se depositen en los tanques de alimentación. Los precipitados en los tanques de alimentación hacen que la alimentación uniforme en el procedimiento de polimerización en la fase de fusión sea un problema.

El hidróxido de litio y el isopropóxido de aluminio se pueden combinar en presencia de etilenglicol para formar una solución. Esto se puede conseguir calentando los componentes a una temperatura suficiente para formar el catalizador en solución. La temperatura para esta reacción se sitúa normalmente en el intervalo comprendido entre 125 °C y 160 °C durante una a cinco horas. Generalmente, la concentración de aluminio en la solución no puede superar las 3.000 ppm debido a la falta de solubilidad.

Los precipitados se pueden formar bajo varias condiciones cuando un sistema catalizador se mezcla en etilenglicol. Los precipitados se pueden formar cuando la solución del catalizador se enfría a temperatura ambiente. Incluso cuando la composición permanece en forma de solución después de enfriarse, transcurrido un tiempo (por ejemplo, de dos a tres días en unas proporciones molares más bajas de Li:Al) la solución puede cambiar y formar precipitados. La cantidad real de catalizador alimentado en una línea de polimerización en fase de fusión para fabricar el poliéster a través de un sistema de alimentación ajustado a una velocidad de flujo dada fluctuará si se forman precipitados, lo que provocará unos tipos de productos o una calidad del producto inconsistentes.

El documento WO 2007/035250 y describe una composición de poliéster que contiene: a) átomos de aluminio; y b) átomos de metales alcalinos térreos o residuos de de compuestos alcalinotérreos como átomos de litio; y c) partículas que comprenden átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tantalio, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel o combinaciones de los mismos, donde las partículas mejoran la velocidad de recalentamiento de la composición de poliéster.

Los documentos EP 1 327 648 y US 2003/045673 describen un catalizador de polimerización para la producción de poliéster que no contiene ni un compuesto de germanio ni un compuesto de antimonio como uno de sus componentes principales. En su lugar, el catalizador contiene como ingrediente metálico principal por lo menos un miembro seleccionado de entre aluminio y compuestos del mismo y además contiene un compuesto de fósforo representado por una fórmula química específica.

El documento JP 2001-026635 describe un catalizador de policondensación que comprende compuestos de metales que no son compuestos de antimonio, un poliéster preparado utilizando el catalizador que comprende por lo menos uno elegido de entre los metales alcalinos y los compuestos de los mismos y por lo menos uno elegido de entre un carboxilato de aluminio, un compuesto inorgánico de aluminio, un alcóxido de aluminio, un alquilo de aluminio y un hidrolizado parcial del mismo.

- Para mantener los catalizadores en solución, una composición catalizadora de etilenglicol/Li/Al debe permanecer a una temperatura elevada de aproximadamente 150 °C o superior cuando la proporción molar disminuye por debajo de 5:1, especialmente cuando la proporción molar es de aproximadamente 3:1 o inferior y se aproxima a 1:1. Las soluciones de catalizadores que se mantienen a temperaturas elevadas presentan varias desventajas. Además, para
- 5 mantener la solución del catalizador a temperaturas elevadas se requiere un aumento del capital de la planta para unos recipientes calentados de alimentación de catalizadores. Otra manera de formación de precipitados es cuando la cantidad de aluminio en la composición catalizadora supera las 3.000 ppm. Es deseable utilizar una fuente de alimentación de catalizador que presente una concentración elevada de Al de forma que la cantidad de disolvente alimentado al procedimiento de fase de fusión se pueda reducir. Los sistemas catalizadores diluidos se pueden
- 10 utilizar pero presentan el inconveniente de que se alimenta un volumen más elevado de la solución en el procedimiento de fase de fusión para conseguir un contenido de metal catalizador diana que, por consiguiente, requiere la eliminación mediante evaporación o reacción de grandes cantidades de disolvente del procedimiento de fase de fusión.
- 15 El catalizador no solo puede precipitar en soluciones de etilenglicol cuando se utilizan 3.000 ppm de aluminio o más o si la solución caliente se deja enfriar, también puede precipitar si la proporción molar de M:Al se aproxima a 1:1. Sin embargo, hemos descubierto que una proporción molar de M:Al de aproximadamente 1:1 es deseable en algunas aplicaciones ya que el color amarillo del polímero de poliéster se minimiza cuando la proporción molar de M:Al se aproxima a 1:1.
- 20 Por consiguiente, sería deseable proporcionar una composición catalizadora que permanezca en solución en condiciones ambientales sin agitación. Alternativamente, o además, también sería deseable que se puedan preparar soluciones, si se desea, a proporciones molares de M:Al que se aproximen a 1:1 que son estables a una gran variedad de temperaturas, incluyendo en condiciones ambientales. Alternativamente, o además, resultaría
- 25 especialmente ventajoso si esas soluciones se pudieran preparar utilizando 3.000 ppm de Al o más para minimizar la cantidad de disolvente que se alimenta a un procedimiento de policondensación en fase de fusión.

Resumen de la invención

- 30 Hemos descubierto que mediante la adición de un compuesto éter polihidroxilado como disolvente para los sistemas catalizadores de M y Al, se puede preparar una solución del catalizador que presenta una solubilidad mejorada, y preferentemente no precipita a temperatura ambiente durante un periodo de por lo menos una (1) semana. A continuación, se proporciona una solución que comprende:
- (i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
- 35 (ii) metal de aluminio y
- (iii) un disolvente éter polihidroxilado,
- donde la proporción molar de M:Al se sitúa en un intervalo entre 0,2:1 a 4:1 o inferior.
- También se proporciona una solución de polímero de poliéster que comprende el residuo de un sistema catalizador,
- 40 dicho sistema catalizador se obtiene mediante la combinación de
- (i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
- (ii) metal de aluminio y
- (iii) un disolvente de éter polihidroxilado,
- donde la proporción molar de M:Al se sitúa en un intervalo entre 0,2:1 a 4:1 o inferior.
- 45 Las soluciones son útiles para catalizar (aumentar la velocidad de reacción) la formación de polímeros de poliéster.
- También se proporciona otra forma de realización de una solución del catalizador en la que la cantidad de aluminio en la solución del catalizador es superior a 3000 ppm que permanece en la solución durante un periodo de por lo
- 50 menos una (1) semana.
- También se proporciona una forma de realización de una solución del catalizador en la que la proporción molar se sitúa en un intervalo de entre 0,75:1 a 2:1 o 0,9:1 a 1:5:1 que permanece en la solución a temperaturas ambiente durante un periodo de por lo menos una (1) semana.
- 55 Además, también se proporciona una forma de realización de una solución del catalizador en la que la cantidad de aluminio es superior a 3000 ppm y la proporción molar de M:Al se sitúa en un intervalo de entre 0,75:1 a 2:1 y permanece en la solución a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de por lo menos una semana.
- 60 Incluso en otra forma de realización, estas soluciones de catalizadores pueden, si se desea, mantenerse a

temperaturas elevadas durante por lo menos una semana sin que muestre una desactivación o decoloración catalizadora. Las soluciones de catalizadores se pueden exponer al aire o purgarse con un leve barrido de nitrógeno sin efectos perjudiciales para la calidad del polímero.

- 5 También se proporciona un procedimiento para la preparación de la solución, su alimentación y su uso en la fabricación de un polímero de poliéster, y unos polímeros de poliéster obtenidos con estas soluciones de catalizadores.

Descripción detallada de la invención

10

La presente invención se entenderá más fácilmente haciendo referencia a la descripción detallada siguiente de la invención.

- 15 También se debe tener en cuenta que, como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Por ejemplo, la referencia al procedimiento o la fabricación de un "polímero," una "preforma," "artículo," "contenedor," o "botella" están indicadas para que incluya el procedimiento o fabricación de una multitud de polímeros, preformas, artículos, contenedores o botellas.

- 20 Las referencias a una composición o solución que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretenden incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además de los indicados.

- 25 "Comprende" o "contiene" o "presenta" significa que por lo menos el compuesto, el elemento, la partícula, o la etapa del procedimiento, etc. indicado debe estar presente en la composición, la solución, el artículo o el procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas del procedimiento, etc., incluso si los otros compuestos, materiales, partículas, etapas del procedimiento, etc. tienen la misma función que el indicado, a menos que se excluyan de forma expresa en las reivindicaciones.

- 30 También debe entenderse que la mención de una o más etapas del procedimiento no descarta la presencia de etapas adicionales del procedimiento antes o después de las etapas combinadas enumeradas o de las etapas de procedimientos de intervención entre esas etapas explícitamente identificadas. Además, nombrar las etapas del procedimiento es un medio práctico para identificar actividades específicas o etapas, y a menos que se especifique lo contrario, las etapas del procedimiento enumeradas se pueden organizar en cualquier secuencia.

- 35 La indicación de un intervalo incluye todos los números enteros y fracciones del mismo dentro del intervalo. Si se indica una temperatura o un intervalo de temperatura en un procedimiento, o de una mezcla de reacción, o de una fusión o aplicada a una fusión, o de un polímero o aplicada a un polímero significa en todos los casos que la limitación se cumple tanto si la temperatura aplicada, la temperatura real del producto de fusión o el polímero, o ambas presentan la temperatura especificada o están dentro del intervalo especificado.

40

- El término "composición" o "solución" significa que cada uno de los ingredientes detallados está presente en la composición o en la solución, y no implica que algún ingrediente en la composición o en la solución no esté unido o sin reaccionar. La composición puede ser sólida o líquida. Los ingredientes indicados en la composición pueden estar unidos, no unidos, haber reaccionado, sin reaccionar, y a menos que se especifique de otro modo, en cualquier estado de oxidación. Por ejemplo, si se especifica la presencia de "aluminio" o "Al" o "litio" o "Li" se refiere a los átomos de aluminio o litio, respectivamente, y no implica que presenten algún estado de oxidación, algún estado morfológico, algún estado estructural o algún estado químico, tanto si se añaden como si están presentes en la solución, el polímero o la composición en cuestión, a no ser que esos estados se hayan indicado claramente.

- 50 Tal como se utiliza en esta invención, el término "metal" es un átomo de metal y no implica ningún estado de oxidación o su estado químico. Un metal de aluminio o un metal alcalinotérreo o un metal alcalino puede estar en cualquier estado químico como una sal o quelato o complejo o elemental, y en cualquier estado de oxidación, a menos que se indique lo contrario y presente un estado de oxidación particular. El término "elemental," sin embargo, significa un estado de oxidación cero.

55

La cantidad indicada de un metal (por ejemplo, ppm) se basa en la cantidad del átomo de metal presente en la solución, polímero o artículo y no en la cantidad del compuesto o la sal, a menos que se indique claramente como la cantidad del compuesto o de la sal.

- 60 Los valores de It.V descritos en la presente descripción se establecen en unidades dUg tal como se calculan a partir

de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60 % en peso de fenol y 40 % en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano. Las muestras de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 mL. La viscosidad de las soluciones de polímero se determina utilizando un Viscosímetro Diferencial Modificado Viscotek. Una descripción del principio de funcionamiento de los viscosímetros diferenciales puede encontrarse en ASTM D 5225. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para lh.V. y de lh.V. a lt.V.

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

10 donde

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

ln = Logaritmo natural

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

15 t_o = Tiempo de flujo de blanco de disolvente a través de un tubo capilar

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

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

20

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

donde η_{int} = viscosidad intrínseca

η_r = Viscosidad relativa = t_s/t_o

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

La calibración de los instrumentos implica el ensayo por triplicado de un material de referencia estándar y después la aplicación de las ecuaciones matemáticas adecuadas para producir los valores lh.V. "aceptados". Los tres valores utilizados para la calibración deberán estar dentro de un intervalo de 0,010; si no, corregir los problemas y repetir los ensayos de estándares hasta que se obtengan tres resultados consecutivos dentro de este intervalo.

30

Factor de calibración = lh.V aceptada del material de referencia / Media de las determinaciones por triplicado

La viscosidad inherente incorrecta (η_{inh}) de cada muestra se calcula mediante el Viscosímetro Relativo Modelo Y501 de Viscotek utilizando la siguiente ecuación:

35

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

Donde

40 P_2 = La presión en capilares P_2

P_1 = La presión en capilares P_1

ln = Logaritmo natural

K = Constante de viscosidad obtenida de la lectura de referencia

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

45

La lh.V. corregida, en base a la calibración con materiales de referencia estándares, se calcula de la siguiente forma:

lh.V. corregida = lh.V. corregida x factor de calibración

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

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

La referencia para el cálculo de la viscosidad intrínseca (relación Billmeyer) es J. Polymer Sci., 4, pp. 83-86 (1949).

Alternativamente, la It.V. se puede medir utilizando los disolventes y las concentraciones indicadas anteriormente
5 calculadas según ASTM D 5225-98 utilizando un viscosímetro diferencial.

El peso del metal alcalinotérreo o alcalino se puede medir o calcular tras la adición a la fase de fusión o mediante técnicas analíticas para detectar la cantidad en el polímero o artículo acabado. Los procedimientos adecuados para la detección de la presencia de metales alcalinos o metales alcalinotérreos incluyen la espectroscopia de emisión
10 óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La concentración de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino o aluminio o fósforo o cualquier otro elemento o metal se expresa como partes por millón de átomos de metal en base al peso del polímero.

A continuación, se proporciona una solución que comprende:

- 15 (i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
(ii) metal de aluminio y
(iii) un disolvente de éter polihidroxilado,
donde la proporción molar de M:Al se sitúa en un intervalo entre 0,05:1 a 4:1 o menos.

20 La solución contiene aluminio. Los polímeros de poliéster producidos con las soluciones también contienen aluminio. La presencia de aluminio en el polímero de poliéster se puede detectar mediante cualquier técnica analítica adecuada independientemente del estado de oxidación del aluminio. Los procedimientos adecuados para la detección de la presencia de aluminio incluyen la espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La concentración de aluminio se expresa como partes por millón de átomos de metal en
25 base al peso de polímero.

La expresión de la concentración de aluminio o de metal alcalinotérreo o de metales alcalino significa la concentración de estos átomos en el polímero, no la concentración de compuestos de metal utilizados para fabricar la solución.

30 En la preparación de la solución, se debe añadir aluminio como un compuesto (que incluye una sal o un complejo), o como un metal elemental siempre y cuando que sea básicamente activo como un catalizador en la fase de policondensación tanto solo como en combinación con los átomos o compuestos del metal alcalino o el metal alcalinotérreo.

35 En un aspecto de la invención, los compuestos catalizadores de aluminio con por lo menos un sustituyente orgánico, o dos, o tres, se utilizan en la preparación de la solución. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio adecuados como catalizadores incluyen los de la fórmula:



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

45 Los compuestos de aluminio que presentan actividad catalítica incluyen aquellos que son capaces de aumentar la velocidad de reacción de una reacción de polimerización, en particular una reacción de condensación, como los utilizados para fabricar polímeros de poliéster (que se pueden medir como una reducción de tiempo de residencia para alcanzar una It.V. diana, o un aumento de la It.V. transcurrido un tiempo como un aumento de por lo menos 0,1
50 dUg durante 1 hora). Los compuestos de aluminio particularmente elegidos son preferentemente los que son eficaces para aumentar la It.V. de la reacción de fusión por por lo menos 0,2 dUg en una hora.

Los tipos específicos de compuestos de aluminio utilizados son preferentemente los que no son fácilmente solubles en etilenglicol. Los tipos de compuestos de aluminio que no son fácilmente solubles precipitarán, cuando se mezclen
55 con etilenglicol a una concentración de 3000 ppm en condiciones ambientales sin agitarse durante 2 días. Aunque se pueden utilizar otros compuestos de aluminio que son fácilmente solubles en etilenglicol y que están dentro del alcance de la invención, a menudo son caros o no están disponibles comercialmente. Por consiguiente, la invención proporciona flexibilidad proporcionando soluciones que utilizan una amplia selección de compuestos de aluminio, incluso los que son difíciles de disolver o no son solubles en etilenglicol en condiciones ambientales. Los ejemplos
60 adecuados de compuestos de aluminio incluyen sales de ácidos carboxílicos de aluminio como acetato de aluminio,

benzoato de aluminio, lactato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, alcoholatos de aluminio como etóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, fenóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio, terc-butóxido de aluminio, tributóxido de aluminio y quelatos de aluminio en los que el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcialmente o completamente sustituido por agentes quelantes como etil acetoacetato de diisopropóxido, bis(2-butanolato) etil acetoacetato de aluminio de etilo, acetilacetato de aluminio y tris(etilo acetoacetato) de aluminio.

Los efectos de la invención son especialmente evidentes tratándose de la dificultad para disolver compuestos de aluminio insolubles en etilenglicol. Los ejemplos de estos compuestos incluyen las sales básicas de ácido carboxílico de aluminio como acetato de aluminio, benzoato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio y alcoholatos de aluminio como etóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio, terc-butóxido de aluminio y tributóxido de aluminio. En un aspecto, el compuesto de aluminio comprende acetato de aluminio e isopropóxido de aluminio, y especialmente isopropóxido de aluminio.

Una cantidad de átomos de aluminio, en combinación con M, se utilizan para afectar la policondensación una vez se ha añadido al procedimiento de polimerización en fase de fusión. Las cantidades adecuadas de átomos de aluminio presentes en el polímero se sitúan normalmente en un intervalo de entre por lo menos 3 ppm, o por lo menos 5 ppm, o por lo menos 10 ppm, o por lo menos 15 ppm, o por lo menos 20 ppm, o por lo menos 30 ppm y hasta 150 ppm, o hasta 100 ppm, o hasta 75 ppm, o hasta 60 ppm, o hasta 30 ppm, o hasta 20 ppm, o hasta 15 ppm de átomos de aluminio en base al peso del polímero. El intervalo preferido de carga de aluminio en el polímero de poliéster es, y la cantidad de átomos de aluminio presentes en la solución alimentados en un reactor de polimerización en fase de fusión es eficaz para proporcionar en el polímero, 5 ppm a 60 ppm, con una cantidad más preferida en una base calculada dentro de un intervalo de entre 10 a 20 ppm Al en base al peso del polímero.

Por supuesto, la solución puede contener y normalmente contiene una concentración más elevada de los metales que los presentes en el polímero de poliéster. La solución se alimenta o se dosifica a la fase de fusión a una velocidad correspondiente a la cantidad deseada del metal presente en el polímero de poliéster. La solución puede contener desde 1000 ppm, o por lo menos 2000 ppm, o por lo menos 3000 ppm, o por lo menos 3500 ppm, o por lo menos 4000 ppm, o por lo menos 5000 ppm, o por lo menos 1 % en peso de Al e incluso hasta 3 % en peso. La cantidad máxima de aluminio utilizado depende de su límite de solubilidad en una mezcla de disolvente dada en condiciones ambientales. Son deseables concentraciones elevadas de aluminio de forma que la cantidad de disolvente alimentada en el procedimiento de fase de fusión se reduce y/o se pueden alimentar cargas más elevadas de aluminio en el procedimiento de fase de fusión para fabricar el polímero de poliéster a una velocidad de flujo dada para aumentar la velocidad de reacción de policondensación y, por consiguiente, disminuir el tiempo de polimerización y aumentar el rendimiento.

En una forma de realización, se proporciona una solución del catalizador que contiene por lo menos 3000 ppm de aluminio, o por lo menos 3500 ppm de aluminio, o por lo menos 4000 ppm de aluminio, o por lo menos 10.000 ppm de aluminio, y puede contener hasta 10 % en peso, o hasta 5 % en peso, o hasta 3 % en peso, o hasta 2 % en peso de aluminio.

El compuesto alcalino se puede añadir como un compuesto de metal o como un compuesto organometálico. Los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos incluyen los metales del Grupo IA y del Grupo IIA de la tabla periódica, que incluyen pero no se limitan a Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, y preferentemente Li, Na o K. Si las velocidades rápidas son las preocupaciones principales, normalmente se prefieren Li o Na. Si la preocupación principal es el color, el Na es el más preferido. Los metales se pueden añadir a la fase de fusión como compuestos metálicos (que incluye un complejo o una sal) que presenta contraiones, de los que los preferidos son hidróxidos, carbonatos y ácidos carboxílicos.

La cantidad de metal alcalinotérreo o alcalino, en combinación con Al, es eficaz para aumentar el peso molecular del producto de fusión del polímero. La cantidad en peso variará notablemente en función del peso molecular del metal. La cantidad del metal alcalinotérreo o metal alcalino en la solución puede variar entre por lo menos 100 ppm, o por lo menos 150 ppm, o por lo menos 250 ppm, o por lo menos 500 ppm, o por lo menos 700 ppm, o por lo menos 780 ppm, o por lo menos 1000 ppm, o por lo menos 2000 ppm, o por lo menos 2460 ppm, o por lo menos 3000 ppm, o por lo menos 5000 ppm, o por lo menos 1 % en peso, o por lo menos 2 % en peso, y hasta aproximadamente un 30 % en peso, o hasta aproximadamente un 20 % en peso, o hasta un 15 % en peso, o hasta un 10 % en peso, o hasta un 5 % en peso, o hasta un 2 % en peso, o hasta 1 % en peso, o hasta 5000 ppm, en base al peso de la solución. La cantidad del metal alcalinotérreo o metal alcalino alimentado al procedimiento de polimerización en fase de fusión es eficaz para producir una composición de polímero de poliéster que contiene, y la composición de polímero de poliéster contiene, desde por lo menos 1 ppm, o por lo menos 2 ppm, o por lo menos 3 ppm, o por lo menos 4 ppm, o por lo menos 5 ppm, y hasta 60 ppm, o hasta 50 ppm, o hasta 30 ppm, o hasta 20 ppm, o hasta 15 ppm de metal

alcalinotérreo o metal alcalino sobre una base calculada y en base al peso de la composición de polímero de poliéster.

- La proporción molar del metal alcalinotérreo o metal alcalino:aluminio (M:Al) es deseable que sea por lo menos 0,2:1, o por lo menos 0,5:1, o por lo menos 0,75:1, o por lo menos 0,9:1, o por lo menos 1:1, y hasta 4:1 o inferior, o hasta 3,5:1, o hasta 3:1, o hasta 2,5:1, o hasta 2:1, o hasta 1,8:1, o hasta 1,6:1, o hasta 1,5:1, o hasta 1,4:1, o hasta 1,25:1, o hasta 1,1:1. Más ejemplos de intervalos adecuados incluyen 0,75:1 hasta 3,5:1, o 0,75:1 hasta 2:1, o 0,75:1 hasta 1,8:1, o 0,9:1 hasta 1,5:1, o 0,9:1 hasta 1,25:1. Es deseable proporcionar un amplio número de átomos para aumentar la actividad catalítica del sistema catalizador. Aunque no se desee restringirse a unas consideraciones teóricas, se cree que el aluminio se disuelve con dificultad en etilenglicol. El etilenglicol ha sido un vehículo habitual para una amplia variedad de soluciones y/o dispersiones ya que es generalmente un reactivo en el procedimiento de polimerización para producir un polímero de poliéster o es altamente compatible con el producto de fusión. Actualmente es posible, sin embargo, utilizando los disolventes descritos en la invención, proporcionar una solución que presenta poca tendencia a precipitar incluso a niveles elevados de aluminio y/o a bajas temperaturas y/o proporciones molares de M:Al próximas a 1:1.

- Utilizando el disolvente descrito a continuación, se pueden obtener soluciones estables que presentan proporciones molares de M:Al próximas a 1:1, mientras que no se pueden obtener soluciones estables utilizando proporciones molares de M:Al próximas a 1:1 en etilenglicol como único disolvente. En esta forma de realización, se puede obtener una solución estable que no precipita durante un periodo de por lo menos una (1) semana en condiciones ambientales a proporciones molares dentro de un intervalo de 0,75:1 a 1,5:1, o 0,9:1 a 1,25:1, o 0,9:1 a 1,1:1. Hemos descubierto que las soluciones de etilenglicol tienden a ser más estables cuando la proporción molar de M:Al aumenta a 3:1 y proporciones superiores, pero a proporciones molares próximas a 1:1 precipita fácilmente después de que la solución se enfríe en condiciones ambientales. Por el contrario, la adición de disolventes éter polihidroxilado aumenta la solubilidad y la estabilidad de los catalizadores que presentan proporciones molares bajas.

- El disolvente utilizado en la invención mantiene las combinaciones de metal alcalinotérreo o metal alcalino y metal de aluminio en solución cuando se mantiene sin agitación durante un periodo de por lo menos una (1) semana en condiciones ambientales. Condiciones ambientales significa una temperatura de entre 25 °C y 35 °C y una presión de aproximadamente 1 atmósfera sin agitación).

- El compuesto disolvente utilizado para mantener el sistema catalizador en solución es un compuesto de éter polihidroxilado. El disolvente éter polihidroxilado presenta por lo menos dos grupos hidroxilo y por lo menos un enlace -O- (denominado en la presente invención como "grupos éter"). El número de grupos éter no está especialmente limitado. Los números adecuados de grupos éter varían desde 1 a 135, o 1 a 50, o 1 a 25, o 1 a 12, o 1 a 7, o 1 a 6, o 1 a 5, o 1 a 4, o 1 a 3.

- Otros grupos funcionales adicionales que no sean los grupos polihidroxilados pueden estar presentes en el compuesto disolvente. En una forma de realización, el solvente éter polihidroxilado presenta dos grupos funcionales hidroxilo terminales, y en otra forma de realización, los grupos hidroxilo son los únicos grupos funcionales terminales reactivos en el compuesto solvente.

- La cantidad de disolvente éter polihidroxilado es suficiente para mantener el aluminio y el metal alcalinotérreo o metales alcalinos en solución. El disolvente éter polihidroxilado puede ser el único disolvente o se puede combinar con otros diluyentes, disolventes, o vehículos líquidos siempre y cuando el catalizador permanezca en solución durante un periodo de por lo menos una (1) semana. La cantidad de disolvente éter polihidroxilado presente en la solución, en base al peso de la solución, es preferentemente suficiente para obtener una solución estable (sin precipitación) después de una semana en condiciones ambientales (entre 25 °C-40 °C y 101 kPa [atmósfera]). La cantidad de disolvente éter polihidroxilado puede variar notablemente en función de la naturaleza de los otros disolventes utilizados. Las cantidades adecuadas se encuentran generalmente en un intervalo que varía desde por lo menos 30 % en peso, o desde 35 % en peso, o desde 40 % en peso, o desde 45 % en peso, o desde 50 % en peso, o desde 60 % en peso, o desde 70 % en peso, o desde 75 % en peso, o desde 80 % en peso, o desde 90 % en peso, o desde 95 % en peso. Cuando se mezcla con etilenglicol, es deseable que la cantidad de disolvente éter polihidroxilado sea por lo menos el 70 % en peso, o por lo menos el 75 % en peso, o por lo menos el 80 % en peso, o por lo menos el 90 % en peso, en base al peso de la solución.

- El peso molecular medio del disolvente se sitúa preferentemente en un intervalo superior a 104, o por lo menos 140, o por lo menos 190, y hasta aproximadamente 6000, o hasta 2000, o hasta 1000, o hasta 500, o hasta 300. Se pueden utilizar pesos moleculares más elevados siempre y cuando creen una solución, pero los pesos moleculares

más bajos son los preferidos para evaporar más fácilmente el disolvente de la mezcla de reacción o para fusionar después de que se haya añadido a la fase de fusión para fabricar el polímero de poliéster.

- Los ejemplos de disolvente éter polihidroxilado incluyen dietilenglicol y los polioles de poliéter polioxialquilenos que presentan por lo menos dos grupos funcionales hidroxilo terminales. El último incluye compuestos como trietilenglicol, y los compuestos con un peso molecular más elevado que presentan grupos oxialquilenos repetidos por la reacción del óxido de etileno, óxido de propileno, y otros oxiranos que contienen reactivos. Los polioles de poliéter polioxialquilenos se preparan normalmente mediante la polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos y otros catalizadores conocidos en presencia de uno o más compuestos iniciadores que presentan dos o más átomos de hidrógeno reactivos enlazados y uno o más óxidos de alquilenos que presentan de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquilenos. Otros procedimientos conocidos incluyen la polimerización catiónica con ácidos de Lewis como catalizadores, desde uno o más óxidos de alquilenos que presentan de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquilenos.
- 15 Los óxidos de alquilenos típicos son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y/o 2,3-butileno, óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquilenos se pueden utilizar individualmente alternando uno tras otro o como mezclas para crear homopolímeros, heteropolímeros aleatorios o heteropolímeros en bloque.

- Es preferible que por lo menos un 50 por ciento, o por lo menos un 60 por ciento, o por lo menos un 80 por ciento, o por lo menos un 90 por ciento de los grupos hidroxilo en el disolvente sean grupos hidroxilo primarios. La disposición de los residuos de óxido de alquilenos, y la selección de los óxidos de alquilenos, tiene como objetivo solubilizar fácilmente el sistema catalizador en condiciones ambientales, ser compatible con el polímero creado en el procedimiento de policondensación, y evitar reacciones laterales o subproductos no deseados, y ser estable a temperaturas superiores a 150 °C. El poliol de poliéter polioxialquilenos contiene preferentemente por lo menos 50 por ciento, o por lo menos 70 por ciento, o por lo menos 80 por ciento, o por lo menos 90 por ciento, o por lo menos 95 por ciento, o por lo menos 100 por ciento de unidades repetidas derivadas del óxido de etileno o del tetrahidrofurano en base a la cantidad de todos los óxidos de alquilenos utilizados para crear el disolvente.

- La solución se prepara mediante la combinación de sales de metales alcalinotérreos o alcalinos con los compuestos de aluminio, preferentemente un compuesto trivalente de aluminio, añadiendo el disolvente éter polihidroxilado, y agitando la mezcla a una temperatura dentro de un intervalo de 20 °C a 150 °C o de 80 °C a 140 °C. Para determinar si una composición determinada es una solución, y por "solución" se entiende una composición que está sometida a una medición, se determina mediante inspección visual a simple vista que no precipita después de que la composición permanezca en reposo durante un periodo de por lo menos una (1) semana, y en una forma de realización preferida, en condiciones ambientales en otra forma de realización, la solubilidad de (i) y (ii) en el disolvente a las concentraciones proporcionadas en una composición en particular es suficientemente elevada para que no se aprecie ninguna precipitación a simple vista cuando se deja que la solución esté en reposo durante un periodo de por lo menos dos (2) semanas, o por lo menos tres (3) semanas, o por lo menos cuatro (4) semanas, y más preferentemente en condiciones ambientales (25 °C-40 °C y 101 kPa [1 atmósfera]).

- En algunos casos, el subproducto de la reacción entre los compuestos de metal utilizados para crear la solución del catalizador puede decolorar seriamente la solución o puede inhibir la solubilidad. No se prevé que la decoloración de la solución del catalizador decore el polímero una vez que la solución del catalizador se haya añadido a la reacción de polimerización en fase de fusión ya que se añaden cantidades tan pequeñas de solución al procedimiento de fase de fusión para crear el polímero. Sin embargo, en el caso de que haya una decoloración, o en el caso de que aún así se desee evitar la decoloración de la solución por cualquier razón, o en el caso de que la solución sea difícil de disolver, a continuación se proporciona también un procedimiento para crear la solución que comprende la combinación de someter una composición que contiene M, Al y el disolvente éter polihidroxilado a un barrido de gas inerte. Un ejemplo de barrido de gas inerte adecuado es una composición de gas que presenta un contenido elevado de un gas inerte que se encuentra en la atmósfera, que presenta una concentración de nitrógeno más elevada que el que se encuentra en la atmósfera, que contiene normalmente por lo menos un 90 % de nitrógeno. La velocidad de flujo volumétrico no está especialmente limitada y se puede ajustar fácilmente para mantener la coloración de la solución dentro de los límites deseados. Las velocidades de flujo habituales son de por lo menos 0,5 pies cúbicos estándar por hora (SCFH), o de por lo menos 0,75 SCFH, o de por lo menos 1 SCFH, o de por lo menos 2 SCFH.
- 55 Sin intención de restringirse a unas condiciones teóricas, se cree que el barrido de gas inerte propiciará el escape de la solución de subproductos volátiles que contribuyen a la formación de cuerpos de color o que inhiben la solubilidad... El gas inerte se barre sobre una superficie de la solución durante por lo menos una porción del ciclo de calentamiento durante el cual la solución se vuelve soluble. En otro aspecto, la solución se somete a un barrido de gas por lo menos en el momento en que la solución alcanza su temperatura más elevada durante la preparación.

Mediante las soluciones de la invención se obtienen una o cualquier combinación de ventajas y características:

- A. Soluciones estables que no precipitan en condiciones ambientales durante un periodo de por lo menos una (1) semana;
- B. Soluciones que contienen más de 3000 ppm de aluminio cumpliéndose el punto A anterior;
- 5 C. Soluciones que contienen una proporción molar de M:Al próxima a 1:1, dentro de un intervalo de 0,75:1 a 1,25:1, cumpliéndose el punto A anterior, reduciendo así la tendencia de decoloración amarilla en el polímero de poliéster; y
- D. Soluciones que se pueden calentar a una temperatura superior a 100 °C o superior a 145 °C, y que permanecen en esas temperaturas durante por lo menos una (1) semana, o por lo menos dos (2) semanas, o
- 10 por lo menos un (1) mes, o por lo menos 6 semanas sin que se vea afectada la actividad catalítica del catalizador o sin que se decolore la solución.

A continuación, también se proporciona una solución de polímero de poliéster que comprende un sistema catalizador y un polímero de poliéster, dicho sistema catalizador se obtiene mediante la combinación de

- (i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
 - (ii) metal de aluminio y
 - (iii) un disolvente éter polihidroxilado,
- donde la proporción molar de M:Al se sitúa en un intervalo entre 0,2:1 a 4:1 o inferior, o hasta 4:1 o hasta 3,5:1.

20 El metal de aluminio se combina habitualmente con (i) y (iii) en forma de sal o compuesto, como con M, tal como se ha indicado anteriormente

El polímero de poliéster producido en la fase de fusión puede contener átomos de fósforo. El fósforo se puede añadir más tarde durante el procedimiento de polimerización en fase de fusión para desactivar o estabilizar el sistema catalizador, reduciendo de este modo el nivel de empañado del polímero, preformas de botellas, y las botellas preparadas de este modo, incluso con altas cargas de catalizador. El polímero de poliéster puede contener átomos de fósforo en una cantidad dentro de un intervalo de 3 ppm a 500 ppm, en base al peso de la composición del polímero. La cantidad de fósforo está preferentemente a una proporción molar de P:M (todos los metales de aluminio y metales alcalinotérreos y metales alcalinos) dentro de un intervalo de 0,2:1 a 3:1. Las cantidades habituales de átomos de fósforo serán de por lo menos 3 ppm, o por lo menos 5 ppm, o por lo menos 10 ppm, o por lo menos 50 ppm, o por lo menos 100 ppm, y hasta 500 ppm, o hasta 200 ppm, o hasta 100 ppm, o hasta 50 ppm, o hasta 30 ppm, o hasta 15 ppm. Los valores de empañado de la solución de estos polímeros puede ser tan baja como 30 ntu o inferior, o 20 ntu o inferior, o 15 ntu o inferior, o 10 ntu o inferior. La reducción relativa del empañado mediante la

35 adición de fósforo es de un 40 % o superior, o de un 50 % o superior, o de un 60 % o superior, en relación con el mismo polímero fabricado sin fósforo.

Si se desea, pueden estar presentes otros metales catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti y Ge se pueden utilizar conjuntamente con aluminio y catalizadores de metales alcalinotérreos o alcalinos. Preferentemente, el polímero de poliéster se crea sin la adición de cobalto en la reacción de la fase de fusión ya que se prefieren matizadores orgánicos. Se pueden utilizar catalizadores de titanio. Los catalizadores de titanio son los compuestos añadidos en cantidades que aumentan la lt.V. del producto de fusión del poliéster por lo menos 0,3 dUg si no se desactivan. La cantidad de catalizador de titanio, si se utiliza, normalmente está dentro de un intervalo desde 2 ppm a 15 ppm, o hasta 10 ppm, en base al peso del polímero. También se pueden utilizar catalizadores de antimonio en combinación con el sistema catalizador de la invención. La cantidad de antimonio puede estar en un intervalo de entre 20 ppm a 250 ppm. Debido al problema de generación de acetaldehído (AA), es preferible que la cantidad de antimonio no sea superior a 125 ppm, en base al peso del polímero, y preferentemente se proporciona un polímero de poliéster que no contiene antimonio añadido a su fabricación en la fase de fusión.

50 En una forma de realización, el polímero de poliéster contiene aluminio, metales alcalinotérreos o metales alcalino, y no contiene ningún catalizador de antimonio en cantidades catalíticas, o no contiene ningún catalizador de cobalto en cantidades catalíticas, o no contiene ningún catalizador de titanio en cantidades catalíticas, o no contiene ningún catalizador de germanio en cantidades catalíticas, o no contiene ninguna combinación de catalizadores basados en Ti, Co, Sb, o Ge en cantidades catalíticas, o no contiene ninguno de los metales catalizadores indicados anteriormente (aparte de Al y metales alcalinotérreo so metales alcalino) añadidos al polímero durante su fabricación en la fase de fusión, o no contiene ninguno de los metales catalizadores que no sean aluminio y un metal alcalinotérreo o alcalino. Se dice que un metal catalizador presenta una actividad catalítica si aumenta la velocidad de reacción o aumenta la lt.V. Del producto de fusión en por lo menos 0,1 dL/g desde un punto de partida de 0,2 a 0,4 dL/g después de 1 hora a 280 °C y 0,8 mm Hg. Se debe reconocer, sin embargo, que uno o más de los metales,

60 como cobalto o manganeso, posiblemente estarán presentes a niveles bajos en el producto de fusión porque

aparecen como impurezas en la composición de ácido tereftálico creado a partir de procedimiento de oxidación en fase líquida catalizado por un metal. Las impurezas de metal presentes en el material de partida proporcionado en el procedimiento de fase de fusión no se consideran metales añadidos al procedimiento de fase de fusión y no están presentes en ningún procedimiento en cantidades catalíticas efectivas.

5

El "polímero de poliéster" es cualquier polímero termoplástico de poliéster. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención se distinguen de los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles en que los polímeros termoplásticos no presentan una estructura ordenada apreciable mientras que en la fase (de fusión) líquida, se pueden volver a fusionar y a moldear en un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los

Es deseable que el polímero de poliéster sea un polímero aleatorio de forma que las unidades de monómeros en la cadena del polímero estén organizadas de forma aleatoria en lugar de organizadas en bloque. El polímero de poliéster contiene unidades repetidas de arilalquileo, tales como unidades repetidas de tereftalato de alquileo o naftalato de alquileo en la cadena del polímero. Los ejemplos más específicos de estas unidades repetidas incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno.

Los polímeros de poliéster más preferidos son los que comprenden:

- (i) un componente de ácido carboxílico que comprende por lo menos un 80 % molar de los residuos del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o las mezclas de los mismos, y
 - (ii) un componente hidroxilo que comprende por lo menos un 80 % molar de los residuos de etilenglicol o 1,3-propanodiol,
- en base al 100 por cien molar del componente de los residuos de ácido carboxílico y 100 por cien molar de los residuos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster.

Normalmente, los poliésteres como el tereftalato de polietileno se forman mediante la reacción de un diol como el etilenglicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster dialquilo C_1-C_4 para producir un monómero y/o oligómeros de éster, que después se policondensan para producir el poliéster. Durante el procedimiento, se pueden hacer reaccionar más de un compuesto que contiene grupo(s) de ácido carboxílico o los derivados de los mismos. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos que se convierten en parte de dicho producto poliéster comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % molar de todos los compuestos que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos que están presentes en el producto suman hasta 100. Los "residuos" de compuesto(s) que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos que están presentes en dicho producto poliéster se refieren a la porción de dicho(s) compuesto(s) que permanecen en dicho producto poliéster después de que dicho(s) compuesto(s) se condense(n) con un/unos compuesto(s) que contienen grupo(s) hidroxilo y después se policondensan para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variada.

Más de un compuesto que contiene grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos pueden llegar a formar parte del/los producto(s) de polímero de poliéster. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos que se convierten en parte de dicho producto poliéster comprenden el componente hidroxilo. El % molar de todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos que llegan a ser parte de dicho producto(s) de poliéster suman hasta 100. Los "residuos" de compuesto(s) funcional(es) de hidroxilo o derivados de los mismos que llegan a ser parte de dicho producto poliéster se refiere a la porción de dicho(s) compuesto(s) que permanece en dicho producto poliéster después de que dicho(s) compuesto(s) se condense con un/unos compuesto(s) que contienen grupo(s) de ácido carboxílico o derivados de los mismos y después se policondensan para formar las cadenas de polímero de poliéster de longitud variada.

El % molar de los residuos hidroxilos y los residuos de ácido carboxílico en el/los producto(s) se puede determinar mediante RMN de protón.

En otra forma de realización, el polímero de poliéster comprende:

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende por lo menos un 90 % molar, o por lo menos un 92 % molar, o por lo menos un 96 % molar de los residuos del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, más preferentemente ácido tereftálico o derivados del ácido tereftálico, y
- (b) un componente hidroxilo que comprende por lo menos un 90 % molar, o por lo menos un 92 % molar, o por lo menos un 96 % molar de los residuos de etilenglicol o de propanodiol, más preferentemente etilenglicol,

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

La reacción del componente ácido carboxílico con el componente hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a los porcentajes molares indicados ya que se puede utilizar un amplio exceso de componente hidroxilo si se desea, por ejemplo, del orden de hasta un 200 % molar en relación con el 100 % molar del componente de ácido carboxílico utilizado. El polímero de poliéster formado por la reacción contendrá, sin embargo, las cantidades indicadas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de etilenglicol.

10 Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftaleno dicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo $C_1 - C_4$ y naftalatos de dialquilo $C_1 - C_4$, como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

Los modificadores pueden estar presentes en una cantidad de hasta 40 % molar, o hasta 20 % molar, o hasta 10 % molar, o hasta 8 % molar, o hasta 4 % molar en base a los moles totales de sus componentes respectivos en el polímero. Modificadores mono, tri y superiores están preferentemente presentes en cantidades de solo hasta un 8 % molar, o hasta un 4 % molar.

Además de un componente diácido del ácido tereftálico, derivados del ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o las mezclas de los mismos, el/los componente(s) del ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más modificadores adicionales de compuestos de ácido carboxílico. Dichos modificadores adicionales del compuesto del ácido carboxílico incluyen compuestos de ácido mono-carboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número más elevado de grupos de ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que presentan preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos alifáticos cíclicos que presentan preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) ácido son el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, el ácido ciclohexanodiacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, y similares, siendo el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico los más preferidos. Se debe entender que el uso de los correspondientes anhídridos ácidos, ésteres y cloruros ácidos de estos ácidos está incluido en el término "ácido carboxílico". También es posible que agentes ramificantes de compuestos tricarbóxicos y compuestos con un número mayor de grupos de ácidos carboxílicos modifiquen el poliéster, conjuntamente con los ácidos monocarboxílicos terminales de la cadena.

Además de un componente hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente hidroxilo del presente poliéster puede incluir modificadores adicionales polihidroxis, dioles o compuestos con un número mayor de grupos hidroxilos. Los ejemplos de compuestos hidroxilo modificadores incluyen dioles alifáticos cíclicos que presentan preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que presentan preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de dichos dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 3-metil -(2,4) -pentanodiol; 2-metil -(1,4) -pentanodiol; 2,2,4-trimetil (1,3)-pentanodiol; 2,5-etil -(1,3)-hexanodiol ; 2,2-dietil (1,3)-propanodiol; (1,3)-hexanodiol; 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferentemente dichos co-monómeros como ácido isoftálico, naftaleno de ácido dicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

La composición de poliéster puede incluir mezclas de tereftalatos de polialquileno y/o naftalatos de polialquileno junto con otros polímeros termoplásticos como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster comprenda una mayoría de polímeros de poliéster, más preferentemente en una cantidad de por lo menos un 80 % en peso, o por lo menos un 95 % en peso, y más preferentemente de un 100 % en peso, en base al peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo rellenos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan ningún relleno, fibras, o modificadores de impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.

En una forma de realización, la composición contiene menos del 60 % en peso, o menos del 40 % en peso, o menos del 20 % en peso, o menos del 10 % en peso, o menos del 5 % en peso, o ningún polímero de poliéster reciclado después del consumo ("PCR") presente en la composición. En otra forma de realización, la composición contiene PCR en una cantidad superior a cero y hasta un 60 % en peso, o hasta un 40 % en peso, o hasta un 20 % en peso, o hasta un 10 % en peso.

Los ejemplos específicos de los compuestos de fósforo indicados anteriormente como desactivadores catalíticos y/o estabilizadores adecuados incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfóricos, derivados del ácido fosfónico, y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluyendo ésteres de fosfato ácido como mono- y di-ésteres de fosfato y ésteres de fosfato no ácidos (por ejemplo, tri-ésteres de fosfato) como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), tri-ésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, (tris)etilenglicolfosfato, fosfonoacetato de trietilo, dimetilmetilfosfonato, tetraisopropilmetilendifosfonato, mono-, di- y tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o 2-etilhexanol o mezclas de cada uno. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritritol, compuestos de fosfato mono- y dihidrogenados, compuestos fosfito, ciertos compuestos inorgánicos de fósforo que son preferentemente solubles en el producto de fusión del polímero, fosfato de poli(etileno) hidrogenado, fosfatos de sililo, compuestos fosforados utilizados conjuntamente con ácidos carboxílicos hidroxilo- o amino-sustituidos, como salicilato de metilo, ácido maleico, glicina, o tartrato de dibutilo, cada uno de ellos útil para la inactivación de los residuos de metales catalizadores. El empañado en las soluciones de partículas o en partes moldeadas es un indicativo de falta de solubilidad. Lo más probable es que los aditivos solubles desactiven/estabilicen el sistema catalizador.

Otros compuestos de fósforo que se pueden añadir incluyen las sales aminas de ácidos que contienen fósforo. Las aminas pueden ser cíclicas o acíclicas, pueden ser monoméricas, oligoméricas o poliméricas, y se deberían seleccionar de forma que minimicen el empañado y/o solubilidad cuando estos sean el problema. Los constituyentes orgánicos de la amina puede en principio ser cualquier grupo orgánico. El amoníaco y los compuestos relacionados como hidróxido de amoníaco son adecuados.

Para minimizar la pérdida de It.V. si se añaden grandes cantidades de fósforo, o para minimizar más la pérdida potencial de It.V. incluso si se añaden cantidades moderadas u óptimas de fósforo, es deseable añadir el compuesto de fósforo neto, es decir, sin más dilución, como en el caso del 85 % o más de ácido fosfórico. Si se utiliza un vehículo, es preferible que ese vehículo no sea reactivo, es decir, que no rompa la cadena del polímero o que no aumente la tasa de generación de AA. Es sabido que el agua, los alcoholes, los glicoles y PET de bajo peso molecular rompen la cadena del polímero. Cuando se conocen la cantidad mínima de compuesto de fósforo y la pérdida asociada de It.V., el procedimiento de fase de fusión se puede llevar a cabo de forma que la It.V., realizada antes de la desactivación/estabilización, es superior para la cantidad de pérdida esperada de It.V. de modo que se puede alcanzar la It.V. diana.

La reacción de la fase de fusión se da en lotes, semi-lotes o en modo continuo. Preferentemente, el procedimiento de la invención es continuo.

La solución del catalizador se puede añadir después de que haya finalizado la esterificación, o entre la zona de esterificación la zona de policondensación, o en un punto en el que comienza la policondensación o durante la prepolimerización. En una forma de realización, la solución del catalizador se añade después de un 50 %, o después de un 80 %, o después de un 90 % de la conversión de la mezcla de reacción de la esterificación. En otra forma de realización, la solución del catalizador se añade entre la zona de esterificación y el inicio o durante la policondensación o al inicio o durante la prepolimerización.

En otra forma de realización, la solución del catalizador se añade en cualquier momento durante o después de que complete la esterificación (por lo menos un 90 % de la conversión) hasta cuando la It.V. del producto de fusión del poliéster alcanza 0,3 dUg, o no más tarde de cuando la It.V. del producto de fusión alcanza 0,2 dUg, y más preferentemente a la mezcla oligomérica que sale de la zona de esterificación o antes de comenzar o durante el comienzo de la policondensación.

Si la proporción molar de la solución del catalizador no es la proporción molar de M:Al deseada en la fase de fusión para polimerizar el producto de fusión del poliéster, la presente invención permite la flexibilidad de alimentar la fase de fusión mediante un flujo de la solución del catalizador estable de la invención mientras que también se alimenta el procedimiento de fase de fusión mediante otro flujo de entrada separado de metal alcalinotérreo o alcalino M. De esta forma, se obtiene el beneficio de utilizar una solución de catalizador estable que presenta una proporción molar de M:Al dentro de un intervalo de entre 0,5:1 a 1,5:1 para minimizar la formación de un cuerpo de color amarillo en el producto de fusión del polímero, mientras que se retiene la flexibilidad de aumentar la proporción molar de M:Al en una línea de fabricación tan elevada como se desee para aumentar la velocidad de policondensación y reducir el tiempo de residencia donde la formación del cuerpo de color en el polímero no es de gran importancia, obteniendo de este modo una variedad de polímeros que presentan características diferentes en la misma línea de polimerización en la fase de fusión. Por consiguiente, la solución del catalizador de la invención se puede alimentar

en cualquier punto del procedimiento de la fase de fusión tal como se ha descrito anteriormente, mientras que simultáneamente se alimenta un flujo de entrada separado de metal alcalinotérreo o M alcalino antes o después o en el mismo momento en que se alimenta la solución del catalizador, preferentemente antes o en el mismo punto, para ajustar la proporción molar deseada de M:Al cuando sea necesario. -Por ejemplo, se puede alimentar un flujo de entrada del metal alcalinotérreo o M alcalino a la zona de esterificación y antes del 90 % de conversión, o antes del 70 % de conversión, o antes del 50 % de conversión, o antes del 40 % de conversión, o antes del 20 % de conversión, mientras que la solución del catalizador se puede alimentar en el punto situado entre un 90 % de conversión en la esterificación y la zona de policondensación cuando la lt.V. del producto de fusión es inferior a 0,3 dUg. Ambas alimentaciones pueden tener lugar simultáneamente en un proceso continuo para fabricar el polímero de poliéster. El flujo de alimentación del metal alcalinotérreo o de los metales alcalinos pueden ser los mismos metales alcalinotérreos o metales alcalinos diferentes a los utilizados en la solución del catalizador. Por ejemplo, M puede ser Li en la solución del catalizador que contiene Al, y M puede ser Na o K en el flujo de alimentación dividido. Esto permite más flexibilidad al utilizar dos o más metales alcalinotérreos o M alcalinos en la misma línea o procedimiento de polimerización en fase de fusión si se desea.

- 15 En una forma de realización en la que el compuesto de fósforo se añade al procedimiento de polimerización en fase de fusión, el estabilizador catalítico se añade al producto de fusión del poliéster más tarde durante el transcurso de policondensación y antes de la solidificación. El desactivador se añade al producto de fusión del poliéster más tarde en el transcurso de la reacción de policondensación cuando se cumplen una o más de las siguientes condiciones o un poco después y antes de la solidificación del producto de fusión del poliéster:
- a) el producto de fusión del poliéster alcanza una lt.V. de por lo menos 0,50 dUg o
 - b) se aplica el vacío al producto fusión del poliéster, si existe, es liberado, o
 - c) si el producto de fusión del poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase de fusión, añadiendo un compuesto de fósforo en el reactor final para formar el polímero de poliéster o entre el reactor final y antes del corte para cortar el producto de fusión del poliéster, o
 - d) si el producto de fusión del poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase de fusión, seguido de por lo menos un 85 % del tiempo para la policondensación del producto de fusión del poliéster; o
 - e) la lt.V. del producto de fusión del poliéster está dentro de +/- 0,15 dl/g de la lt.V. obtenida en la solidificación; o
 - f) en un periodo de 20 minutos o menos de la solidificación del producto de fusión del poliéster.

En una forma de realización, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster después de que el producto de fusión del poliéster alcance una lt.V. de por lo menos 0,50 dUg, o por lo menos 0,55 dL/g, o por lo menos 0,60 dUg, o por lo menos 0,65 dUg, o por lo menos 0,68 dUg, o por lo menos 0,70 dL/g, o por lo menos 0,72 dUg, o por lo menos 0,76 dUg, o por lo menos 0,78 dUg, y más preferentemente, independientemente de cuando se añade el desactivador, el polímero resultante que se obtiene de la fabricación de la fase de fusión presenta una lt.V. de por lo menos 0,68 dl/g.

40 En otra forma de realización, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster durante o después de la liberación de vacío del producto de fusión del poliéster sometido a unas reacciones de policondensación, o después de que la presión en una zona de policondensación o reacción alcance un nivel de 40 kPa [300 mm Hg], o 60 kPa [450 mm Hg] o superior, o 80 kPa [600 mm Hg] o superior, o a una presión atmosférica o superior, y preferentemente antes de que el producto de fusión del poliéster se solidifique.

45 En otra forma de realización, el desactivador se añade en una localización próxima o en el extremo de un reactor final o entre el reactor final y antes del corte. Por ejemplo, el desactivador se añade en el último reactor de policondensación en una localización próxima a la salida del último reactor de policondensación, o en un conducto conectado directa o indirectamente al último reactor de policondensación y una bomba de engranajes o un extrusor que proporciona la fuerza motriz para conducir el producto de fusión a través de una matriz para cortar en el lugar en el que dicho conducto se coloca al revés de o proximal a la salida o al final del último reactor de policondensación, o al conducto de entrada en el último reactor policondensación.

En otra forma de realización adicional, el desactivador se añade a la fusión del poliéster después de por lo menos un 85 %, o por lo menos un 90 %, o por lo menos un 95 %, o por lo menos un 98 %, o aproximadamente un 100 % del tiempo de policondensación. El tiempo de policondensación se mide como el tiempo transcurrido entre el inicio de la zona de policondensación y la salida del producto de fusión del poliéster del último reactor de policondensación.

En otra forma de realización, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster cuando la lt.V. del producto de fusión del poliéster está dentro de 0,10 dUg, o dentro de 0,05 dl/g, o dentro de 0,030 dL/g, o dentro de 0,02 de la

It.V. Obtenida en la solidificación.

En otra forma de realización adicional, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster en un momento dentro de 20 minutos, o dentro de 10 minutos o menos, o 5 minutos o menos, o 3 minutos o menos de la solidificación del producto de fusión del poliéster. La solidificación del producto de fusión del poliéster tiene lugar normalmente cuando el producto de fusión se fuerza a través de una matriz a un baño de agua y se corta en granzas, o en un procedimiento de fusión para moldear cuando el producto de fusión se moldea por inyección en un artículo moldeado.

10 En otra forma de realización más preferida, cada una de las formas de realización identificadas en esta invención tienen lugar en un procedimiento de fabricación continuo en el que la producción del procedimiento de fase de fusión es de por lo menos 1 tonelada/día, o por lo menos 50 toneladas/día, o por lo menos 100 toneladas/día, o por lo menos 200 toneladas/día, o por lo menos 300 toneladas/día, o por lo menos 400 toneladas/día, o por lo menos 500 toneladas/día de polímero de poliéster en un estado de funcionamiento continuo.

15 El tiempo de reacción del producto de fusión desde una It.V. de 0,40 dUg y hasta una It.V. dentro de un intervalo de por lo menos 0,68 dL/g hasta 0,94 dUg es de 150 minutos o menor, o 120 minutos o menor, o 90 minutos o menor, o 50 minutos o menor. La It.V. diana se sitúa preferentemente entre 0,84 y 0,94 dUg antes de la desactivación/estabilización, el vacío que se aplica se sitúa preferentemente entre 0, 5 y 1,0 torr, y la temperatura se sitúa preferentemente entre 275 °C y 285 °C.

La estabilización o desactivación del catalizador tardía o próxima al final de un procedimiento en fase de fusión puede dar como resultado partículas de poliéster que, en ausencia de captadores de acetaldehído (AA), generan menos AA durante un procedimiento de fusión posterior. Con la adición tardía de un compuesto de fósforo, los sistemas catalizadores de Al/metal alcalinotérreo o alcalino pueden producir polímeros de poliéster con una velocidad de generación de AA inferiores a los polímeros de poliéster fabricados sin la presencia de un desactivador de catalizadores o poliésteres formados con catalizadores de antimonio convencionales que se desactivan más tarde de forma similar con un compuesto de fósforo. Con la adición tardía de un compuesto de fósforo al producto de fusión del poliéster catalizado con un sistema aluminio/metal alcalinotérreo o alcalino, ahora es posible obtener un polímero de poliéster que presenta niveles de AA libre y una velocidad de generación de AA lo suficientemente baja para su uso en aplicaciones de botellas de agua sin la necesidad de añadir captadores de AA u otros aditivos para disminuir el AA. Además, se puede obtener este tipo de polímero que presenta tanto niveles bajos de AA libre como velocidades bajas de generación de AA sin la presencia de un aditivo para disminuir el AA con una It.V. elevada. (por lo menos 0,68 dUg, o por lo menos 0,70 dL/g, o por lo menos 0,72 dUg, o por lo menos 0,74 dL/g, o por lo menos 0,76 dL/g, o por lo menos 0,80 dL/g, o por lo menos 0,84 It.V.) en la fase de fusión sin la necesidad de polimerización del polímero en estado sólido. Algunas combinaciones de catalizadores, algunos niveles de fósforo en PET de una adición tardía, y algunas especificaciones de botellas de agua pueden necesitar un tratamiento breve de eliminación de AA para disminuir AA libre por debajo de 2 ppm antes de comenzar el procedimiento de moldeado por inyección.

40 Las composiciones del polímero de poliéster fabricadas con la composición, cuando cristalizan parcialmente a un grado de cristalinidad de por lo menos un 20 %, presenta una L* de por lo menos 70, o por lo menos 73, o por lo menos 76, o por lo menos 79, y una It.V. de por lo menos 0,70 dUg, o por lo menos 0,72 dUg, o por lo menos 0,76 dUg obtenida en la fase de fusión.

45 Las partículas de la invención se empaquetan directamente o indirectamente a granel en contenedores de transporte, que después se envían a clientes o distribuidores. Es preferible someter las partículas cristalizadas a cualquier procedimiento de forma realización descrita en la presente invención sin una polimerización en estado sólido en cualquier momento antes del empaquetado de las partículas en los contenedores para su transporte.

50 Los contenedores para el transporte son contenedores usados para transporte por tierra, mar o aire. Los ejemplos incluyen trenes de mercancías, contenedores de camiones articulados, cajas Gaylord, bodegas de barcos o cualquier otro contenedor que se use para transportar partículas de poliéster acabadas a un cliente. Los clientes son normalmente entidades transformadoras que transforman las partículas en preformas u otros artículos moldeados.

55 Los contenedores de transporte contienen partículas de poliéster a granel. Las partículas a granel ocupan un volumen de por lo menos 3 metros cúbicos. En formas de realización preferidas, las partículas a granel en los contenedores de transporte ocupan un volumen de por lo menos 5 metros cúbicos, o por lo menos 10 metros cúbicos.

60

- En una forma de realización, se proporcionan partículas de polímero de poliéster acabadas que presentan una lt.V. media de por lo menos 0,68 dUg, o 0,70 dUg, o 0,74 dUg, o 0,76 dUg, obtenidas en una polimerización en fase de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o inferior o 5 ppm o inferior; donde dichas partículas contienen aluminio en una cantidad de por lo menos 3 ppm, o por lo menos 5 ppm, o por lo menos 10 ppm, o por lo menos 15 ppm, o por lo menos 20 ppm en base al peso de los polímeros, y además contiene los residuos de un disolvente éter polihidroxilado y que o reacciona en la cadena del poliéster, o reacciona como un grupo terminal de la cadena del poliéster, o reacciona en un polímero de poliéster mediante transesterificación. El disolvente puede reaccionar dentro de la cadena del polímero durante la polimerización en fase de fusión de forma que el polímero de poliéster contiene una unidad o unidades aleatorias repetidas del residuo del disolvente éter polihidroxilado. Preferentemente, las partículas de poliéster en el contenedor de transporte también presentan un nivel de cristalinidad de por lo menos un 20 %, preferentemente por lo menos un 30 %; y las partículas también contienen un nivel diferente a cero de un metal alcalinotérreo o metal alcalino, junto con un nivel diferente a cero de fósforo. Las partículas se colocan preferentemente en un contenedor de transporte. Más preferentemente, las partículas no se han polimerizado a estado sólido. Partículas "completadas" significa partículas que se han sometido por parte del fabricante de las partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula lista para ser alimentada en unas tolvas de secado asociadas a una máquina de moldeado o directamente a una máquina de moldeado usada para convertir las partículas en artículos sin etapas de procesamiento posteriores realizadas por el fabricante de partículas.
- 20 Artículos adecuados que se forman a partir de las composiciones de polímero de poliéster fabricadas con la composición de la invención son, sábanas, preformas de botellas, preformas de botellas de bebidas y botellas moldeadas por soplado hechas a partir de las mismas.

- Esta invención se puede ilustrar además con los ejemplos adicionales de sus formas de realización, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no representan limitaciones del alcance de la invención

Ejemplos

- 30 Las soluciones de la invención pueden mostrar la formación de grumos aunque son soluciones en las que no hay precipitación. Los precipitados se consideran formados cuando mediante una inspección visual se puede observar la presencia de partículas de metal catalizador depositadas en el fondo del recipiente.

Ejemplo 1: Mezclas de Litio - Aluminio en PEG

- 35 Se prepararon unas series de mezclas de Litio-Aluminio en soluciones de polietilenglicol con un peso molecular medio (M_n) de 200 (PEG 200) y etilenglicol (EG). La fuente de litio usada fue hidróxido de litio monohidratado y la fuente de aluminio fue isopropóxido de aluminio.
- 40 Las mezclas se prepararon en una placa de agitación caliente, con la temperatura controlada mediante un termopar localizado en una blanco de EG en el centro de la placa. La temperatura diana fue de 125 °C. La agitación se realizó mediante una barrita agitadora magnética. La velocidad de agitación fue de 400 rpm. Las mezclas se prepararon en botellas de 125 ml con tapones tabicados. Para la entrada de nitrógeno se usó una aguja hipodérmica pequeña para permitir que el nitrógeno barriera las mezclas mientras se calentaban. Después, para la salida de nitrógeno, se utilizaron dos agujas hipodérmicas pequeñas. La velocidad de flujo no se midió de forma cuantitativa pero se realizó una medición cualitativa (es decir, cuando se percibió una pequeña onda en la mezcla, se consideró que el flujo era suficiente).

- Después de que el blanco de EG alcanzara 125 °C (tardó aproximadamente 45 minutos), se dejó que las mezclas se siguieran agitando y calentando durante otras 3,5 horas. Al final de este periodo de tiempo, se extrajeron de la placa calefactora y se eliminó el barrido de nitrógeno.

- Un conjunto de las muestras se dejó a temperatura ambiente. Se observaron diariamente para ver cuando/ si salían de la solución (durante un periodo de 14 días). Se preparó otro grupo de muestras de la misma forma pero tras la finalización se colocaron en un horno a 65 °C. Se volvieron a realizar observaciones durante un periodo de 14 días.

- Mientras que el primer grupo de muestras se preparó solo a una proporción molar de 1 a 1 de litio a aluminio (con un contenido diana de aluminio de 3000 ppm), el segundo grupo contiene mezclas con una proporción molar de 1 a 1, 3 a 1 y 5 a 1, con la mismo contenido diana de aluminio de 3000 ppm. La Tabla 1 muestra los productos químicos usados para preparar las muestras, y durante cuánto tiempo se mantuvo cada mezcla en la solución.

La solución con una proporción molar de 1a 1 preparada en 100 % de PEG 200 permaneció en la solución durante todo el periodo de observación de 14 días. Se puede añadir hasta un 25 % de EG a la solución PEG 200 y mantener todavía la solubilidad durante 14 días del catalizador con una proporción molar de 1:1 a 65 °C. Sin embargo, las 5 proporciones molares de 3:1 y 5:1 del catalizador preparadas en una mezcla de 25 % de EG/75 % de PEG 200 no permanecieron en la solución ni tan solo un día a 65 °C.

Tabla 1

Descripción de la mezcla (porcentaje en peso PEG 200)	Proporción molar (Li a Al)	Temperatura de observación: 65 °C o Temperatura ambiente	Isopropóxido de aluminio (gramos)	Hidróxido de litio monohidratado (gramos)	PEG 200 (gramos)	EG (gramos)	Tiempo en la solución (días)
10 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	5	45	0
20 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	10	40	0
40 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	20	30	0
45 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	22,5	27,5	0
50 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	25	25	1
55 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	27,5	22,5	1
60 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	30	20	2
100 %	1 a 1	Temperatura Ambiente	1,15	0,23	50	0	14
0 %	1 a 1	65 C	1,15	0,23	0	50	0
25 %	1 a 1	65 C	1,15	0,23	12,75	37,5	0
50 %	1 a 1	65 C	1,15	0,23	25	25	3
75 %	1 a 1	65 C	1,15	0,23	37,5	12,5	14
0 %	3 a 1	65 C	1,15	0,69	0	50	14
25 %	3 a 1	65 C	1,15	0,69	12,75	37,5	0
50 %	3 a 1	65 C	1,15	0,69	25	25	0
75 %	3 a 1	65 C	1,15	0,69	37,5	12,5	0
0 %	5 a 1	65 C	1,15	1,15	0	50	14*
25 %	5 a 1	65 C	1,15	1,15	12,75	37,5	0
50 %	5 a 1	65 C	1,15	1,15	25	25	0
75 %	5 a 1	65C	1,15	1,15	37,5	12,5	0

* Inicialmente, se observó una pequeña cantidad de material insoluble, y después de permanecer durante 14 días, no pareció que el número de esas partículas aumentara.

10 Ejemplo 2: Mezclas de Litio - Aluminio en DEG

Los experimentos descritos en este Ejemplo 2 demuestran que se pueden preparar soluciones 1:1 de Li/Al en

dietilenglicol ("DEG") muy estables y que estas soluciones proporcionan actividad catalítica y propiedades del polímero equivalentes a las mezclas creadas en EG.

- Todas las mezclas catalíticas se prepararon en una frasco de vidrio de 250 ml que contenía una barrita agitadora magnética y un tapón tabicado forrado. Se perforó un agujero de ¼ de pulgada a través del tabique para que sirviera tanto de entrada de nitrógeno como de ventilación durante el calentamiento. Se añadieron los niveles deseados de litio, aluminio y glicol al frasco catalizador. En todos los casos, el litio se añadió antes como hidróxido de litio monohidratado seguido de aluminio como isopropóxido de aluminio. Después, se añadió el glicol bien como dietilenglicol o como una mezcla de etilenglicol/dietilenglicol. Las soluciones se calentaron en una placa calefactora equipada con cinco secciones de calor. La sección de calentamiento medio contenía un blanco de EG equipado con un termopar de acero inoxidable para controlar su temperatura. Las secciones restantes, ubicadas en cada esquina, se utilizaron para todas las mezclas de catalizador Li/Al. Las temperaturas de la solución se estimaron en base al blanco de EG. Las soluciones se prepararon a 60, 90 y 120 °C bajo un barrido de N₂ (1,2 SCFH) con una velocidad de agitación de 300 rpm. Los tiempos de calentamiento variaron de un mínimo de 3 horas a un máximo de 24 horas. Cada solución se evaluó visualmente para determinar su solubilidad y color. Después de que se completara el calentamiento, las soluciones se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Las soluciones se inspeccionaron periódicamente durante un periodo de 22 días para determinar su estabilidad frente a la precipitación. En algunos casos, las soluciones se colocaron en una estufa programada a 65 °C para evaluar su estabilidad. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20

Tabla 4: Li/Al en mezclas de DEG y EG/DEG

	Li	Al	molar relación	rxn. Temperatura	estimado Tiempo para obtener la solución	estabilidad a 25 °C	Estabilidad a 65°C
disolvente	(ppm)	(ppm)	Li: Al	(°C)	(h)	(días)	(días)
DEG	800	3000	1:1	125	2,25	>22	>18
DEG	2400	3000	3:1	125	1,75	>22	SD
50 %DEG / 50 %EG	2400	3000	3:1	125	1,5	>22	>18
DEG	4000	3000	5:1	125	2,25	SD	SD
DEG	800	3000	1:1	90	6,25	>21	>18
DEG	2400	3000	3:1	90	5	>21	SD
50 %DEG / 50 %EG	2400	3000	3:1	90	5	>21	>18
DEG	4000	3000	5:1	90	>24	SD	SD
DEG	800	3000	1:1	60	>24	SD	SD
DEG	2400	3000	3:1	60	>24	SD	SD
50 %DEG / 50 %EG	2400	3000	3:1	60	>24	>18	>18
DEG	4000	3000	5:1	60	>24	SD	SD
50 %DEG / 50 %EG	800	3000	1:1	125	2	3 a 5	SD
25 %DEG / 175 %EG	800	3000	1:1	125	2	1	SD
25 %DEG / 75 %EG	2400	3000	3:1	125	1,25	>17	10 a 15
10 %DEG / 90 %EG	2400	3000	3:1	125	1.25	>17	>18

			molar	rxn.	estimado	estabilidad	Estabilidad
	Li	Al	relación	Temperatura	Tiempo para obtener la solución	a 25 °C	a 65°C
disolvente	(ppm)	(ppm)	Li: Al	(°C)	(h)	(días)	(días)
10 %DEG / 90 %EG	800	3000	1:1	125	1,75	<1	SD
EG	800	3000	1:1	125	1,75	<0,5	SD
EG	2400	3000	3:1	125	1,25	~16	5 a 13
SD = sin determinar							

Los resultados indicados en la Tabla 4 muestran que las soluciones catalíticas con una proporción molar de 1:1 de Li a Al creadas con DEG a temperaturas de reacción de 90 °C y 125 °C que se permiten enfriar en condiciones ambientales o se mantienen a 65 °C son claras y estables contra la precipitación durante un periodo de por lo menos una (1) semana, y en muchos casos durante 22 días. Las soluciones catalíticas con una proporción molar de 1:1 de Li a Al que contienen mezclas de EG con DEG son más propensas a precipitar, y en un 100 % de EG, precipitan en la solución inmediatamente cuando se enfrían en condiciones ambientales. Un catalizador en DEG en proporciones molares de 3:1 de Li a Al también es estable. La estabilidad de las muestras con proporción molar de 5:1 no se determinaron ya que se determinó previamente que las proporciones molares de 5:1 de catalizador Li:Al son estables durante largos periodos de tiempo en 100 % de etilenglicol como solvente. Cuando se añade EG como disolvente adicional, el catalizador tiende a volverse más soluble al aumentar la proporción molar de Li:Al, y se vuelve menos soluble a medida que la proporción molar de Li:Al se aproxima a 1:1. Este fenómeno es más evidente cuando la cantidad de EG en la mezcla de disolvente aumenta. Por consiguiente, cuando se mezcla EG u otros disolventes con DEG a proporción molar de M:Al se debería ajustar para garantizar que la solución continúa siendo estable.

Ejemplo 3: Preparación de soluciones concentradas de Li/Al en DEG

Los datos en la Tabla 5 ilustran la solubilidad máxima de una solución del catalizador Li:Al a 1:1 en DEG. Los porcentajes en peso indicados en la Tabla 5 se basan en la cantidad de Al cargada. Sin embargo, hemos determinado mediante pruebas del producto final utilizando ICP-OES que la concentración de Li y Al era superior a la cargada, probablemente debido a pérdidas de isopropanol, agua y DEG durante la preparación. Para la solución de Al con 1,69 % en peso (cargado), la cantidad medida de Al fue de 2,5 % en peso y la cantidad medida de Li fue de 0,54 % en peso. La solubilidad máxima de Al en DEG a una proporción molar de 1:1 de Li/Al es de aproximadamente 2,5 % en peso. Se prefieren las soluciones muy concentradas ya que minimizan la cantidad de DEG incorporado en el polímero desde la mezcla de catalizadores. Las mezclas se prepararon a 125 °C en una placa caliente con barrido de nitrógeno. La velocidad de flujo del barrido de nitrógeno no se cuantificó, pero se determinó visualmente como un flujo suficiente para provocar una onda en el líquido (como se describe en el Ejemplo 1). Las soluciones de catalizador se mantuvieron a 65 °C y a temperatura ambiente. Se realizaron observaciones diariamente.

Tabla 5

Mezclas colocadas en una estufa a 65 °C						
Día	0,38 % en peso de Al	0,51 % en peso de Al	0,64 % en peso de Al	0,76 % en peso de Al	0,89 % en peso de Al	1,69 % en peso de Al (2,5 % en peso de Al medido)
0 (después de la terminación)	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
terminación) 1	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
2	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada

Mezclas colocadas en una estufa a 65 °C						
Día	0,38 % en peso de Al	0,51 % en peso de Al	0,64 % en peso de Al	0,76 % en peso de Al	0,89 % en peso de Al	1,69 % en peso de Al (2,5 % en peso de Al medido)
3	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
4	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
5	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
6	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
7	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
8	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
9	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
10	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
11	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
12	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
13	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
14	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
Mezclas dejadas a temperatura ambiente						
Día	0,38 % en peso de Al	0,51 % en peso de Al	0,64 % en peso de Al	0,76 % en peso de Al	0,89 % en peso de Al	1,69 % en peso de Al (2,5 % en peso de Al medido)
0 (después de la terminación)	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
1	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
2	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
3	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
4	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
5	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada

Mezclas colocadas en una estufa a 65 °C						
Día	0,38 % en peso de Al	0,51 % en peso de Al	0,64 % en peso de Al	0,76 % en peso de Al	0,89 % en peso de Al	1,69 % en peso de Al (2,5 % en peso de Al medido)
6	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
7	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
8	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
9	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
10	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
11	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
12	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
13	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada
14	clara	clara	clara	clara	clara	ligeramente empañada

Ejemplo 4: Preparación del polímero a partir de mezclas de Li/Al en DEG y mezclas de DEG/EG

- Las soluciones de catalizadores de Litio / Aluminio preparadas con un 0, un 50 y un 100 % en peso de DEG se evaluaron durante la polimerización en fase de fusión del PET para determinar su actividad catalítica. La concentración de Al en estas soluciones se fijó en 3000 ppm, excepto para el Ejemplo 4-7 que fue una solución de Al al 2,5 % en peso. Las polimerizaciones de PET se realizaron en una plataforma de polímero Camila automatizada usando las condiciones indicadas en la Tabla 6. En todos los casos, la proporción molar de Li/Al se fijó en 1:1 y el catalizador se añadió a un oligómero basado en TPA antes del calentamiento. Los polímeros completados se molieron para obtener unos granos aproximadamente 3 mm y se caracterizaron mediante los ensayos siguientes:
- Viscosidad inherente: Viscosímetro capilar en una solución al 60 % fenol / 40 % tetracloroetano
- Composición: Cromatografía de gases:
- Nivel de Li/Al/P: Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)
- Color: Espectrocolorímetro Ultrascan XE

Tabla 6: Procedimiento Camila para la preparación de PET con Li: Al: mezclas DEG

Etapa	Tiempo	Temperatura	Vac.	Agitación
No	(min.)	(centígrados)	(torr)	(rpm)
1	0,1	265	760	0
2	10	265	760	150
3	2	265	760	150
4	20	265	760	300
5	2	265	760	300
6	2	265	330	300
7	1	265	330	300

Etapa	Tiempo	Temperatura	Vac.	Agitación
No	(min.)	(centígrados)	(torr)	(rpm)
8	50	278	30	300
9	2	278	30	300
10	1	278	30	200
11	20	278	30	200
12	2	278	4	200
13	60	278	4	200
14	2	278	0,5	30
15	100	278	0,5	30
16	3	278	650	30
17	2	278	650	30
18	1	278	140	45
19	5	278	140	45
20	1	278	150	0
Tiempo=	286,1	min. o	4,77	h

Tabla 7: Datos del polímero de Li: Al (proporción molar 1:1 de Li:Al)

				ICP	ICP			
Polímero	% en peso de EG	% en peso de DEG	lhv.	Li	AL	Gránulo	Gránulo	Gránulo
Ejemplo 4-	In mezcla cat.	In mezcla cat.	(dL/g)	(ppm)	(ppm)	L*	a*	b*
1	0	100	0,89	10,2	40,2	83,9	-2,3	9,1
2	100	0	0,94	10,7	41,9	82,0	-2,2	9,3
3	50	50	0,91	10,8	42,4	85,6	-1,9	11,0
4	50	50	0,96	10,0	40,5	83,6	-2,3	10,5
5	100	0	0,93	10,6	41,9	80,9	-2,0	9,9
6	0	100	0,93	10,3	40,4	84,6	-1,4	12,6
7*	0	100	0,90	10,3	44,0	84,9	-2,1	9,6

Los resultados proporcionados en la Tabla 7 demuestran que los polímeros creados con un catalizador con una proporción molar de 1:1 de Li a Al en DEG, y mezclas de EG/DEG, presentan velocidades de polimerización, color del polímero y empañado del polímero similares, en comparación con los polímeros en los que el catalizador estaba contenido únicamente en EG.

Ejemplo 5: Dilución de la mezcla concentrada de DEG en EG

10

En el siguiente experimento, se diluyó una mezcla concentrada de Li/Al en DEG (2,5 % en peso de Al y 0,54 % en peso de Li) que era clara y no contenía precipitado en EG para proporcionar las concentraciones de Al indicadas de la siguiente forma:

Tabla 8

Muestra	gramos de una solución de Al al 2,2 % en peso en DEG	gramos de EG	proporción de peso de DEG:EG	ppm Al	ppm Li	proporción molar Li/Al
5-1	1,36	8,64	6,4:1	3400	730	0,8:1
5-2	2,77	7,28	2,7:1	6800	1500	0,9:1
5-3	4,08	5,92	1,5:1	10.100	2200	0,9:1

En cada una de las muestras 5-1, 5-2, y 5-3, las soluciones eran inicialmente claras e incoloras cuando se mezclaron por primera vez. Sin embargo, las soluciones precipitaron durante la noche y formaron precipitados blancos lechosos. Los resultados indican que las soluciones de aluminio tienden a precipitar en presencia de EG en concentraciones de Al de 3000 o superiores. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 4, una proporción molar de 1:1 y 3:1 de Li/Al en concentraciones de Al de 3000 en un 100 % de DEG permanecieron estables durante dos semanas.

Ejemplo 6:

Este ejemplo ilustra el beneficio de una velocidad de flujo de nitrógeno elevada durante la preparación de la solución del catalizador. Las mezclas de catalizador se prepararon cargando 4,65 gramos de hidróxido de litio monohidratado, 22,71 gramos de isopropóxido de aluminio y 150 gramos de DEG en un recipiente de reacción. El frasco estaba equipado con una entrada para el barrido de nitrógeno, una manta calefactora, un termopar para medir la temperatura de reacción, una varilla agitadora magnética y una cabeza de destilación conectada a un condensador con camisa de agua para extraer los subproductos volátiles de la reacción. La velocidad de calentamiento fue de 1,7 °C/minuto (es decir, el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 125 °C tardó aproximadamente 1 hora). La reacción se calentó con agitación y usando una velocidad de flujo de nitrógeno como se indica en la Tabla 9.

Tabla 9:

Experimento	Velocidad de flujo de barrido de nitrógeno, SCFH	Observaciones
A	1,25 (alto)	Solubilidad conseguida después de mantener la temperatura de reacción a 125 °C durante 1 hora.
B	1,25 (alto)	Se añadió hidróxido de litio monohidratado y DEG a un frasco y se calentó durante la noche (16,5 h) a 125 °C con agitación y barrido de nitrógeno; después se cargó isopropóxido de aluminio y la solubilidad apareció a los 30 minutos a 125 °C.
C	0,25 (bajo) seguido de 1,25 (alto)	La solubilidad no se consiguió después de 1,5 h a 125 °C; el barrido de nitrógeno se aumentó a 1,25 SCFH y después de 3,5 h adicionales de calentamiento a 125 °C se consiguió la solubilidad.
D	0,25 (bajo)	Después de 19 h de calentamiento a 125 °C la solubilidad fue incompleta.

En el Experimento A, la solubilidad se completó con una hora de calentamiento a 125 °C con un barrido elevado de nitrógeno de 1,25 SCFH. El Experimento B ilustra que el hidróxido de litio se puede disolver previamente antes de la adición de isopropóxido de aluminio y se obtiene una solubilidad ligeramente más rápida. Los Experimentos C y D ilustran que la velocidad de disolución se frena cuando se usa un barrido de nitrógeno bajo en relación al barrido de nitrógeno elevado.

REIVINDICACIONES

1. Solución que comprende:
(i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
5 (ii) metal de aluminio y
(iii) un disolvente éter polihidroxiado,
donde la proporción molar de M:Al se sitúa en un intervalo entre 0,2:1 a 4:1 o inferior.
- 2 Solución de la reivindicación 1 donde la solución permanece como una solución durante un periodo
10 de por lo menos tres (3) semanas en condiciones ambientales.
3. Solución de la reivindicación 1 donde el compuesto de aluminio está representado por la fórmula:
$$\text{Al}[\text{OR}]_a[\text{OR}']_b[\text{OR}'']_c[\text{R}''']_d$$

15 donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o hidrógeno, R''' es un grupo aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y $a+b+c+d$ no es superior a 3.
4. Solución de la reivindicación 1 donde el compuesto de aluminio comprende sales de ácido carboxílico
20 de aluminio.
5. Solución de la reivindicación 4, donde el compuesto de aluminio comprende alcoholatos de aluminio.
6. Solución de la reivindicación 1, donde la solución contiene por lo menos 5000 ppm de aluminio en
25 base al peso de la solución.
7. Solución de la reivindicación 1, donde M comprende Li o Na.
8. Solución de la reivindicación 1, donde la cantidad de metal alcalinotérreo o metal alcalino se sitúa en
30 un intervalo de entre 700 ppm y 10 % en peso, en base al peso de la solución.
9. Solución de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el solvente comprende dietilenglicol, un poliol de poliéster polioxiálquilenos o combinaciones de los mismos.
- 35 10. Solución de polímero de poliéster que comprende una solución de un sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
11. Procedimiento para la fabricación de una composición de polímero de poliéster que comprende la adición de una solución al procedimiento de polimerización en fase de fusión para la fabricación de un polímero de
40 poliéster, comprendiendo dicha solución:
(i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
(ii) metal de aluminio y
(iii) un disolvente éter polihidroxiado,
donde la proporción molar de M:Al se sitúa dentro de un intervalo de entre 0,2:1 a 4:1
45 12. Procedimiento para la fabricación de una solución, que comprende la combinación:
(i) M, donde M está representado por un metal alcalinotérreo o un metal alcalino y
(ii) metal de aluminio y
(iii) un disolvente éter polihidroxiado,
50 donde la proporción molar de M:Al se sitúa dentro de un intervalo de entre 0,2:1 a 4:1, el calentamiento de dicha solución, y el paso de un flujo de gas sobre la superficie de dicha solución durante por lo menos una porción de dicho calentamiento.