

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 728**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2008 PCT/US2008/006163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2008 WO08150350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2008 E 08767691 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2164889**

54 Título: **Método para producir polímeros de poliéster de alto peso molecular con contenido reducido de acetaldehído**

30 Prioridad:

23.05.2007 US 805292

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

04.10.2017

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)
200 SOUTH WILCOX DRIVE
KINGSPORT TN 37660, MX**

72 Inventor/es:

JERNIGAN, MARY, THERESE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 635 728 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

Método para producir polímeros de poliéster de alto peso molecular con contenido reducido de acetaldehído

5 1. Campo de la invención

La presente invención atañe a procedimientos para producir polímeros de poliéster de alta viscosidad intrínseca policondensados en fase fundida usando catalizador de titanio que tienen bajo acetaldehído libre ("AA") y exhiben bajas tasas de generación de acetaldehído.

10

2. Antecedentes de la técnica

El poli(tereftalato de etileno) ("PET") se usa ampliamente en aplicaciones de envasado, en particular como envases de bebida. En estas aplicaciones, es importante que el PET tenga un peso molecular relativamente alto, expresado generalmente como viscosidad inherente ("V. ih.") o viscosidad intrínseca ("V. int.") y bajas cantidades de acetaldehído (AA). El acetaldehído tiene un sabor perceptible y puede detectarse por las papilas gustativas humanas a bajos niveles. Cuando se conforman por soplado preformas hasta botellas, los niveles inaceptablemente altos de AA afectan adversamente al sabor de la bebida contenida en dichas botellas.

20 El proceso de producción de PET convencional empieza con la esterificación predominantemente de ácido tereftálico y etilenglicol, o el intercambio de éster predominantemente de tereftalato de dimetilo y etilenglicol. La esterificación no tiene que estar catalizada. Los catalizadores de intercambio de éster típicos, que pueden usarse separadamente o en combinación, incluyen alcóxidos de titanio, ésteres de estaño (II) o (IV), acetatos o benzoatos de cinc, manganeso o magnesio y/u otros de tales materiales catalizadores que son bien conocidos por los especialistas en la materia. Se somete entonces la mezcla resultante a policondensación en fusión a temperatura elevada, por ejemplo 285 °C, en presencia de un catalizador adecuado. Se han usado como catalizadores de policondensación compuestos de Sn, Sb, Ge, Ti u otros.

30 Después de la policondensación en fase fundida, que consigue generalmente una viscosidad inherente en el intervalo de 0,5 a 0,65, se extruye el poliéster, se enfría y se corta en gránulos, que se someten entonces a un proceso de cristalización donde al menos el exterior de los gránulos se vuelve cristalino. Esta cristalinidad es necesaria para prevenir la sinterización y aglomeración en una polimerización en estado sólido posterior. La cristalización y reasociación tienen lugar en un lecho fluidificado a temperaturas de, por ejemplo, 160-220 °C, durante varias horas como se discute en el documento WO 02/18472 A2 y en las patentes de EE.UU. nº 4.161.571, 35 5.090.134, 5.114.570 y 5.410.984.

La polimerización en estado sólido o "polimerización en sólido" se efectúa para aumentar la viscosidad intrínseca del polímero en estado sólido. Los productos volátiles tales como acetaldehído se retiran a vacío o mediante un flujo de gas inerte (p.ej. nitrógeno) en las operaciones de polimerización en estado sólido.

40

La polimerización en sólido tiene la ventaja de que pueden conseguirse viscosidades inherentes relativamente altas. Tiene la ventaja adicional de que el contenido de acetaldehído libre del polímero se rebaja sustancialmente por la retirada del acetaldehído libre por volatilización. La polimerización en sólido tiene las desventajas considerables del alto uso de energía y el largo tiempo de fabricación. Finalmente, la polimerización en estado sólido causa que los aglomerados desarrollen gradientes de peso molecular de cubierta a núcleo que dan como resultado una pérdida de la viscosidad inherente durante el moldeo de artículos; se teoriza que la pérdida de V. ih. es debida al reequilibrado en la fusión.

45

El documento WO2006/138406 se refiere a un proceso para elaborar un polímero de poliéster de alta VI sin la adición de secuestrantes de AA a la fase fundida, proporcionando una partícula adecuada como alimentación a una zona de procesamiento de fusión posterior para elaborar preformas que tienen una tasa de generación de acetaldehído aceptable para la aplicación. El procedimiento comprende añadir un estabilizante y/o un desactivador de catalizador de Sb a una fusión polimérica que tiene una V. it. de al menos 0,68 dl/g, y solidificar posteriormente la fusión hasta partículas de polímero de poliéster sólidas o artículos moldeados que no contienen secuestrantes de acetaldehído orgánicos.

50

El documento US2007/066794 se refiere a poliésteres cuya policondensación se cataliza por catalizadores que contienen titanio, que son susceptibles de formación de acetaldehído durante la policondensación o posteriores operaciones de moldeo, y que se preparan con un bajo contenido de acetaldehído del acabado y una generación reducida de acetaldehído añadiendo una sal de amonio o amina de un ácido oxifosforoso.

60

El documento WO2008/097417 divulga un polímero de poliéster que comprende unidades de arilato de alquileo, teniendo dicho polímero una V. it. de al menos 0,72 dl/g, una concentración de extremos de vinilo de al menos 0,8 microequivalentes por gramo, una tasa de generación de AA de menos de 20 ppm y que se preparan mediante la

adición de un desactivador de catalizador tardíamente a la policondensación o tras refusión de un polímero de poliéster sólido.

5 El documento JP 4879896 divulgaba un procedimiento para producir poliéster donde se policondensa tereftalato de bis-(β^2 -hidroxietilo) o una mezcla de tereftalato de bis-(β^2 -hidroxietilo) y al menos otro compuesto bifuncional en presencia de un catalizador de compuesto de titanio, produciendo un poliéster con un alto grado de polimerización de modo que al menos un 85 % de las unidades estructurales repetidas del poliéster sean unidades de tereftalato de etileno, y donde se añade un compuesto de fósforo al poliéster fundido una vez se ha completado la reacción de policondensación.

10

Sería deseable eliminar la polimerización en sólido, pero hacer eso requeriría una policondensación en fase fundida más prolongada, es decir, mayores tiempos a temperaturas por encima del punto de fusión del poliéster. Siendo todos los demás parámetros iguales, la cantidad de AA libre generada en la fabricación en fase fundida y el número de precursores de AA elaborados en la fabricación en fase fundida aumentan drásticamente a medida que aumenta la V. it. (o el peso molecular) del polímero. Además, a medida que aumenta la V. it., se vuelve más difícil retirar el AA libre de la fusión de mayor viscosidad. El crecimiento de peso molecular en la fusión se ha limitado hasta hace poco típicamente a un número razonablemente bajo (p.ej., una V. it. de aproximadamente 0,65 dl/g o menos, más habitualmente entre 0,55 y 0,60 dl/g o menos), seguido de un acrecentamiento adicional del peso molecular del polímero en estado sólido.

20

Hay varias causas para la formación de AA libre y precursores de AA; los precursores de AA que contribuyen al AA adicional generado tras la fusión de las partículas de poliéster sólidas en el procesamiento de fusión posterior, tal como durante el moldeo por inyección de preformas de botella. Es una contribución a la formación de AA libre y precursores de AA durante la polimerización en fase fundida la degradación térmica de los polímeros de poliéster en la fase fundida, que se vuelve más prevalente a medida que aumenta la V. it. del polímero a altas temperaturas. Cuando no se usa la polimerización en estado sólido para aumentar el peso molecular, puede ser necesario un mayor tiempo de residencia en fase fundida para producir el peso molecular necesario para moldear más tarde preformas aceptables, que pueden conformarse por soplado posteriormente hasta botellas que tienen las propiedades requeridas para una aplicación dada. Esta exposición en fase fundida prolongada aumenta la extensión de la degradación térmica; por lo tanto producir PET exclusivamente en fase fundida con un AA libre aceptable y/o una tasa de generación de AA aceptable durante el moldeo posterior es mucho más complicado que el escenario convencional en que ocurre una parte del crecimiento molecular en un proceso en fase sólida. Junto con una etapa en fase fundida más corta que genera menos AA libre y menos precursores de AA, los procesos convencionales tienen la ventaja añadida de que el gas de polimerización en sólido arrastra la mayoría del AA libre (también descrito en la presente memoria como "AA residual") contenido sobre o en las partículas de poliéster sólidas.

35

Es otra contribución un catalizador de policondensación inadecuadamente estabilizado y/o desactivado usado en la fase fundida que puede, durante la fusión de partículas de poliéster sólidas en una zona de procesamiento de fusión, seguir catalizando la conversión de precursores de AA, que están presentes en el polímero debido a degradación térmica, formando AA libre durante el procesamiento de fusión posterior para formar el artículo. La estabilización y/o desactivación adecuada del catalizador de policondensación, por lo tanto, reduce la cantidad de AA libre generada durante el procesamiento de fusión para formar el artículo (reduce la tasa de generación de AA), aunque pueden estar presentes precursores de AA en la fusión. Aunque la estabilización y/o desactivación de catalizador reduce el AA libre generado en las etapas de procesamiento de fusión, se genera no obstante algo de AA libre. Se teoriza que puede haber una ruta no catalizada para la conversión de precursores en AA libre o que puede permanecer un menor nivel de actividad catalítica para convertir parte de la especie precursora de AA en AA libre o que ocurre catálisis ácida de precursores de AA a AA libre o que aparece alguna combinación de 2 o más de las 3 opciones anteriores; sin embargo, la invención no está limitada por la teoría. Además, la facilidad con la que pueden desactivarse los metales catalizadores difiere de metal a metal. Por ejemplo, los catalizadores basados en metal Ti pueden desactivarse con compuestos de fósforo, por ejemplo compuestos de fosfato.

50

El problema de controlar la presencia de AA libre y precursores de AA producidos en la fabricación en fase fundida se ha discutido en el documento EP 1.188.783 A2, equivalente a la patente de EE.UU. n.º 6.559.271 B2. Esta patente propone que puede limitarse la cantidad de AA libre y precursores de AA manteniendo la temperatura de reacción durante toda la etapa de policondensación por debajo de 280 °C, usando una baja dosificación de un catalizador de titanio altamente activo para limitar el tiempo de residencia del polímero en la fabricación en fase fundida y usando un exceso de secuestrante de AA añadido a la fabricación en fase fundida. Para controlar la generación de AA a partir de precursores de AA producidos en la fabricación en fase fundida, esta patente enseña a desactivar el catalizador con un compuesto de fósforo tardíamente hacia o después del final de la policondensación, para permitir que el catalizador promueva el crecimiento de peso molecular hasta una viscosidad intrínseca (V. it.) de 0,63 dl/g y mayor. Finalmente, la cantidad de secuestrante o aglutinante de AA añadida debe estar en exceso para limitar no solo el AA residual o libre producido en la fabricación en fase fundida, sino para limitar también de algún modo el AA libre que se genera en etapas de procesamiento de fusión posteriores.

60

Un problema con el enfoque de usar un secuestrante de acetaldehído es que son costosos independientemente de cuándo se añadan. Otro problema de añadir secuestrantes de acetaldehído a la fabricación en fase fundida es que se consume una parte del secuestrante por el acetaldehído libre presente en la fabricación en fase fundida, requiriendo así la adición de una cantidad en exceso de secuestrante para limitar el acetaldehído formado posteriormente. A medida que aumenta la cantidad de secuestrante de acetaldehído añadida a la fabricación en fase fundida, lo hacen los costes y el grado de matiz amarillo conferido al polímero por el secuestrante, especialmente si se usa una clase de secuestrantes que contiene grupos amina, como poliamidas de bajo peso molecular. La presencia de algunos secuestrantes de acetaldehído puede conducir también a una concentración aumentada de manchas negras en las partículas de poliéster o en la pieza moldeada. Además, la efectividad del secuestrante puede perjudicarse por experimentar dos historiales térmicos cuando se funde el poliéster, especialmente cuando uno de los historiales térmicos es bajo condiciones de alto vacío, alta temperatura y alta viscosidad (como en la policondensación en fase fundida), donde la estabilidad térmica de algunos tipos de secuestrante puede comprometerse y puede perderse debido a la volatilidad del secuestrante. Con algunos secuestrantes, la cantidad de color amarillo conferida por el secuestrante puede aumentar a medida que aumenta el número de historiales térmicos de fusión. Sería deseable, por lo tanto, producir partículas de polímero de poliéster de alta VI sólidas que no contuvieran secuestrantes de acetaldehído añadidos a la fase fundida pero que tuvieran sin embargo tanto una baja tasa de generación de AA como bajos niveles de acetaldehído residual cuando se alimentaran a una zona de procesamiento de fusión posterior.

La patente de EE.UU. nº 5.898.058 divulga el uso de uno cualquiera de un gran número de catalizadores de policondensación convencionales (con combinaciones de catalizadores de Sb y uno de catalizadores basados en Co, Zn, Mg, Mn o Ca ejemplificados y/o reivindicados) en que los catalizadores se desactivan tardíamente. Esta patente señala que el catalizador de policondensación de antimonio tradicional empezará a catalizar o fomentar la degradación del polímero, conduciendo a la formación de acetaldehído y al amarilleamiento del polímero. Una vez se alcance esencialmente la terminación de la reacción de policondensación, la reacción adicional permite al catalizador degradar el polímero y formar acetaldehído y un matiz amarillo. La patente divulga la fabricación de precursores de poliéster a una V. it. de aproximadamente 0,64 y 0,62 dl/g, o de 0,60 dl/g, que aumentaba a una V. it. de 0,81 dl/g por polimerización en estado sólido. La patente señala que las técnicas de polimerización en estado sólido son útiles para aumentar la V. it. del poliéster a estos mayores niveles.

La patente de EE.UU. nº 5.656.716 divulga el uso de catalizadores de titanio de alta área superficial seguido por la adición de fosfato de trifenilo. Sin el fosfato de trifenilo, se obtenía un producto de alta viscosidad inherente pero claramente amarillo. Con el fosfato de trifenilo, se obtenían productos menos coloreados, pero solo a una baja viscosidad inherente, requiriendo por tanto la polimerización en sólido de estos productos con sus desventajas.

Sería deseable poder producir PET y otros poliésteres con una viscosidad inherente adecuada para la producción de envases de alimentos y bebidas sin necesidad de polimerización en sólido, y con un contenido menor de acetaldehído en ausencia de secuestrantes de AA orgánicos y/o con niveles reducidos de acetaldehído generado durante el procesamiento de fusión posterior en ausencia de secuestrantes de AA orgánicos. Sería deseable además producir PET con menos tiempo de reacción debido a un catalizador más activo que el antimonio, manteniendo o mejorando las propiedades por AA del producto, con o sin polimerización en estado sólido.

3. Resumen de la invención

Se proporciona ahora un proceso sencillo y robusto de acuerdo con las reivindicaciones 1-21 para elaborar un polímero de poliéster de alta VI en fase fundida sin la adición de secuestrantes de AA a la fase fundida, proporcionando una partícula adecuada como alimentación a una zona de procesamiento de fusión posterior para elaborar preformas que tienen un nivel de acetaldehído aceptable para la aplicación, y que contienen preferiblemente un acetaldehído residual aceptable para la aplicación. Se proporciona en particular un procedimiento para la producción de polímeros de poliéster sólidos que comprende añadir un desactivador de catalizador a una fusión polimérica que tiene una V. it. de al menos 0,69 dl/g, preferiblemente un compuesto que contiene fósforo; y solidificar posteriormente la fusión hasta partículas de polímero de poliéster sólidas o artículos moldeados que no contienen secuestrantes de acetaldehído orgánicos añadidos de acuerdo con la reivindicación 1. Como alternativa, el polímero de poliéster de la invención puede solidificarse y puede añadirse el desactivador de catalizador durante una etapa posterior en que se refunde el poliéster sólido formando un artículo deseado (p.ej., una preforma de botella moldeada por inyección o lámina extruida).

Debido a que el titanio es altamente activo en la catálisis de composiciones de PET en comparación con composiciones de PET catalizadas por antimonio análogas, se requieren menores temperaturas de policondensación y/o tiempos de residencia más cortos para conseguir la misma V. it. Como resultado de las condiciones de polimerización más suaves y de la desactivación de catalizador, las composiciones de PET catalizadas por titanio de la presente invención se producen con un 80 % menos de AA libre y un 52 % menos de tasa de generación de AA en comparación con PET catalizados por antimonio.

La divulgación comprende además un proceso de eliminación de AA libre donde se introducen partículas de polímero de poliéster catalizadas por titanio que exhiben niveles reducidos de AA libre en un recipiente a una temperatura dentro del intervalo de 130°C a 195 °C, formando un lecho de partículas dentro del recipiente, circulación de un gas a través de al menos una parte del lecho de partículas y extracción de las partículas acabadas del recipiente que tienen un contenido reducido adicional de AA libre. Este proceso de eliminación de AA está dirigido a retirar el AA libre y no afecta a los precursores de AA que conducen a la generación de AA durante el procesamiento de fusión posterior hasta artículos acabados, tales como preformas de botella moldeadas por inyección o películas extruidas. Sin embargo, el uso de titanio para catalizar la policondensación seguido de la adición tardía de un desactivador de catalizador procura una composición de PET que exhibe tasas de generación de AA aproximadamente un 50 % menores que el PET catalizado por antimonio elaborado con un tiempo o tasa de acabador similar, minimizando así la conversión de los precursores de AA en AA libre durante el procesamiento de fusión posterior.

En particular de acuerdo con la reivindicación 1, se proporciona un procedimiento para la producción de partículas de polímero de poliéster sólidas que comprende:

- a) policondensar una composición de polímero de poliéster fundido en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio;
- b) añadir un compuesto desactivador de catalizador a la composición de polímero de poliéster fundido, preferiblemente un compuesto que contiene fósforo; y
- c) después de alcanzar una V. it. de 0,69 dl/g o más, solidificar la composición de polímero de poliéster fundido hasta partículas de polímero de poliéster sólidas que no contienen secuestrantes de acetaldehído orgánicos añadidos; y
- d) reducir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas a un nivel de 10 ppm o menos en el estado sólido sin aumentar la V. it. de las partículas en más de 0,03 dl/g;

donde se añade el compuesto desactivador de catalizador a la composición de polímero de poliéster fundido en la etapa b) en uno o más de los siguientes puntos:

- (i) dentro de un reactor final para policondensar el polímero de poliéster fundido o entre dicho reactor final y antes de un cortador para cortar la composición de polímero de poliéster fundido hasta dichas partículas sólidas; o
- (ii) después de que la V. it. de la composición de polímero de poliéster fundido se haya elevado a al menos 0,5 dl/g; o
- (iii) al liberar al menos parcialmente el vacío aplicado a la fusión de polímero de poliéster fundido, si lo hubiera; o
- (iv) después de al menos un 75 % del tiempo de policondensación; o
- (v) dentro de $\pm 0,10$ dl/g de la V. it. obtenida tras la solidificación; o
- (vi) dentro de los 30 minutos antes de solidificar la fusión, además de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente divulgación se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos que comprende:

- (a) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas, que tienen:
 - (i) una V. it. de al menos 0,72 dl/g obtenida por polimerización en fase fundida,
 - (ii) un grado de cristalinidad de al menos 20 % o al menos 30 %,
 - (iii) un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, o 5 ppm o menos,
 - (iv) residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio, preferiblemente en una cantidad que oscila de 3 a 35 ppm,
 - (v) una tasa de generación de AA de menos de aproximadamente 20 ppm, y
 - (vi) carencia de secuestrantes de acetaldehído orgánicos añadidos,
- a una zona de procesamiento de fusión y fundir las partículas formando una composición de polímero de poliéster fundido; y
- (b) formar un artículo que comprende una lámina, hebra, fibra o pieza moldeada a partir de la composición de polímero fundido.

La invención tiene la ventaja de elaborar polímeros de alta IV en fase fundida evitando la adición de secuestrantes de acetaldehído orgánicos a la fase fundida que son costosos y contribuyen a la formación de cuerpos de color y/o manchas negras. En lugar de controlar la formación de acetaldehído en la fabricación en fase fundida añadiendo un secuestrante de acetaldehído o reduciendo la V. it. a un bajo nivel, se producen sólidos de polímero de poliéster en la fabricación en fase fundida que tienen una baja tasa de generación de acetaldehído, reduciendo el AA libre formado en la fabricación en fase fundida en las partículas sólidas sin aumentar el peso molecular de tal modo que la V. it. aumente en más de 0,03 dl/g. El proceso preferido proporciona partículas sólidas que tienen una alta V.it. obtenida en fabricación en fase fundida sin secuestrantes de acetaldehído y que son adecuadas como alimentación a una zona de procesamiento de fusión posterior para elaborar preformas u otros artículos y, más preferiblemente,

tales partículas de polímero de poliéster que tienen una V. it. de al menos 0,69 dl/g no se polimerizan en estado sólido cuando se envasan en envases de envío o antes de su introducción en equipos de procesamiento de fusión posteriores para elaborar artículos tales como bandejas y preformas de botella.

- 5 En otro aspecto, otras ventajas conseguibles emplean un proceso robusto y sencillo que permite la flexibilidad de evitar la polimerización en estado sólido, de modo que puede añadirse un compuesto de fósforo tardíamente para promover la estabilización y/o desactivación de catalizador sin preocuparse del impacto sobre las tasas de polimerización en fase fundida, y permite también el uso de catalizadores que contienen titanio que pueden producir composiciones de polímero adecuadas para elaborar artículos que tienen menos particulado de catalizador y por ello
10 una claridad aumentada y tasas de cristalización disminuidas por el buen brillo de fusión (alto color L*) y un amarilleamiento aceptable (bajo color b*).

4. Descripción detallada de la invención

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

Debe señalarse también que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen las referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa.

- 20 Por ejemplo, la referencia a procesamiento o elaboración de un “polímero”, una “preforma”, “artículo”, “envase” o “botella” pretende incluir el procesamiento o elaboración de una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, envases o botellas. Las referencias a una composición que contiene “un” ingrediente o “un” polímero pretenden incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado.

- 25 Se entiende por “comprende” o “contiene” o “obtenido por” que debe estar presente al menos el compuesto, elemento, partícula o etapa de procedimiento, etc. nombrado en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, catalizadores, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc. incluso si otros de tales compuestos, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc. tienen la misma función que el nombrado, a menos que se excluya expresamente en las reivindicaciones.

30

Ha de entenderse también que la mención de una o más etapas de procedimiento no impide la presencia de etapas de procedimiento adicionales antes o después de las etapas enumeradas combinadas o etapas de procedimiento intermedias entre esas etapas identificadas expresamente. Además, la numeración de las etapas de proceso es un medio conveniente para identificar actividades o etapas discretas, y a menos que se especifique otra cosa, las
35 etapas de proceso enumeradas pueden ordenarse en cualquier secuencia.

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

- Se entiende por “proceso solo en fase fundida” o “polímero solo en fase fundida” que un polímero de poliéster se policondensa hasta una I.V. de aproximadamente 0,69 dl/g o más sin someter el polímero a un aumento de su V. it.
45 de más de 0,03 dl/g en estado sólido antes de enviar el polímero en un envase de envío (camión, barco, caja Gaylord, vagón, etc.) desde el fabricante del polímero a un cliente que convierte el polímero en un artículo, o antes de fundir el polímero para formar un producto acabado.

- La invención se refiere a un procedimiento para la producción de partículas de polímero de poliéster sólidas que
50 comprende:

- (a) policondensar una composición de polímero de poliéster fundido en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio;
(b) añadir un compuesto desactivador de catalizador a la composición de polímero de poliéster fundido, por ejemplo
55 un compuesto que contiene fósforo;
(c) después de alcanzar una V. it. de 0,69 dl/g o más, solidificar la composición de polímero de poliéster fundido hasta partículas de polímero de poliéster sólido que no contienen secuestrantes de acetaldehído orgánicos añadidos; y
(d) reducir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas a un nivel de 10 ppm o menos en el estado
60 sólido sin aumentar la V. it. de las partículas en más de 0,03 dl/g;

donde se añade el compuesto desactivador de catalizador a la composición de polímero de poliéster fundido en la etapa b) en uno o más de los siguientes puntos:

- (i) dentro de un reactor final para policondensar el polímero de poliéster fundido o entre dicho reactor final y antes de un cortador para cortar la composición de polímero de poliéster fundido hasta dichas partículas sólidas; o
- (ii) después de que la V. it. de la composición de polímero de poliéster fundido se haya elevado a al menos 0,5 dl/g o al menos 0,6 dl/g, o a al menos 0,68 dl/g, o a al menos 0,72 dl/g, o a al menos 0,76 dl/g o a al menos 0,80 dl/g; o
- 5 (iii) al liberar al menos parcialmente el vacío aplicado a la fusión de polímero de poliéster fundido, si lo hubiera; o
- (iv) después de al menos un 75 % del tiempo de policondensación, o al menos un 80 % o al menos un 90 % o incluso al menos un 95 % del tiempo de policondensación. El tiempo de policondensación es el tiempo total desde el inicio de la policondensación hasta el punto temporal en que se termina la policondensación o cuando se obtiene la V. it. deseada. Con fines de medición del tiempo, cuando la fusión de polímero sale del reactor final y se libera el
- 10 vacío, se obtiene la V. it. final, aunque se reconoce que puede ocurrir una subida o bajada muy pequeña de V. it. entre el reactor final y el cortador; o
- (v) dentro de $\pm 0,1$ dl/g o dentro de 0,05 dl/g o dentro de 0,03 dl/g o dentro de 0,015 dl/g de la V. it. obtenida tras la solidificación; o
- (vi) dentro de los 30 minutos o dentro de los 20 minutos o dentro de los 10 minutos o dentro de los 5 minutos o
- 15 dentro de los 3 minutos antes de solidificar la fusión, además de acuerdo con la reivindicación 1.

El "polímero de poliéster" de esta invención es cualquier polímero de poliéster termoplástico. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención son distinguibles de los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles porque los polímeros termoplásticos no tienen una estructura ordenada apreciable en fase líquida

20 (fundida), pueden refundirse y reconfigurarse hasta un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y polímeros termoendurecibles son inadecuados para las aplicaciones pretendidas tales como envasado o estirado en un molde para elaborar un envase.

El polímero de poliéster es deseablemente un polímero aleatorio de tal modo que las unidades monoméricas en la

25 cadena polimérica estén ordenadas aleatoriamente en lugar de ordenadas en forma de bloque.

El polímero de poliéster contiene deseablemente unidades repetidas de tereftalato de alquileo o naftalato de alquileo en la cadena polimérica. Los ejemplos más específicos de estas unidades repetidas incluyen tereftalato de

30 etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno. En un aspecto, son polímeros de poliéster que comprenden:

- (i) un componente de ácido dicarboxílico que comprende al menos un 60 % en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-
- 35 dicarboxílico o mezclas de los mismos; y
- (ii) un componente de diol que comprende al menos un 60 % en moles de residuos de etilenglicol o propanodiol,

basado en 100 % en moles de residuos de componente de ácido dicarboxílico y 100 % en moles de residuos de componente de diol en el polímero de poliéster.

Típicamente, los poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) se elaboran haciendo reaccionar un diol tal como

40 etilenglicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster dialquílico C₁-C₄, produciendo un monómero y/u oligómeros de éster, que se policondensan entonces produciendo el poliéster. Pueden hacerse reaccionar durante el proceso más de un compuesto que contiene un grupo o grupos ácido dicarboxílico o derivado o derivados de los mismos. Todos los compuestos que entran en el proceso que contienen un grupo o grupos ácido dicarboxílico o derivado o derivados de los mismos que se vuelven parte de dicho producto de poliéster comprenden el

45 "componente de ácido dicarboxílico". El % en moles de todos los compuestos que contienen un grupo o grupos ácido dicarboxílico o derivado o derivados de los mismos que están en el producto suman 100. Los "residuos" de un compuesto o compuesto que contienen grupos ácido dicarboxílico o derivados de los mismos que están en dicho producto de poliéster hacen referencia a la parte de dicho compuesto o compuestos que permanece en dicho

50 producto de poliéster después de condensar dicho compuesto o compuestos con un compuesto o compuestos que contienen grupos diol y de policondensar adicionalmente formando cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

Más de un compuesto que contiene grupos diol o derivados de los mismos pueden volverse parte del producto o

55 productos de polímero de poliéster. Todos los compuestos que entran en el proceso que contienen grupos hidroxilo o derivados de los mismos que se vuelven parte de dicho o dichos productos de poliéster comprenden el componente de diol. El % en moles de todos los compuestos que contienen grupos diol o derivados de los mismos que se vuelven parte de dicho producto o productos de poliéster suman 100. Los "residuos" de un compuesto o compuestos funcionales de diol o derivado o derivados de los mismos que se vuelven parte de dicho producto de poliéster hacen referencia a la parte de dicho compuesto o compuestos que permanece en dicho producto de

60 poliéster después de condensar dicho compuesto o compuestos con un compuesto o compuestos que contienen un grupo o grupos ácido dicarboxílico o un derivado o derivados de los mismos y de policondensar adicionalmente, formando cadenas de polímero de poliéster de longitud variable.

El % en moles de los residuos de diol y residuos de ácido dicarboxílico en el producto o productos puede

determinarse mediante RMN de protón. Es un sistema disolvente adecuado para RMN de protón 70 % de cloroformiato deuterado y 30 % de ácido trifluoroacético deuterado en volumen.

En un aspecto, el polímero de poliéster comprende:

- 5 (a) un componente de ácido dicarboxílico que comprende, por ejemplo, al menos un 80 % en moles, al menos un 90 % en moles o al menos un 92 % en moles o al menos un 96 % en moles de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, y
- 10 (b) un componente de diol que comprende, por ejemplo, al menos un 80 % en moles, al menos un 90 % en moles o al menos un 92 % en moles o al menos un 96 % en moles de residuos de etilenglicol,

basado en 100 % en moles de residuos del componente de ácido dicarboxílico y 100 % en moles de residuos del componente de diol en el polímero de poliéster.

- 15 La reacción del componente de ácido dicarboxílico con el componente de diol durante la preparación del polímero de poliéster no está restringida a los porcentajes en moles afirmados, puesto que puede utilizarse un gran exceso del componente de diol si se desea (p.ej., del orden de hasta 200 % en moles respecto a 100 % en moles de componente de ácido dicarboxílico usado). El polímero de poliéster elaborado por la reacción puede contener, sin embargo, las cantidades afirmadas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de diol.

Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftalenodicarboxílico pueden incluir, por ejemplo, tereftalatos de dialquilo C₁-C₄ y naftalatos de dialquilo C₁-C₄, tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

- 25 Los polímeros de poliéster de la invención pueden modificarse añadiendo un comonomero o comonomeros al proceso de polimerización en fase fundida. Los comonomeros pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, hasta aproximadamente 40 % en moles, o hasta aproximadamente 20 % en moles, o hasta aproximadamente 10 % en moles, o hasta aproximadamente 8 % en moles, o hasta aproximadamente 5 % en moles, o al menos 2 % en moles, o al menos 4 % en moles, o al menos 5 % en moles, o al menos 7 % en moles, o al menos 8 % en moles, o al menos 10 % en mole, o al menos 15 % en moles, basada en el 100 % en moles de su respectivo componente, ácido carboxílico o hidroxilo, en el polímero. La cantidad de comonomero añadida o presente en el polímero de poliéster está basada en la cantidad de comonomero añadida al polímero de poliéster, excluyendo la modificación resultante de la incorporación de los subproductos formados en el proceso de polimerización en fase fundida.

- 35 Además de un componente de ácido dicarboxílico de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, el componente o componentes de ácido dicarboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales, o comonomeros. Tales compuestos de ácido carboxílico modificadores
- 40 adicionales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores incluyen uno o más de: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares, siendo los más preferibles ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico. Debería entenderse que está incluido el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos dicarboxílicos en el término "ácido dicarboxílico". También es posible que agentes ramificantes
- 50 de compuesto de ácido tricarboxílico y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico modifiquen el poliéster, junto con terminadores de cadena de ácido monocarboxílico.

- Además de un componente de diol que comprende etilenglicol, el componente de diol del presente poliéster puede incluir monoles, dioles o compuestos con un número mayor de grupos hidroxilo modificadores adicionales como
- 55 comonomeros. Los ejemplos de compuestos de hidroxilo modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de tales dioles incluyen uno o más de: dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 3-metilpentano-(2,4)-diol, 2-metilpentano-(1,4)-diol, 2,2,4-trimetilpentano-(1,3)-diol, 2,5-etilhexano-(1,3)-diol, 2,2-dietilpropano-(1,3)-diol, hexano-(1,3)-diol, 1,4-di(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano.

- En otro aspecto, el polímero de poliéster puede contener comonomeros tales como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

- Los polímeros de poliéster de la presente invención pueden combinarse con uno o más de otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato (PC) y poliamidas, formando una combinación de poliéster. En un aspecto, la combinación de poliéster comprende una mayoría de polímeros de poliéster de la invención, por ejemplo en una cantidad de al menos un 80 % en peso, o al menos un 95 % en peso o 100 % en peso, basada en el peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo cargas, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua). En otro aspecto, las combinaciones de poliéster no contienen cargas, fibras ni modificadores de impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.
- 10 En otro aspecto, los polímeros de poliéster de la presente invención pueden combinarse con polímero de poliéster reciclado post-consumo (PCR) en una cantidad, por ejemplo, menor de aproximadamente un 60 % en peso, o menor de un 40 % en peso, o menor de un 20 % en peso, o menor de un 10 % en peso, o menor de un 5 % en peso o en ausencia de PCR, basada en el peso total de todo el poliéster en la combinación. En otro aspecto, la combinación contiene PCR, por ejemplo presente en una cantidad mayor de 0 y hasta 60 % en peso, o hasta 40 % en peso, o hasta 20 % en peso, o hasta 10 % en peso, basada en el peso total de la combinación.

- Los procesos de fabricación en fase fundida de poliéster utilizados para preparar los polímeros de poliéster de la presente invención incluyen la condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido de policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio; o el intercambio de éster habitualmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolimerización y acabado en presencia de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio.
- 25 La reacción en fase fundida transcurre en modo de lote, semicontinuo o continuo. Preferiblemente, el proceso de la invención es continuo. En el proceso de la invención, se elaboran polímeros de poliéster en una reacción en fase fundida que comprende formar una fusión de polímero de poliéster en presencia de un compuesto de titanio.

- Se alimentan reactantes precursores de poliéster a un recipiente de reacción de esterificación, donde se realiza el primer paso del proceso en fase fundida. El proceso de esterificación transcurre mediante reacciones de esterificación directa o intercambio de éster, también conocido como transesterificación. En el segundo paso del proceso en fase fundida, se policondensa la mezcla oligomérica formada durante la esterificación, formando una fusión de polímero de poliéster. El peso molecular de la fusión sigue aumentando en el proceso en fase fundida hasta la V. it. deseada.

- Para ilustrar adicionalmente, se alimenta continuamente una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados formadores de éster de los mismos, y uno o más dioles a un reactor de esterificación que funciona a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C y a una presión de aproximadamente 1 psig hasta aproximadamente 70 psig. El tiempo de residencia de los reactantes oscila típicamente entre aproximadamente 1 y 5 horas. Normalmente, el ácido o ácidos dicarboxílicos se esterifican directamente con el diol o dioles a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 285 °C.

- La reacción de esterificación sigue hasta conseguir una conversión del grupo ácido o éster de, por ejemplo, al menos un 70 %, pero más típicamente hasta conseguir una conversión del grupo ácido o éster de al menos un 85 % para elaborar la mezcla oligomérica deseada (o conocida también de otro modo como el "monómero BHET"). La reacción para elaborar la mezcla oligomérica está típicamente no catalizada en procesos de esterificación directa y catalizada en procesos de intercambio de éster. El catalizador que contiene titanio puede añadirse opcionalmente a la zona de esterificación junto con las materias primas; sin embargo, la actividad del catalizador de policondensación puede ser menor, dependiendo del tipo de catalizador usado. Los catalizadores de intercambio de éster típicos que pueden usarse adicionalmente en una reacción de intercambio de éster entre un tereftalato de dialquilo y un diol pueden ser, por ejemplo, alcóxidos de titanio, ésteres de estaño (II) o (IV), compuestos de cinc tales como acetato de cinc o compuestos de manganeso tales como acetatos o benzoatos de manganeso y/u otros de tales compuestos catalizadores, usado cada uno individualmente o en combinación entre sí. Son adecuados cualesquiera otros materiales catalizadores bien conocidos por los especialistas en la materia. En un aspecto, la reacción de intercambio de éster transcurre en presencia de compuestos de titanio.

- La mezcla oligomérica resultante formada en la zona de esterificación (que incluye procesos de esterificación directa e intercambio de éster) incluye tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (también conocido como "monómero BHET"), oligómeros de bajo peso molecular, DEG y cantidades traza de subproducto de condensación (p.ej., agua o metanol) no retirado de la zona de esterificación, junto con otras impurezas traza de las materias primas y/o formadas posiblemente por reacciones secundarias catalizadas, y otros compuestos añadidos opcionalmente tales como tonalizadores y estabilizadores. Las cantidades relativas de monómero BHET y especies oligoméricas variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa, en cuyo caso la cantidad de especie

oligomérica es significativa e incluso está presente como especie mayoritaria, o un proceso de intercambio de éster, en cuyo caso la cantidad relativa de monómero BHET predomina frente a la especie oligomérica. Se retira el subproducto de condensación a medida que transcurre la reacción de esterificación para impulsar el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación produce típicamente el monómero BHET y especies oligoméricas, si las hubiera, de forma continua en una serie de uno o más reactores. Como alternativa, el monómero BHET y las especies oligoméricas en la mezcla oligomérica podrían producirse en uno o más reactores por lotes. Se entiende, sin embargo, que en un proceso para elaborar PEN, la mezcla de reacción contendrá la especie monomérica 2,6-naftalato de bis(2-hidroxietilo) y sus correspondientes oligómeros. En este paso, la V. it. no es habitualmente mensurable o es menor de 0,1. El grado medio de polimerización de la mezcla oligomérica fundida es típicamente menor de 15 y a menudo es menor de 7,0.

Una vez se elabora la mezcla oligomérica con la conversión porcentual deseada de grupos ácido o éster, se transporta desde la zona o reactores de esterificación a la zona de policondensación. El comienzo de la reacción de policondensación está generalmente marcado por una temperatura operativa real mayor que la temperatura operativa en la zona de esterificación, o una reducción notable de la presión en comparación con la zona de esterificación, o ambas. En algunos casos, la reacción de policondensación está marcada por temperaturas operativas reales mayores y presiones menores (habitualmente subatmosféricas) que la temperatura y presión operativas reales en la zona de esterificación. Ocurren reacciones de policondensación típicas a temperaturas que oscilan de aproximadamente 260 °C a 300 °C, y a una presión subatmosférica de entre aproximadamente 350 mm Hg y 0,2 mm Hg. El tiempo de residencia de los reactantes oscila típicamente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 horas. En la reacción de policondensación, se desprenden una cantidad significativa de glicoles por la condensación de las especies de éster oligoméricas y durante el curso del crecimiento de peso molecular.

La zona de policondensación comprende típicamente una zona de prepolímero y una zona de acabado, aunque no es necesario tener zonas divididas en una zona de policondensación. Las reacciones de policondensación se inician y continúan en fase fundida en una zona de prepolimerización y se acaban en fase fundida en una zona de acabado, después de lo cual se solidifica la fusión formando el producto en fase fundida de polímero de poliéster, generalmente en forma de plaquetas, aglomerados o cualquier otra forma.

Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción distintos que funcionan en diferentes condiciones, o las zonas pueden combinarse en un recipiente de reacción usando uno o más subpasos que funcionan en diferentes condiciones en un solo reactor. Es decir, el paso de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores que funcionan de forma continua, uno o más reactores por lotes o incluso una o más etapas de reacción o subpasos efectuados en un solo recipiente de reacción. El tiempo de residencia de la fusión en la zona de acabado respecto al tiempo de residencia de la fusión en la zona de prepolimerización no está limitado. Por ejemplo, en algunos diseños de reactor, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en términos de tiempo de reacción, mientras que la zona de acabado representa la segunda mitad de la policondensación. Otros diseños de reactor pueden ajustar el tiempo de residencia entre la zona de acabado y la zona de prepolimerización a aproximadamente una relación 1,5:1 o mayor. Una distinción común entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado en muchos diseños es que la última zona funciona frecuentemente a mayor temperatura y/o menor presión que las condiciones operativas en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprenden uno o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se secuencian en serie como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como polimerizador bajo, se polimerizan los monómeros y oligómeros de BHET de bajo peso molecular en la mezcla oligomérica mediante policondensación, formando un poliéster de poli(tereftalato de etileno) (o poliéster de PEN) en presencia de un catalizador que contiene titanio. La composición de catalizador que comprende especies de Ti puede añadirse en las zonas de esterificación o policondensación, tales como inmediatamente antes de iniciar la esterificación o durante la policondensación, o a la zona de esterificación antes de iniciar la esterificación o intercambio de éster o durante o tras la terminación de la reacción de esterificación o intercambio de éster. Si se añade el catalizador que contiene titanio a la zona de esterificación, se combina típicamente con el diol o dioles y se alimenta al reactor o reactores de esterificación y/o a un tanque de pasta que contiene una pasta de ácido tereftálico y glicol que se alimenta al primer reactor de esterificación. En un proceso basado en DMT típico, los especialistas en la materia reconocen que varían otro material catalizador y puntos de adición del material catalizador y otros ingredientes tales como compuestos de fósforo de un proceso de esterificación directa típico.

Con algunas especies de titanio, la actividad catalítica de policondensación es mayor cuando se añade el compuesto de titanio después de la esterificación. En un aspecto, el compuesto o compuestos de titanio pueden añadirse después de la esterificación y antes de o al inicio de o durante la policondensación. En otro aspecto, el compuesto o compuestos de titanio pueden añadirse entre la esterificación y la policondensación o tempranamente en la policondensación, tal como en la etapa de prepolimerización (el primer paso de la policondensación) para catalizar la reacción entre los monómeros y entre los oligómeros de bajo peso molecular y entre sí para hacer crecer el peso

molecular y separar el diol o dioles como subproducto. Si el compuesto de titanio será menos activo catalíticamente después de estar presente durante la esterificación, se añade preferiblemente a un proceso de esterificación directa cuando la conversión porcentual de los grupos terminales ácido es de al menos un 75 %, más preferiblemente cuando la conversión porcentual de grupos terminales ácido es de al menos un 85 %, y lo más preferiblemente cuando la conversión porcentual de los grupos terminales ácido de la esterificación es de al menos un 93 %.

En otro aspecto, se añade un compuesto de titanio a la mezcla oligomérica en o después de la terminación de la esterificación o a una fusión de poliéster, por ejemplo, no más tarde de cuando la V. it. de la fusión alcance aproximadamente 0,3 dl/g, o no más tarde de cuando la V. it. de la fusión alcance aproximadamente 0,2 dl/g, o no más tarde de cuando la V. it. de la fusión alcance aproximadamente 0,1 dl/g, o a la mezcla oligomérica que sale de la zona de esterificación, o antes de comenzar o al inicio de la policondensación.

Pueden añadirse también otros compuestos tales como compuestos y colorantes de cobalto a la zona de prepolimerización. Estos compuestos, sin embargo, pueden añadirse a la zona de acabado en lugar de o además de a la zona de prepolimerización y zona de esterificación.

Preferiblemente, el catalizador de titanio exhibe en ausencia de compuestos de fósforo al menos la misma tasa de policondensación que se consigue usando triacetato de antimonio o trióxido de antimonio en cantidades convencionales y a la misma temperatura, y más preferiblemente exhibe una tasa de policondensación considerablemente mayor en ausencia de compuestos de fósforo, por ejemplo una tasa de 10 a 50 veces mayor que el triacetato de antimonio o trióxido de antimonio, basada en parte en el peso del elemento catalítico respecto al peso del polímero. Puede producirse un poliéster de viscosidad inherente adecuada bajo condiciones similares en un tiempo más corto que en una policondensación catalizada por antimonio, usando también mucho menos catalizador. Como alternativa, el catalizador de titanio exhibe preferiblemente en ausencia de compuestos de fósforo al menos la misma tasa de policondensación a menores temperaturas que la conseguida usando triacetato de antimonio o trióxido de antimonio en cantidades convencionales y a mayores temperaturas. Puede producirse un poliéster de viscosidad inherente adecuada bajo condiciones más suaves en un tiempo similar a una policondensación catalizada por antimonio bajo condiciones más duras, usando también mucho menos catalizador.

Los catalizadores de titanio incluyen, en general, compuestos de titanio (IV) tales como alcóxidos, glicolatos, acetatos, oxalatos, etc. Son especialmente adecuados alcóxidos y glicolatos-alcóxidos mixtos. Los alcóxidos de titanio incluyen, por ejemplo, titanato de acetilisopropilo, titanato de tetraisopropilo y titanato de tetraisobutilo. Los materiales catalíticos de titanio especialmente adecuados incluyen titanato de acetiltriisopropilo y titanato de tetraisopropilo, también conocido como isopropóxido de titanio (IV). Muchos de tales catalizadores están disponibles comercialmente (p.ej., bajo la marca comercial titanatos Tyzor® de DuPont). Los compuestos de titanio sólidos que sirven como catalizadores heterogéneos son también adecuados, incluyendo aquellos divulgados en la patente de EE.UU. nº 5.656.716. Los óxidos de titanio y óxidos hidratados pueden solubilizarse durante el curso de la polimerización, por ejemplo por complejación y/o reacción con el componente de glicol. Si los catalizadores permanecen insolubles, al menos en parte, la actividad catalítica sería un problema, así como la turbidez (falta de claridad). Se prefieren catalizadores solubles, más preferiblemente aquellos catalizadores que son solubles al principio de la reacción. Los catalizadores de titanio pueden introducirse en la reacción de cualquier manera conveniente. Puede usarse una solución del catalizador en alcohol o una suspensión del catalizador en etilenglicol, por ejemplo, como una solución o suspensión del catalizador en una mezcla oligomérica. El catalizador puede añadirse también solo y distribuirse por agitación (es decir, por mezclado mecánico o mediante el uso de un mezclador estático).

El polímero de poliéster fundido se policondensa en presencia de un catalizador de policondensación que consiste exclusivamente en una especie de titanio. Cuando se hace referencia a "titanio" o cualquier otro catalizador inorgánico, el titanio está presente en cualquier estado de oxidación. Cuando se hace referencia a "titanio elemental", el estado de oxidación es cero.

La fluorescencia de rayos X (XRF) es la técnica analítica usada para reseñar los niveles de catalizador en polímeros de la invención. Por convención, la técnica de XRF se hace referencia como "análisis elemental". En realidad, la prueba de XRF no está afectada por el estado de oxidación de una especie que contiene un producto inorgánico; por lo tanto, no puede diferenciar entre diferentes estados de oxidación. El uso del término átomos de Ti no implica ningún estado de oxidación particular. Los niveles de titanio medidos en el poliéster se reseñan como la cantidad de átomos de Ti en ppm basada en el peso del polímero de poliéster, y no en términos de niveles de compuestos de titanio añadidos. En un aspecto, la cantidad de catalizador de titanio añadido puede ser, por ejemplo, de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6 ppm, basada en el peso del polímero de poliéster. En otro aspecto, la cantidad de titanio es, por ejemplo, menor de aproximadamente 50 ppm, o menor de 30 ppm, o menor de 20 ppm, o de 15 ppm o menor, o de 13 ppm o menor, o de 10 ppm o menor, basada en el peso del polímero de poliéster. En todavía otro aspecto, la cantidad de Ti puede ser, por ejemplo, de al menos aproximadamente 3 ppm, o al menos 4 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 6 ppm, o al menos 7 ppm, basada en el peso del polímero de poliéster. En todavía otro aspecto, el intervalo de titanio puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 3 a menos de aproximadamente 20

ppm, o de aproximadamente 4 ppm a menos de 15 ppm, o de aproximadamente 5 ppm a menos de 10 ppm, basada en cada caso en el peso del poliéster.

Usar un catalizador basado en titanio es ventajoso porque los artículos acabados elaborados a partir de polímeros catalizados por titanio son habitualmente más brillantes (mayor color L*) que los polímeros catalizados por un catalizador basado en antimonio debido a la reducción del catalizador de antimonio a antimonio metal, dando al polímero un matiz gris. Además, la reacción de policondensación en fase fundida promovida por un catalizador de titanio de acuerdo con la invención es capaz de producir un polímero básico que tiene un b* aceptable menor de +5 cuando se produce en ausencia de un secuestrante de AA que confiere un matiz amarillo. Sin el matiz amarillo adicional contribuido por el secuestrante de AA, pueden incorporarse tonalizadores o colorantes a la resina básica catalizada por titanio para obtener un valor de b*, por ejemplo, no mayor de 3,0, manteniendo un brillo L* de, por ejemplo, al menos 70, o al menos 73, o al menos 76, o al menos 80.

En un aspecto, el polímero de poliéster cristalizado obtenido mediante el proceso de la invención tiene un L* de, por ejemplo, al menos aproximadamente 70, o al menos 73, o al menos 76, o al menos 79.

Una de las ventajas del proceso de la invención se basa en la simplicidad de fabricar un polímero de poliéster mediante esterificación directa a tasas aceptables sin necesidad de emplear más de un catalizador. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, la policondensación tiene lugar en presencia de una composición de catalizador de policondensación que consiste exclusivamente en especies de titanio, lo que significa que no se añaden otros compuestos catalizadores metálicos, tales como antimonio, galio, germanio, cinc, manganeso o magnesio al proceso de fabricación en fase fundida para catalizar activamente la reacción de policondensación en la fusión. En otro aspecto, no se añaden otros compuestos metálicos, incluyendo cobalto. Ha de reconocerse que, sin embargo, estarán presentes lo más probablemente uno o más metales tales como cobalto o manganeso a bajos niveles en la fusión debido a que provienen como impurezas de la composición de ácido tereftálico elaborada a partir de un proceso de oxidación en fase líquida catalizado por metal, pero en un aspecto, estos metales no se añaden al proceso de producción en fase fundida.

En un aspecto, no se añaden catalizadores de germanio a la fusión de polímero, o la reacción de policondensación tiene lugar en ausencia de una fuente añadida de germanio como catalizador, o el polímero de poliéster, partículas, preformas o botellas no contienen una fuente de átomos de germanio.

El paso de policondensación de prepolímero emplea generalmente una serie de uno o más recipientes y funciona a una temperatura de entre aproximadamente 230 °C y 305 °C durante un periodo entre aproximadamente 5 minutos y 4 horas. Durante este paso, aumenta generalmente la V. it. de los monómeros y oligómeros hasta aproximadamente no más de 0,45 dl/g. Se retira el subproducto de diol de la fusión de prepolímero usando generalmente un vacío aplicado que oscila de 0,5 a 27 kPa (4 a 200 torr) para impulsar la policondensación de la fusión. A este respecto, se agita a veces la fusión polimérica para promover el escape del diol de la fusión polimérica. A medida que se alimenta la fusión polimérica a sucesivos recipientes, aumenta el peso molecular y por tanto la viscosidad de fusión, que está relacionada con la viscosidad intrínseca, de la fusión polimérica. La presión de cada recipiente disminuye generalmente para permitir un mayor grado de polimerización en cada recipiente sucesivo o en cada zona sucesiva en un recipiente. Para facilitar la retirada de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos y otros productos de reacción, se hacen funcionar típicamente los reactores bajo vacío o se purgan con un gas inerte. Gas inerte es cualquier gas que no cause una reacción o características de producto indeseadas en las condiciones de reacción. Los gases adecuados incluyen, pero sin limitación, argón, helio y nitrógeno.

Una vez se obtiene la V. it. deseada en la zona de prepolimerización, generalmente por ejemplo no más de aproximadamente 0,45 dl/g, o no más de aproximadamente 0,3 dl/g, o no más de aproximadamente 0,2 dl/g, se alimenta el prepolímero desde la zona de prepolímero a una zona de acabado, donde sigue el segundo paso de policondensación en uno o más recipientes de acabado generalmente, pero no necesariamente, incrementados a mayores temperaturas que la presente en la zona de prepolimerización hasta un valor, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 310 °C, o de aproximadamente 270 a aproximadamente 300 °C, hasta que la V. it. de la fusión aumenta hasta una V.it., por ejemplo, de al menos aproximadamente 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,75 dl/g y hasta aproximadamente 1,2 dl/g.

En un aspecto, la temperatura aplicada a la fusión polimérica o de la fusión polimérica en al menos una parte de la zona de policondensación es, por ejemplo, mayor de aproximadamente 280 °C, y hasta aproximadamente 290 °C. En otro aspecto, las temperaturas en la zona de acabado son, al contrario que en la práctica convencional, menores de aproximadamente 280 °C para evitar aumentos rápidos de la tasa de formación de precursor de AA. El recipiente final, conocido generalmente en la industria como "polimerizador alto", "acabador" o "policondensador", funciona habitualmente también a una presión menor que la usada en la zona de prepolimerización para expulsar adicionalmente el diol y/u otros subproductos y aumentar el peso molecular de la fusión polimérica. La presión en la zona de acabado puede estar dentro del intervalo de, por ejemplo, 0,02 kPa a 2,6 kPa (0,2 a 20 mm Hg), 0,02 a 1,3 kPa (0,2 a 10 mm Hg) o 0,02 a 0,26 kPa (0,2 a 2 mm Hg). Aunque la zona de acabado implica típicamente la misma

química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que el tamaño de las moléculas, y por tanto la viscosidad, difiera significa que las condiciones de reacción difieren también. Sin embargo, como el reactor de prepolímero, cada uno de los recipientes de acabado funciona a vacío o bajo gas inerte, y cada uno está típica pero no necesariamente agitado mecánicamente para facilitar la retirada del diol y/u otros subproductos.

5

En la etapa b) del proceso, se añade un desactivador de catalizador a la fusión polimérica. En un aspecto, se añade el desactivador de catalizador después de la adición completa de catalizador de Ti. Se entiende por desactivador de catalizador un compuesto efectivo para desactivar al menos parcialmente la actividad catalítica del Ti. Un compuesto es efectivo para desactivar al menos parcialmente un catalizador de titanio cuando, mediante su adición a un nivel
10 dado, se reduce la tasa de generación de AA tras fusión de las partículas o el nivel de AA libre en la preforma respecto al caso no aditivo y/o, únicamente para ensayar la funcionalidad de un compuesto a un nivel dado, a) cuando se reduce la tasa de polimerización en sólido bajo las condiciones operativas reales respecto al mismo polímero sin el desactivador (“caso no aditivo”), o b) cuando se añade tempranamente, se reduce la tasa de policondensación en fase fundida a una V. it. diana constante en condiciones operativas reales, es decir, lleva más
15 tiempo alcanzar la V. it. diana, o se reduce la V. it. del polímero a tiempo constante respecto al caso no aditivo.

En otro aspecto, el desactivador de catalizador reduce también la tasa de generación de AA tras fusión de las partículas respecto al caso no aditivo (es decir, rebaja la contribución de la generación de AA sobre los niveles de AA libre en un artículo moldeado, tal como una preforma, respecto a un caso no aditivo). En otro aspecto, el
20 desactivador de catalizador reduce la tasa de generación de AA tras fusión de las partículas que tienen una V.it. de al menos 0,68 dl/g obtenida a partir de una polimerización en fase fundida respecto al caso no aditivo.

En un aspecto, se añade el desactivador de catalizador tardíamente durante la fabricación a la fusión polimérica para limitar la actividad del titanio durante las etapas de procesamiento de fusión posteriores y que de otro modo
25 catalizaría la conversión de los precursores de acetaldehído presentes en el polímero hasta acetaldehído libre. Si se deja sin tratar, el polímero tendría una alta tasa de generación de acetaldehído durante la extrusión o moldeo por inyección y produciría una cantidad inaceptable de acetaldehído libre en las preformas y botellas elaboradas a partir del polímero. El desactivador de catalizador puede ayudar también a estabilizar térmicamente la fusión polimérica cerca del final de la policondensación en fase fundida y durante la fusión de partículas de poliéster sólidas, por
30 ejemplo procesamiento de fusión hasta artículos, sin que ocurran más reacciones para escindir las cadenas poliméricas en la fusión altamente viscosa, una ruta para formar más precursores de AA y en última instancia más AA libre. Además de rebajar la tasa de formación de precursores de AA y AA libre, el desactivador de catalizador puede mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero. Cualquier reacción secundaria al menos parcialmente catalizada por el sistema catalizador de policondensación puede ser menos problema cuando se desactiva al menos
35 parcialmente el sistema catalizador de policondensación. La adición de desactivadores de catalizador a la fusión es más eficiente que la desactivación del catalizador en el estado sólido. Además, las técnicas de desactivación de metal en estado sólido, tales como el tratamiento con agua caliente (60-130 C) durante periodos prolongados de tiempo (30 minutos o más), no ofrecen las ventajas económicas de la desactivación de catalizador en fase fundida.

40 En una reacción de intercambio de éster, puede añadirse un desactivador de catalizador al término de la reacción de intercambio de éster y antes de la policondensación en cantidades molares suficientes para desactivar el catalizador de intercambio de éster sin perjudicar significativamente la actividad catalítica del catalizador que contiene titanio añadido después de desactivar el catalizador de intercambio de éster. Sin embargo, el catalizador de intercambio de éster no tiene que desactivarse antes de añadir el catalizador que contiene titanio si el catalizador de intercambio de
45 éster no perjudica indebidamente el color o estabilidad térmica u otra propiedad deseada del producto en fase fundida de polímero de poliéster resultante.

El desactivador de catalizador es, por ejemplo, un compuesto que contiene fósforo. Los compuestos de fósforo contienen uno o más átomos de fósforo e incluyen, por ejemplo, triésteres fosfato y compuestos de fósforo ácidos o
50 sus derivados de éster. Los compuestos de fósforo ácidos se definen por tener al menos un grupo oxiácido, es decir, al menos un átomo de fósforo unido por doble enlace con un oxígeno y unido por enlace sencillo con al menos un grupo hidroxilo u OH.

Los ejemplos específicos de compuestos de fósforo incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso,
55 ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, ácidos alquilfosfónicos, derivados de ácido fosfónico y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluyendo ésteres fosfato ácidos tales como monoésteres y diésteres fosfato y ésteres fosfato no ácidos (p.ej., triésteres fosfato) tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), triésteres fosfato oligoméricos, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, fosfonato de dimetilmetilo,
60 metilendifosfonato de tetraisopropilo, monoésteres, diésteres y triésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o 2-etilhexanol o mezclas de cada uno. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritritol, compuestos de monohidrogenofosfato y dihidrogenofosfato, compuestos de fosfito, ciertos compuestos de fósforo inorgánicos que son preferiblemente solubles en la fusión polimérica, hidrogenofosfato de polietileno y fosfatos de sililo. La turbidez en las soluciones de partículas o en las piezas moldeadas es una indicación de la falta de

solubilidad o solubilidad limitada de un aditivo en la fusión polimérica. Los aditivos solubles es más probable que desactiven/estabilicen el sistema catalizador.

Puesto que el sistema catalizador usado en la invención puede desactivarse fácilmente al menos parcialmente, 5 pueden usarse ahora los compuestos de fósforo que se encontró anteriormente que eran menos efectivos con sistemas catalizados por antimonio, tales como los ésteres completos de compuestos de fósforo ácidos, como triésteres fosfato, en la fusión polimérica y el proceso de la invención. Además, los compuestos de fósforo que se encontraba que causaban un aumento de la turbidez con sistemas catalizados por antimonio, tales como ácido fosforoso, pueden usarse como desactivador con el sistema catalizador de la presente invención sin actuar 10 disminuyendo el brillo y aumentando la turbidez debido a la reducción de un metal que, en el caso de sistemas catalizados por antimonio, confiere un color gris o negro al poliéster. Al contrario que el catalizador de antimonio convencional, el catalizador de titanio de la presente invención no se reduce por ciertos compuestos de fósforo hasta su forma elemental, es decir al estado de oxidación cero, y como tales no son susceptibles de degradación de L* (es decir, de agrisamiento). Por lo tanto, las preformas y botellas producidas usando los poliésteres catalizados por 15 titanio de la presente invención son más brillantes y más transparentes que las preformas y botellas elaboradas a partir de polímeros de poliéster catalizados por antimonio.

En el sistema catalizador de antimonio convencional, si las partículas de metal de antimonio y fosfato de antimonio son suficientemente grandes, pueden dispersar la luz y causar turbidez de particulados. Las partículas más 20 pequeñas de metal de antimonio y fosfato de antimonio pueden nuclear la cristalización y causar turbidez cristalina. Además, cuando está presente agua debido a un secado incompleto del PET y/o aditivos, puede dar como resultado una turbidez sensible a la humedad. Al contrario que el catalizador de antimonio convencional que se usa a aproximadamente 250 ppm, el catalizador de titanio de la presente invención se usa a niveles mucho menores y da como resultado una concentración mucho menor de partículas o residuos de catalizador en el PET; por lo tanto, el 25 PET catalizado por titanio cristaliza mucho más lentamente que el PET catalizado por antimonio convencional. La cristalización más lenta a partir de la fusión significa que se necesita menos calor en la parte de extrusión del proceso de moldeo por inyección para moldear preformas transparentes; por lo tanto, el tiempo de enfriamiento es más corto y por ello el tiempo de ciclo del moldeo por inyección disminuye, es decir, pueden elaborarse más preformas de botella transparentes por tiempo unitario. La cristalización más lenta de la fusión es especialmente 30 deseable al moldear piezas gruesas.

El desactivador de catalizador no se añade junto con la adición del compuesto de titanio ni se añade al comienzo de la policondensación, porque inhibiría la actividad catalítica de los catalizadores metálicos y, por ello, la tasa de 35 policondensación. Debería señalarse, sin embargo, que no todos los tipos o formas de compuestos de fósforo son desactivadores, y si no lo son, pueden añadirse, si se desea, junto con el catalizador o al comienzo de la policondensación.

Si se añade el desactivador de catalizador demasiado tempranamente al proceso de polimerización, como se define por la V. it. del polímero, puede ser más difícil o imposible alcanzar la alta V. it. diana en un tiempo de proceso 40 razonable. Por tanto, como se afirmaba anteriormente, el aditivo se incorpora en un paso tardío a la policondensación, preferiblemente cerca de la salida del acabador o justo antes de la peletización u otro medio de solidificación a partir de la fusión para reducir el contenido de AA en los sólidos formados.

Puesto que uno de los beneficios de la invención es la facilidad con que puede desactivarse el sistema catalizador, 45 debería tenerse cuidado de no añadir el desactivador de catalizador demasiado tempranamente, ya que esto retardaría la tasa de policondensación. La adición de la cantidad final de desactivador de catalizador deseada debería terminarse solo tras la terminación sustancial de la policondensación y después de ella y, preferiblemente, la cantidad final de desactivador de catalizador deseada no debería añadirse a la fusión polimérica en el proceso de fabricación en fase fundida hasta la terminación sustancial de la policondensación o después de ella. 50

En un aspecto en que se añade el desactivador de catalizador a la polimerización en fase fundida, se entiende por cantidad final de desactivador de catalizador la cantidad final de desactivador de catalizador deseada en el polímero de poliéster que sale del proceso de fabricación en fase fundida o como aparece en un aglomerado. Si se desea, puede añadirse una cantidad parcial de desactivador de catalizador tempranamente al proceso de fabricación en 55 fase fundida, tal como al inicio de la policondensación o después del último reactor o zona de esterificación, a condición de que se añada una parte del desactivador de catalizador que representa la cantidad final tardíamente en el curso de la policondensación o después de ella, pero antes de la solidificación como se explica adicionalmente a continuación. Para maximizar las tasas de policondensación y/o producción, se añade la mayoría, o preferiblemente el grueso, o lo más preferiblemente la totalidad del desactivador de catalizador tardíamente al proceso de fabricación 60 en fase fundida.

En otro aspecto, cuando se añade el desactivador de catalizador a un proceso de polimerización en fase fundida, se añade el desactivador de catalizador a la fusión de poliéster tardíamente durante el curso de la policondensación y antes de la solidificación. Se añade el desactivador de catalizador a la fusión de poliéster tardíamente en el curso de

la reacción de policondensación cuando se satisfacen una o más de las siguientes condiciones o después de ello y antes de la solidificación de la fusión de poliéster:

- (i) dentro de un reactor final para policondensar el polímero de poliéster fundido o entre dicho reactor final y antes de un cortador para cortar la composición de polímero de poliéster fundido hasta dichas partículas sólidas; o
- (ii) después de que la V. it. de la composición de polímero de poliéster fundido se haya elevado a al menos 0,5 dl/g o al menos 0,6 dl/g, o a al menos 0,68 dl/g, o a al menos 0,72 dl/g, o a al menos 0,76 dl/g o a al menos 0,80 dl/g; o
- (iii) al liberar al menos parcialmente el vacío aplicado a la fusión de polímero de poliéster fundido, si lo hubiera; o
- (iv) después de al menos un 75 % del tiempo de policondensación, o al menos un 80 % o al menos un 90 % o incluso al menos un 95 % del tiempo de policondensación. El tiempo de policondensación es el tiempo total desde el inicio de la policondensación al punto temporal en que se termina la policondensación o cuando se obtiene la V. it. deseada. Con fines de medición del tiempo, cuando la fusión de polímero sale del reactor final y se libera el vacío, se obtiene la V. it. final, aunque se reconoce que puede ocurrir una subida o bajada menor de V. it. entre el reactor final y el cortador; o
- (v) dentro de $\pm 0,1$ dl/g o dentro de 0,05 dl/g o dentro de 0,03 dl/g o dentro de 0,015 dl/g de la V. it. obtenida tras la solidificación; o
- (vi) dentro de los 30 minutos, o dentro de los 20 minutos, o dentro de los 10 minutos o dentro de los 5 minutos o dentro de los 3 minutos antes de solidificar la fusión.

En un aspecto, se añade el desactivador a la fusión de poliéster después de que la fusión de poliéster obtenga una V.it. de al menos 0,50 dl/g, o al menos 0,55 dl/g, o al menos 0,60 dl/g, o al menos 0,65 dl/g, o al menos 0,68 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,78 dl/g, o al menos 0,80 dl/g y lo más preferiblemente, independientemente de cuando se añada el desactivador, el polímero resultante que sale de la fabricación en fase fundida tiene una V. it. de al menos 0,68 dl/g o al menos 0,72 dl/g o al menos 0,76 dl/g.

En otro aspecto, se añade el desactivador a la fusión de poliéster durante o después de al menos la liberación parcial de vacío de la fusión de poliéster que experimenta reacciones de policondensación, o después de llevar la presión en una zona o reactor de policondensación desde un nivel menor de como máximo 1,3 kPa (10 mm Hg) o menos o preferiblemente desde un nivel menor de como máximo 0,4 kPa (3 mm Hg) o menor a un nivel de 40 kPa (300 mm Hg) o mayor, o 60 kPa (450 mm Hg) o mayor, u 80 kPa (600 mm Hg) o mayor, o a presión atmosférica o mayor, y preferiblemente antes de que se solidifique la fusión de poliéster.

En otro aspecto, se añade el desactivador a un reactor final para policondensación del polímero de poliéster fundido o entre dicho reactor final y antes de un cortador para cortar la composición de polímero de poliéster fundido en dichas partículas sólidas. Por ejemplo, se añade el desactivador a una localización dentro del 50 % de la distancia a la salida del reactor, donde la distancia entre la entrada al reactor y la salida es de 100 %, o dentro del 25 % de dicha distancia, o dentro del 10 % de dicha distancia, o en una localización próxima a la salida del reactor, o a una tubería que conecta directa o indirectamente el último reactor de policondensación y una bomba de engranajes o extrusora que proporciona la fuerza motriz para impulsar la fusión a través de una placa de troquelado para cortar, donde dicha tubería se dirige de nuevo a o próxima a la salida o a la parte inferior del último reactor de policondensación, o a una tubería de entrada al último reactor de policondensación que está próxima a su salida. Se entiende por próxima a la salida del último reactor de policondensación que la localización de adición esté dentro del último 25 % o menos de dicho reactor o dentro del último 15 % o menos de dicho reactor o preferiblemente en el último 10 % o menos de dicho reactor. El porcentaje puede ser en longitud o altura o volumen del último reactor de policondensación. Preferiblemente, el porcentaje es en longitud o altura. Los últimos porcentajes de longitudes, alturas o volúmenes se miden partiendo de la salida de último reactor de policondensación. El punto de adición se considera que está dentro del porcentaje reivindicado si se satisface una medida de una cualquiera de altura, longitud o volumen, a menos que se reivindique también uno de tales criterios.

En todavía otro aspecto, se añade el desactivador a la fusión de poliéster después de al menos aproximadamente un 75 %, o al menos un 80 %, o al menos un 90 %, o al menos un 95 %, o al menos un 98 %, o hasta aproximadamente un 100 % del tiempo de policondensación medio. El tiempo de policondensación medio es la medida del tiempo medio transcurrido entre cuando entra una porción dada de fusión al inicio de la zona de policondensación hasta cuando esa porción dada de fusión alcanza la salida de la fusión de poliéster del último reactor de policondensación. El tiempo de policondensación medio o tiempo de residencia medio en la zona de policondensación puede medirse por estudios de trazador o modelización.

En otro aspecto, se añade el desactivador a la fusión de poliéster cuando la V. it. de la fusión de poliéster está dentro de aproximadamente 0,1 dl/g, o dentro de 0,05 dl/g, o dentro de 0,030 dl/g, o dentro de 0,02, o dentro de 0,015 dl/g de la obtenida tras solidificación. Por ejemplo, la fusión de poliéster puede tener una V.it. que es aproximadamente 0,10 dl/g menor que la V.it. obtenida tras solidificación, o podría tener una V.it. que es aproximadamente 0,10 dl/g mayor que la V.it. obtenida tras solidificación.

En todavía otro aspecto, se añade el desactivador a la fusión de poliéster en un punto dentro de aproximadamente

30 minutos o menos, o dentro de 20 minutos o menos, o dentro de 10 minutos o menos, o 5 minutos o menos o 3 minutos o menos de la solidificación de la fusión de poliéster. La solidificación de la fusión de poliéster ocurre típicamente cuando se fuerza la fusión a través de una placa de troquelado hasta un baño de agua y se corta en aglomerados, o en un proceso de fusión a molde, cuando se moldea por inyección la fusión hasta un artículo
 5 moldeado. En el sentido más amplio, ocurre solidificación cuando se enfría la temperatura de la fusión polimérica por debajo de la temperatura de fusión cristalina del polímero.

En todavía otro aspecto, cada uno de los aspectos identificados en la presente memoria ocurre individualmente o en combinación, por ejemplo, en un proceso de fabricación comercial continuo donde el rendimiento del proceso en
 10 fase fundida es de al menos 1 tonelada métrica/día, o al menos 50 toneladas métricas/día, o al menos 100 toneladas métricas/día, o al menos 200 toneladas métricas/días, o al menos 300 toneladas métricas/día, o al menos 400 toneladas métricas/día, o al menos 500 toneladas métricas/día de polímero de poliéster en operación en estado estacionario.

15 El tiempo de reacción de la fusión desde una V. it. de aproximadamente 0,40 dl/g a y hasta una V. it. en el intervalo de al menos aproximadamente 0,68 dl/g a aproximadamente 0,94 dl/g es preferiblemente de aproximadamente 240 minutos o menos, 210 minutos o menos, o 180 minutos o menos, o 150 minutos o menos, o 120 minutos o menos, o 90 minutos o menos o 50 minutos o menos. Durante los tiempos afirmados, se aplica vacío, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0 mm Hg, la temperatura está entre, por ejemplo, aproximadamente
 20 275 °C y aproximadamente 285 °C. En un aspecto, la V. it. diana está entre aproximadamente 0,82 y aproximadamente 0,92 dl/g antes de la desactivación de catalizador. Este aspecto es combinable con cualquiera de los demás aspectos descritos en la presente memoria.

La cantidad de compuesto de fósforo u otro desactivador de catalizador usado en este proceso es efectiva para
 25 rebajar la cantidad de AA libre generada tras la fusión de partículas de polímero de poliéster sólidas producidas en la fase fundida mediante desactivación parcial o total de la actividad catalítica de los residuos del compuesto de titanio. La cantidad de AA libre generada tras la fusión de las partículas de poliéster sólidas que puede tolerarse depende de la aplicación de uso final, y a menudo del propietario de la marca de bebida implicada particular. Las preformas usadas para elaborar botellas de agua tienen a menudo menores especificaciones de AA libre que las preformas
 30 usadas para elaborar botellas para refrescos carbonatados (CSD). Por ejemplo, el nivel aceptable máximo de AA libre en preformas de CSD puede ser de aproximadamente 9 ppm, mientras que el nivel aceptable máximo de AA libre en algunas preformas de agua puede ser de aproximadamente 3 ppm. Las preformas pretendidas para uso tanto en mercados de CSD como de agua, preformas de uso dual, tienen a menudo especificaciones de AA similares a las preformas usadas únicamente en el mercado del agua. La cantidad de compuesto de fósforo u otro
 35 desactivador de catalizador usada en el polímero de poliéster de la invención depende de la aplicación de uso final y/o del propietario de la marca de bebida implicada. Por ejemplo, la relación molar de fósforo a titanio diana, o nivel de fósforo en PET para un nivel dado de Ti, puede ser mayor para aplicaciones de agua o uso dual que para aplicaciones de CSD. Puesto que la adición tardía de desactivador de catalizador puede causar la pérdida de V. it., debería añadirse la cantidad mínima de desactivador posible para conseguir el nivel de AA libre diana en la pieza
 40 para una aplicación dada. La pérdida de V. it. por la adición tardía de ácido fosfórico al 85 % es mayor que la de triéster fosfato puro. Desde un punto de vista práctico, la pérdida de V. it. tiene un impacto negativo sobre la tasa de producción. Además, en cierto punto, la pérdida de V. it. puede empezar a interferir con el beneficio de AA ya que una menor V. it. significa más grupos terminales hidroxietilo que pueden reaccionar con ciertos precursores de AA formando AA.

45 So el desactivador es corrosivo, es especialmente crítico que se añada la cantidad mínima de desactivador posible para conseguir el nivel de AA diana en la pieza para una aplicación dada. En algunos casos, se prefiere un compuesto neutro como un triéster fosfato frente a un compuesto ácido como ácido fosfórico, dada una efectividad igual para rebajar el AA libre. Por ejemplo, las grandes cantidades de ácido fosfórico pueden promover la corrosión
 50 de bombas y recipientes de reactor si el equipo no tiene la metalurgia apropiada, tal como titanio o Hastalloy. Por otro lado, el ácido fosfórico puede ser más económico de usar, incluso con las precauciones de corrosión, y puede dar como resultado un polímero con mejores propiedades sensoriales.

La cantidad de fósforo añadida tardíamente respecto a los átomos de titanio usados en este proceso no está
 55 limitada, pero se tiene en consideración la cantidad de metal titanio y otros metales presentes en la fusión. Los compuestos de metales distintos de titanio reaccionan también con compuestos de fósforo. Si, además de compuestos de titanio, están presentes otros compuestos metálicos que reaccionan con compuestos de fósforo, entonces la cantidad de compuesto de fósforo añadida tardíamente está deseablemente en exceso de la requerida para conseguir el MR de P:Ti diana para asegurar que los compuestos de fósforo reaccionan o se combinan con
 60 todos los metales reactivos presentes. La relación de moles de átomos de fósforo a moles de átomos de titanio es deseablemente de al menos 0,15:1, o al menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1, o al menos 2:1.

Aunque se ha encontrado que una MR de P:Ti de 25 es adecuada, y no se especifica un límite superior, los grandes

excesos de compuesto de fósforo pueden causar una pérdida excesiva de V. it. Desde un punto de vista práctico, la pérdida tiene un impacto negativo sobre la tasa de producción. Las mayores pérdidas de V. it. debido a altos niveles de desactivador de catalizador requieren más crecimiento de V. it. antes de la adición del desactivador de catalizador. En cierto punto, la pérdida de V. it. puede empezar a interferir con el beneficio de AA ya que una V. it. menor significa más grupos terminales hidroxietilo que pueden reaccionar con ciertos precursores de AA formando AA.

En el punto justo antes de la adición tardía de un compuesto de fósforo, se prefiere que la relación molar de fósforo a titanio en el polímero sea lo más baja posible. Esta preferencia confiere el máximo beneficio de AA. Una relación molar de fósforo a titanio no cero en el polímero en el punto anterior a la adición tardía de un compuesto de fósforo puede seguir dando como resultado la rebaja de AA; sin embargo, la tasa de disminución de AA al aumentar el nivel de fósforo tardío será más lenta y la disminución máxima de AA será menor, especialmente a medida que aumenta el nivel de fósforo añadido tempranamente. Habiendo dicho eso, los intervalos de relaciones molares de fósforo a titanio afirmados anteriormente se formulan en el caso en que la relación molar de fósforo a titanio en el polímero antes de la adición tardía de un compuesto de fósforo sea menor de MR de P:Ti 0,1:1, o menor de MR de 0,05:1, o menor de MR de 0,01:1, o menor de MR de 0,005:1, o cercana a cero o cero, de P y Ti añadidos a la reacción de policondensación, y preferiblemente de P y Ti añadidos al proceso en fase fundida (que incluye reacciones de esterificación o intercambio de éster).

Es deseable añadir el desactivador de catalizador puro es decir, sin dilución adicional, tal como en el caso de ácido fosfórico al 85 % o más. En este aspecto, puede reducirse la pérdida de V. it. debido a la reacción entre el disolvente o diluyente del desactivador de catalizador y la fusión de polímero de poliéster. Como alternativa, si se usa un vehículo para proporcionar una solución más diluida de desactivador de catalizador, se prefiere que el vehículo sea no reactivo, es decir, que no rompa la fusión de polímero de poliéster de peso molecular ni aumente las tasas de generación de AA. Agua, alcoholes, glicoles y PET de menor peso molecular son conocidos por romper la cadena polimérica. En el caso en que el desactivador de catalizador se introduzca con un diluyente o disolvente que es reactivo, una vez son conocidas la cantidad mínima de desactivador de catalizador y la pérdida de V. it. asociada, puede llevarse a cabo el proceso en fase fundida de tal modo que la V. it. elaborada antes de la desactivación de catalizador sea mayor que la cantidad de pérdida de V. it. esperada de modo que pueda conseguirse la V. it. diana.

Una vez ha crecido el peso molecular del polímero al grado deseado, se descarga del reactor de policondensación final, en este caso un acabador, para peletizar. Puede utilizarse una bomba de engranajes para facilitar la canalización de una cantidad de polímero bruto a través de un conducto para salir del recipiente de acabado. Antes de cortar el polímero fundido, y en otro aspecto de la invención, antes de salir la fase fundida del reactor final, puede ser deseable combinar el polímero bruto en la fase fundida con una segunda corriente que sea líquida (que incluye una corriente fundida, dispersiones, emulsiones, líquidos homogéneos y suspensiones heterogéneas). En un aspecto, la segunda corriente puede introducirse en el proceso en fase fundida en cualquier paso antes de la solidificación, por ejemplo entre la entrada en el reactor de polímero bruto final (tal como el reactor de policondensación final también conocido como acabador) y el cortador. En otro aspecto, puede introducirse la segunda corriente después de la última mitad del tiempo de residencia en el reactor final y antes del cortador. En todavía otro aspecto, puede añadirse el desactivador de catalizador a la segunda corriente e introducirse entonces la segunda corriente tratada en la fusión de polímero de poliéster bruto.

La manera en que se introduce la segunda corriente y la fuente de la segunda corriente líquida no están limitadas. Por ejemplo, puede ser deseable tratar y procesar adicionalmente una parte de una corriente secundaria. En un aspecto, puede extraerse una corriente secundaria de la fusión polimérica de la fusión de polímero de poliéster a medida que se descarga la fusión del reactor final antes de la solidificación. Puede añadirse entonces el desactivador de catalizador a la corriente secundaria y recircularse entonces la corriente secundaria tratada (también conocida como segunda corriente) al reactor final anterior al punto en que se descarga la fusión de polímero de poliéster del reactor final. En otro aspecto, puede ser deseable introducir una segunda corriente en el acabador a través de una extrusora o medio de bombeo desde una fuente independiente de o distinta del polímero bruto producido en el proceso en fase fundida (p.ej., un segundo reactor de polimerización).

Inmediatamente después del reactor de acabado y antes de la peletización, puede añadirse el compuesto que contiene fósforo de la invención a un poliéster fundido y combinarse con un mezclador estático o cualquier aparato de mezclado efectivo. Como alternativa, puede añadirse el compuesto que contiene fósforo cerca del final del reactor acabador. En cualquier caso, puede añadirse el compuesto que contiene fósforo puro (sin dilución) a una corriente secundaria de poliéster fundido, como mezcla maestra en aglomerados de poliéster (es decir, un concentrado) o en un vehículo líquido. Los poliésteres de acuerdo con la presente invención pueden usarse en la formación de una variedad de artículos incluyendo láminas, películas, tubos, perfiles, preformas, fibras, artículos tejidos y conformados tales como envases y artículos termoformados tales como bandejas y similares.

En otro aspecto, pueden añadirse el desactivador de catalizador y otros compuestos tales como inhibidores de UV, colorantes y aditivos de recalentamiento a una corriente secundaria tomada de la corriente de fusión de poliéster que

sale del reactor de policondensación final y recircularse la corriente fundida tratada al reactor final o a un punto antes de tomar la corriente secundaria de la corriente en fase fundida que sale del reactor final. Puede estar contenido uno cualquiera o una mezcla de estos aditivos en la segunda corriente líquida.

- 5 Los aditivos incluyendo el desactivador de catalizador pueden añadirse a la corriente de polímero bruto fundido a través de una corriente secundaria o introducirse desde una fuente reciente como se describe anteriormente. Adicionalmente, o como alternativa, puede añadirse un aditivo sólido desde un recipiente de suministro de aditivo sólido a la corriente secundaria. Puede emplearse un equipo de procesamiento adicional, tal como una extrusora, para facilitar el mezclado del aditivo sólido en la corriente secundaria. La extrusora puede servir también para proporcionar una cantidad adicional de mezclado a la corriente secundaria. La extrusora puede estar en línea con la corriente secundaria, o puede intersectar con la corriente secundaria. Pueden emplearse también una o más bombas de engranaje opcionales para proporcionar fuerza motriz a la corriente secundaria a medida que se enriquece con uno o más aditivos. Opcionalmente, pueden emplearse uno o más mezcladores estáticos en línea con la línea de corriente secundaria para procesar la corriente secundaria para proporcionar un grado adicional de mezclado si se desea. Por tanto, puede generarse una parte tratada o corriente secundaria de polímero enriquecida en aditivo y devolverse al tanque de acabado para reintroducción al flujo de polímero bruto. Si se desea, la segunda corriente rica en aditivo, o que contiene desactivador de catalizador, puede devolverse al tanque acabador y distribuirse en el mismo de cualquier manera adecuada.
- 20 Desactivar el catalizador tardíamente o cerca del final del proceso en fase fundida puede dar como resultado partículas de poliéster que, en ausencia de adición de un secuestrante de AA (p.ej., un secuestrante de AA de poliamida) al proceso en fase fundida (que incluye esterificación y policondensación), generen menos AA durante el procesamiento de fusión posterior que el que tendrían las partículas si no se hubiera añadido el desactivador de catalizador. Con la adición tardía de un compuesto de fósforo, los sistemas catalizadores de titanio pueden producir partículas de polímero de poliéster con menores tasas de generación de AA que los polímeros de poliéster elaborados sin la presencia de un desactivador de catalizador o poliésteres elaborados con catalizadores de antimonio convencionales que se desactivan o no de forma similar tardíamente con un compuesto de fósforo. Las piezas moldeadas, tales como preformas, pueden tener menores niveles de acetaldehído libre cuando se elaboran a partir de polímeros de poliéster catalizados por sistemas catalizadores de titanio y con un compuesto de fósforo añadido tardíamente que cuando se elaboran a partir de polímeros de poliéster catalizados por el mismo sistema pero sin adición tardía de un compuesto de fósforo o cuando se elaboran a partir de polímeros de poliéster catalizados por un catalizador de antimonio convencional que se desactiva o no de forma similar tardíamente con un compuesto de fósforo. Con la adición tardía de un compuesto de fósforo a la fusión de poliéster catalizada por un sistema de titanio, es ahora posible obtener partículas de polímero de poliéster que tienen bajos niveles de AA libre y una tasa de generación de AA suficientemente baja para usar en aplicaciones de botella de agua sin necesidad de añadir secuestrantes de AA u otros aditivos que rebajan el AA.

En otro aspecto, se proporcionan partículas de poliéster y procesos para elaborar tales partículas de poliéster donde la fusión de polímero de poliéster que sale del proceso de polimerización solo en fase fundida no se trata con un desactivador de catalizador o etapa de desactivación de catalizador antes de la solidificación. En este aspecto, se descargan las partículas de poliéster no tratadas sólidas obtenidas de los cortadores o particuladores del reactor de polímero final, se peletizan y se añade el desactivador de catalizador a las partículas de polímero de poliéster solidificadas durante una etapa de procesamiento de fusión posterior (p.ej., como alimentación a la máquina de moldeo por inyección usada para fundir y extruir las partículas de polímero de poliéster hasta una preforma de botella).

En otro aspecto de la invención, se trata el polímero de poliéster con un desactivador de catalizador antes de la solidificación y no se trata después de la solidificación con una etapa de proceso, o con un compuesto, o con un polímero, o cualquier combinación de los mismos, para desactivar el catalizador, tal como sumergiendo las partículas de polímero de poliéster en, o exponiendo a, agua caliente a una temperatura y durante un tiempo efectivo para desactivar el catalizador después de una etapa de solidificación desde el paso en fase fundida para elaborar el polímero. Por ejemplo, después de granular el polímero de poliéster, por técnicas convencionales o mediante una técnica de corte bajo el agua, y de separar los gránulos de polímero del agua en el proceso de granulación y aislarse, los sólidos de polímero de poliéster no se someten a un tratamiento con agua caliente, tal como a 60 °C o más durante 30 minutos o más. Puesto que el catalizador se desactiva en el proceso en fase fundida mediante la adición de un desactivador de catalizador (p.ej., un compuesto de fósforo) a la fusión de polímero de poliéster, no hay necesidad de tratamiento adicional del polímero de poliéster después de la solidificación para desactivar el catalizador.

60 Ha de entenderse que las condiciones del proceso en fase fundida y las configuraciones de reactor descritas anteriormente son ilustrativas de un proceso en fase fundida, y que la invención no está limitada a este proceso ilustrativo. Por ejemplo, aunque se hace referencia a una variedad de condiciones operativas a ciertos valores de V. it. discretos, pueden ejecutarse condiciones de proceso diferentes dentro o fuera de los valores de V. it. afirmados, o pueden aplicarse las condiciones operativas afirmadas en puntos de V. it. en la fusión distintos de los afirmados.

Además, pueden ajustarse las condiciones de proceso basándose en el tiempo de reacción en lugar de medir o predecir la V. it. de la fusión. El proceso no está tampoco limitado en el uso de reactores de tanque en serie o paralelo o al uso de diferentes recipientes para cada zona. Ni es necesario dividir la reacción de policondensación en una zona de prepolímero y una zona de acabado, porque la reacción de policondensación puede tener lugar en un reactor de policondensación con variaciones en las condiciones operativas con el tiempo o en una multitud de reactores en serie, en un proceso por lotes, semicontinuo o continuo.

Una vez crece el peso molecular polimérico al grado deseado, se descarga el polímero de poliéster fundido en los reactores de fase fundida en forma de un producto en fase fundida y se solidifica sin la adición de un secuestrante de acetaldehído a la fusión polimérica. Evitar la adición de secuestrantes de acetaldehído es deseable, porque los secuestrantes de acetaldehído son costosos y pueden ser responsables de aumentar el color b* del polímero de poliéster o disminuir su color L* después de destonalar el amarillo, especialmente cuando el producto de reacción de AA libre y el secuestrante es coloreado. Si el secuestrante de AA tiene problemas de estabilidad térmica o volatilidad, la efectividad de una cantidad dada de secuestrante para rebajar el AA libre puede sufrir cuando se añade el secuestrante al acabador en una zona de policondensación donde se aplican alto calor y alto vacío. Algunos secuestrantes de AA aumentan la cantidad de manchas negras en las partículas de poliéster sólidas y/o las piezas moldeadas posteriormente.

Un secuestrante de acetaldehído (AA) es un compuesto o polímero que interacciona por fuerzas físicas uniéndose a acetaldehído y previene su liberación por el polímero de poliéster o por reacción química con acetaldehído, convirtiendo el acetaldehído en otro compuesto o compuestos. En lugar de prevenir la formación de precursores de acetaldehído o las reacciones posteriores de los precursores para formar AA, los secuestrantes funcionan uniéndose al acetaldehído libre o convirtiéndolo en otro compuesto o compuestos. El efecto neto es que el acetaldehído ya no está presente o ya no está disponible para migrar desde una partícula de poliéster sólida o pieza moldeada.

Los secuestrantes de acetaldehído son conocidos por los especialistas en la materia. Los ejemplos incluyen poliamidas tales como las divulgadas en las patentes de EE.UU. nº 5.266.413, nº 5.258.233, nº 4.837.115 y nº 5.650.469; poliesteramidas tales como las divulgadas en la solicitud de EE.UU. nº de serie 595.460, presentada el 5 de febrero de 1996; nailon-6 y otras poliamidas alifáticas tales como las divulgadas en la solicitud de patente japonesa Sho 62-182065 (1987); ácido etilendiaminotetraacético (patente de EE.UU. nº 4.357.461), polioles alcoxilados (patente de EE.UU. nº 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil)sulfona (patente de EE.UU. nº 4.330.661), compuestos de zeolita (patente de EE.UU. nº 5.104.965), ácido 5-hidroxiisoftálico (patente de EE.UU. nº 4.093.593), dióxido de carbono supercrítico (patente de EE.UU. nº 5.049.647 y patente de EE.UU. nº 4.764.323) y catalizadores ácidos protónicos (patente de EE.UU. nº 4.447.595 y patente de EE.UU. nº 4.424.337) y los secuestrantes de acetaldehído mejor conocidos son homopoliamidas y copoliamidas tales como policaprolactama, polihexametilenadipamida, poli-m-xililenadipamida y cualquier otro compuesto o polímero que tenga un grupo metileno activo.

Algunos secuestrantes de AA causan un amarilleamiento de los polímeros de poliéster y de las botellas, envases o películas producidos a partir de los polímeros de poliéster. Por ejemplo, los homopolímeros o copolímeros de poliamida que incluyen aquellos descritos, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 5.258.233, patente de EE.UU. nº 5.650.469, patente de EE.UU. nº 5.021.515, publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2006/0148957 y publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2006/0180790 son secuestrantes de AA y pueden conferir un color amarillo a los polímeros de poliéster cuando se incorporan al polímero de poliéster y se exponen a temperaturas de procesamiento del polímero de poliéster fundido. Tales uno o más homopolímeros o copolímeros de poliamida pueden describirse en la presente memoria simplemente como "secuestrantes de AA de poliamida".

El término "secuestrante de AA de poliamida" se usa en la presente memoria generalmente, e incluye aquellos que son homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, y puede prepararse haciendo reaccionar un monómero funcionalizado con ácido carboxílico (p.ej., un compuesto de ácido dicarboxílico) con un monómero funcionalizado con amina (p.ej., un compuesto de diamina), o mediante cualquier otro procedimiento conocido tal como a través de lactamas, usando aminoácidos o cloruros de ácido que reaccionan con diaminas, formando un polímero que comprende predominantemente ligamientos amida entre los residuos monoméricos. La poliamida es típicamente un polímero aleatorio tal que las unidades monoméricas en la cadena polimérica se ordenan aleatoriamente en lugar de ordenarse en forma de bloque. "Secuestrante de AA de poliamida" como se usa en la presente memoria incluye también poliamidas y oligómeros de bajo peso molecular y puede comprender, por ejemplo, un monómero de ácido dicarboxílico condensado o protegido en el extremo con dos monómeros de amina monofuncionales. De forma similar, el término "secuestrante de AA de poliamida" puede describir también poliamidas de bajo peso molecular que comprenden un monómero de diamina condensado o protegido en el extremo con dos monómeros de ácido carboxílico monofuncionales.

Como se usa en la presente memoria, el "monómero de ácido carboxílico" es típicamente un monómero de ácido dicarboxílico, pero puede ser también monómeros de otros grados de funcionalidad. Por ejemplo, los monómeros de ácido carboxílico pueden incluir, además o en lugar de los monómeros de ácido dicarboxílico, monómeros de ácido

carboxílico monofuncionales usados, por ejemplo, para proteger el extremo del secuestrante de AA de poliamida, afectando así a las propiedades del secuestrante de AA de poliamida, tales como el peso molecular y la dispersión en la combinación polimérica. Los monómeros funcionalizados con más de dos grupos ácido carboxílico pueden condensarse también en la poliamida.

5

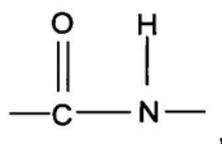
Igualmente, el "monómero de amina" es típicamente un monómero de diamina, pero puede ser también monómeros de otros grados de funcionalidad. Por ejemplo, el componente de amina puede incluir, además de o en lugar de monómeros de diamina, monómeros de amina monofuncionales usados, por ejemplo, para proteger el extremo del secuestrante de AA de poliamida, afectando así a las propiedades del secuestrante de AA de poliamida, tales como

10

el peso molecular y la dispersión en la combinación polimérica. Los monómeros funcionalizados con más de dos grupos amina pueden condensarse también en el secuestrante de AA de poliamida para conferir reticulación.

En un aspecto, el secuestrante de AA de poliamida es un producto de reacción que contiene restos amida, preferiblemente en una cantidad de al menos un 50 %, o al menos un 70 %, o al menos un 80 % de los ligamientos, representados por la fórmula general:

15



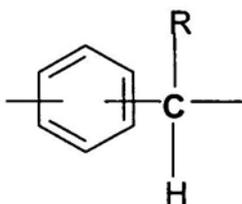
basado en el número total de ligamentos de condensación entre los residuos monoméricos que comprenden el 100 %. En otro aspecto, al menos un 80 %, o al menos un 90 %, o al menos un 95 %, o al menos un 98 % de los ligamientos entre diferentes residuos monoméricos en el polímero de poliamida son ligamientos de amida, basado en el número total de ligamientos que comprenden el 100 %. El número de dichos ligamientos de amida presentes en el polímero puede oscilar, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 200, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 150.

20

25

En otro aspecto, el secuestrante de AA de poliamida contiene grupos metileno activos, tales como pueden encontrarse cuando un grupo metileno está estabilizado por resonancia por un átomo de carbono de tipo sp^2 adyacente. Los grupos metileno activos incluyen, por ejemplo, hidrógenos de grupo alílico e hidrógenos de grupo bencílico, incluyendo aquellos presentes en la siguiente estructura ligados al carbono ilustrado en negrita:

30



donde R es un hidrógeno o un grupo alquilo. La posición bencílica es por tanto un carbono enlazado directamente con un anillo de arilo. Este carbono es especialmente reactivo debido a la estabilización por resonancia de un radical bencílico o catión por el carbono sp^2 adyacente en el anillo de arilo. El anillo de arilo puede ser, por ejemplo, un anillo fenilo u otro anillo aromático policíclico tal como naftilo. Preferiblemente, al menos un 50 % de los residuos de amina contienen un grupo metileno activo, tal como un grupo alílico, un hidrógeno de oxialquileno o, más preferiblemente, al menos un 50 % de los residuos de amina contienen un grupo hidrógeno bencílico.

35

40

En todavía otro aspecto, los secuestrantes de AA de poliamida comprenden residuos de ácido adípico y m-xililendiamina. En un aspecto, los secuestrantes de AA de poliamida de acuerdo con la invención pueden comprender residuos de ácido adípico en cantidades de, por ejemplo, al menos aproximadamente 50 % en moles, o al menos 60 % en moles, o al menos 70 % en moles, o al menos 80 % en moles, hasta aproximadamente 85 % en moles o hasta 90 % en moles, o hasta 95 % en moles, o hasta 98 % en moles o hasta 100 % en moles, basado en los residuos de ácido carboxílico totales en la poliamida que suman 100 % en moles.

45

En otro aspecto, los secuestrantes de AA de poliamida comprenden residuos de m-xililendiamina en cantidades de por ejemplo, al menos aproximadamente 50 % en moles, o al menos 60 % en moles, o al menos 70 % en moles, o al menos 80 % en moles, hasta aproximadamente 85 % en moles, o hasta 90 % en moles, o hasta 95 % en moles, o

hasta 98 % en moles, o hasta 100 % en moles, basado en cada caso en los residuos de amina totales en la poliamida que comprenden 100 % en moles, comprendiendo el resto de los residuos de amina residuos de una o más de otras aminas, tales como p-xililendiamina.

- 5 En todavía otro aspecto, los secuestrantes de AA de poliamida pueden incluir un copolímero que comprende de aproximadamente 80 a 100 % en moles de residuos de ácido adípico y de aproximadamente 80 a 100 % en moles de residuos de m-xililendiamina, basado en la cantidad total de residuos de ácido carboxílico y la cantidad total de residuos de amina en la poliamida, comprendiendo cada uno 100 % en moles. En aún otro aspecto, los secuestrantes de AA de poliamida comprenden de aproximadamente 95 a 100 % en moles de residuos de ácido adípico y de aproximadamente 90 a 100 % en moles de residuos de m-xililendiamina, basado en la cantidad total de residuos de ácido carboxílico y la cantidad total de residuos de amina en el secuestrante de AA de poliamida, comprendiendo cada uno 100 % en moles. En otro aspecto, el secuestrante de AA de poliamida puede comprender unidades repetidas de poli(m-xililenadipamida) en una cantidad de al menos 60 % en moles, o al menos 75 % en moles, o al menos 80 % en moles, o al menos 85 % en moles, o al menos 90 % en moles, o al menos 95 % en moles, o al menos 96 % en moles, basado en cada caso en los moles totales de unidades de ácido/amina en la poliamida que comprenden 100 % en moles.

Además de los residuos de ácido adípico, los residuos de ácido carboxílico de los secuestrantes de AA de poliamida pueden comprender, por ejemplo, hasta 20 % en moles, o hasta 10 % en moles, o hasta 5 % en moles, o hasta 2 % en moles de uno o más residuos de ácido carboxílico adicionales que tienen, por ejemplo, de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo uno o más residuos de ácido carboxílico alifático que tienen 7-12 átomos de carbono, tales como residuos de ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. En otros aspectos, los residuos de ácido carboxílico pueden comprender residuos de ácido isoftálico o ácido tereftálico.

25 Los residuos de amina de los secuestrantes de AA de poliamida pueden incluir hasta 20 % en moles, o hasta 10 % en moles, o hasta 5 % en moles, de uno o más residuos de amina adicionales que tienen de 2 a 16 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen p-xililendiamina, 1,2-bisaminometilciclohexano, hexametilendiamina y mezclas de los mismos.

30 Ha de entenderse que el monómero de amina usado para preparar los secuestrantes de AA de poliamida puede no ser 100 % puro y puede contener subproductos de reacción, siendo el monómero predominante la amina identificada. Lo mismo puede decirse para el monómero de ácido carboxílico.

35 Los secuestrantes de AA de poliamida pueden comprender además ligamientos adicionales, por ejemplo imidas y amidinas.

Los secuestrantes de AA de poliamida incluyen, por ejemplo,

40 (a) residuos de ácido dicarboxílico de ácido adípico en una cantidad de al menos aproximadamente 50 % en moles, o al menos 60 % en moles, o al menos 70 % en moles, o al menos 80 % en moles, hasta aproximadamente 85 % en moles, o hasta 90 % en moles, o hasta 95 % en moles, o hasta 98 % en moles, o hasta 100 % en moles, comprendiendo el resto de residuos de ácido dicarboxílico residuos de, por ejemplo, ácido isoftálico o ácido tereftálico de hasta 5 % en moles, o hasta 40 % en moles, o hasta 30 % en moles, o hasta 20 % en moles, o hasta 10 % en moles, o hasta 5 % en moles, y mezclas de los mismos, basado en cada caso en los residuos de ácido dicarboxílico totales en la poliamida que suman 100 % en moles, y

(b) un residuo de diamina que comprende residuos de m-xililendiamina en cantidades de, por ejemplo, al menos aproximadamente 50 % en moles, o al menos 60 % en moles, o al menos 70 % en moles, o al menos 80 % en moles, hasta aproximadamente 85 % en moles, o hasta 90 % en moles, o hasta 95 % en moles, o hasta 98 % en moles, o hasta 100 % en moles, comprendiendo el resto de los residuos de diamina residuos de una o más de otras diaminas, tales como residuos de p-xililendiamina o hexametilendiamina en una cantidad de hasta 50 % en moles, o hasta 40 % en moles, o hasta 30 % en moles, o hasta 20 % en moles, o hasta 10 % en moles, o hasta 5 % en moles, basado en cada caso en los residuos de diamina totales en la poliamida que comprenden 100 % en moles.

55 Los ejemplos incluyen, pero sin limitación: poli-m-xililenadipamida (que puede describirse en la presente memoria como "MXD6"), poli-m-xililenadipamida-co-isoftalamida, polihexametilenisofotalamida, polihexametilenisofotalamida-co-tereftalamida, polihexametilenadipamida-co-isoftalamida, polihexametilenadipamida-co-tereftalamida), polihexametilenisofotalamida-co-tereftalamida y similares, o mezclas de los mismos. Las poliamidas especialmente adecuadas incluyen aquellas que tienen residuos con un hidrógeno bencílico, por ejemplo poliamidas tales como poli-m-xililenadipamida, poli-m-xililenisofotalamida-co-tereftalamida, poli-m-xililenadipamida-co-isoftalamida y mezclas de los mismos.

El peso molecular medio numérico del secuestrante de AA de poliamida no está particularmente limitado. El peso molecular medio numérico (Mn) puede ser, por ejemplo, de al menos aproximadamente 1.000, hasta por ejemplo aproximadamente 45.000. Como alternativa, el Mn del polímero de poliamida puede ser de al menos 2.500, o al

menos 3.500, o al menos 5.000, hasta aproximadamente 7.000, o hasta aproximadamente 12.000, o hasta aproximadamente 25.000. Si se desea, pueden usarse poliamidas de bajo peso molecular en el intervalo de aproximadamente 200, o de 300, o de 500, o de 1.000 hasta aproximadamente 12.000, o de 2.000 a 10.000, o de 2.500 a 7.000. Si es importante la transparencia óptica de la combinación polimérica, se cree que el uso de 5 poliamidas de bajo peso molecular puede interferir menos con la transmisión de luz.

Los secuestrantes de AA de poliamida incluyen aquellos descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2006/0180790. Por ejemplo, los secuestrantes de AA de poliamida pueden comprender ácido adípico condensado con dos aminas monofuncionales o difuncionales, por ejemplo que tienen un hidrógeno bencílico, tal 10 como de una bencilamina. Los monómeros pueden ser iguales o diferentes. Como alternativa, las poliamidas de bajo peso molecular pueden comprender m-xililendiamina condensada con dos monómeros monofuncionales o bifuncionales tales como ácidos carboxílicos (p.ej., ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico o benzoico) o un cloruro de ácido. Los monómeros pueden ser iguales o diferentes. El peso molecular de tales moléculas dependerá en parte de si los monómeros son monofuncionales o difuncionales, es decir, si los monómeros incluyen 15 los grupos de ligamiento para reaccionar adicionalmente con monómeros adicionales.

En un aspecto de la invención, la composición de polímero de poliéster puede estar desprovista de una poliamida que sea efectiva para secuestrar AA añadida durante la polimerización en fase fundida antes de la solidificación, o que se añade en cualquier punto antes de colocar el polímero de poliéster en un envase de envío, o que se añade 20 en cualquier punto antes de refundir la composición para formar un artículo y, en otro aspecto, la composición de poliéster está desprovista de cualquier polímero añadido durante la fase fundida antes de la solidificación que sea efectivo para secuestrar AA.

El producto en fase fundida se procesa hasta una forma deseada, tal como partículas amorfas. La forma de las 25 partículas de polímero de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas de forma regular o irregular sin limitación de sus dimensiones, incluyendo estrellas, esferas, esferoides, globoides, aglomerados de forma cilíndrica, aglomerados convencionales, pastillas y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, película, preformas, hebras o fibras.

El peso medio numérico (no confundir con el peso molecular medio numérico) de las partículas no está particularmente limitado. Por ejemplo, las partículas pueden tener un peso medio numérico de al menos 0,10 g por 30 100 partículas, o más de 1,0 g por 100 partículas y hasta 100 g por 100 partículas.

El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster del proceso en fase fundida no está limitado. Por ejemplo, el 35 polímero de poliéster fundido de la fase fundida puede dirigirse a través de un troquel, o simplemente cortarse, o dirigirse a través de un troquel seguido de corte del polímero fundido. Puede usarse una bomba de engranajes como fuerza motriz para impulsar el polímero de poliéster fundido a través del troquel. En lugar de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse a una extrusora de uno o doble husillo y extruirse a través de un troquel, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o más en la boquilla extrusora. Una vez pasa el 40 troquel, el polímero de poliéster puede estirarse en hebras, ponerse en contacto con un fluido frío y cortarse en aglomerados, o el polímero puede peletizarse en el cabezal de troquelado, opcionalmente bajo el agua. Se filtra opcionalmente la fusión de polímero de poliéster para retirar los particulados por encima de un tamaño designado antes de cortar. Puede usarse cualquier procedimiento y aparato de peletización en caliente o fragmentación convencional incluyendo, pero sin limitación, fragmentación, peletización en hebras y peletización en hebras 45 (transporte forzado), pastilladoras, peletizadoras de anillo de agua, peletizadoras de superficie caliente, peletizadoras bajo el agua y peletizadoras centrífugas.

El procedimiento y el aparato usados para cristalizar el polímero de poliéster no están limitados, e incluyen cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización puede ocurrir en un recipiente agitado mecánicamente; un 50 lecho fluidificado; un lecho agitado por un movimiento fluido; un recipiente o tubería no agitado; cristalizando en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferiblemente de 140 °C a 190 °C, o cualquier otro medio conocido en la materia. También el polímero puede cristalizarse por tensión. El polímero puede alimentarse también a un cristizador a una temperatura de polímero inferior a su T_g (del vidrio), o puede alimentarse a un cristizador a una temperatura de polímero superior a su T_g . Por ejemplo, puede alimentarse el polímero fundido del 55 reactor de polimerización en fase fundida a través de una placa de troquelado y cortarse bajo el agua, y alimentarse entonces inmediatamente a un reactor de cristalización térmica bajo el agua, donde se cristaliza el polímero bajo el agua. Como alternativa, el polímero fundido puede cortarse, dejarse enfriar por debajo de su T_g y alimentarse entonces a un aparato de cristalización térmica bajo el agua u otro aparato de cristalización adecuado. O puede cortarse el polímero fundido de cualquier manera convencional, dejarse enfriar por debajo de su T_g , almacenarse 60 opcionalmente y cristalizarse entonces.

Una técnica de solidificación preferida integra el corte con la cristalización no permitiendo que la energía térmica conferida al polímero en la fabricación en fase fundida caiga por debajo de la T_g antes de cortar y cristalizar el polímero a al menos un grado de cristalinidad del 20 %. En una técnica de solidificación integrada, se dirige el

polímero de poliéster fundido a través de un troquel, se corta en la placa de troquelado bajo el agua a alta temperatura y presión mayor de la atmosférica, se barre del cortador con agua caliente y a través de una serie de tuberías para proporcionar tiempo de residencia para cristalizar térmicamente las partículas en el agua líquida caliente a una temperatura mayor que la T_g del polímero, y preferiblemente a aproximadamente 130 a 180 °C, después de lo cual se separa el agua de las partículas cristalizadas y se secan las partículas. En otra técnica de solidificación integrada, se corta bajo el agua el polímero de poliéster fundido, se separan inmediatamente las partículas del agua líquida después del corte, se secan las partículas y, mientras las partículas siguen calientes y antes de que la temperatura de las partículas caiga por debajo de la T_g del polímero y deseablemente mientras la temperatura de las partículas sea superior a 140 °C, se dirigen las partículas desde el secador hasta una superficie o recipiente que permite que las partículas formen un lecho móvil con una altura de lecho suficiente para permitir que el calor latente en las partículas cristalice las partículas, preferiblemente sin aplicación externa de un medio de calentamiento o medio de presurización. Esta técnica es también conocida como cristalización por calor latente, y el proceso está comercialmente disponible en Brookman Kreyenborg GmbH.

15 El grado de cristalinidad es opcionalmente de al menos un 30 %, o al menos 35 %, o al menos 40 %. En un proceso de esterificación directa, se preparan preferiblemente los productos en fase fundida añadiendo a la fase fundida un catalizador de policondensación consistente en solo un compuesto o compuestos que contienen titanio. Por tanto, pueden aislarse polímeros de poliéster elaborados en fase fundida que tienen una tasa de generación de AA baja o aceptable y proporcionarse a un convertidor sin necesidad de aumentar su peso molecular en estado sólido. Al elaborar el producto de alta V. it. en la fase fundida, puede evitarse completamente la etapa de polimerización en sólido. La polimerización en sólido se usa comúnmente para aumentar el peso molecular (y la V. it.) de los aglomerados en el estado sólido, habitualmente en al menos 0,05 unidades de V. it. y más típicamente de 0,1 a 0,5 unidades de V. it.

25 Para una aplicación que requiera muy bajo AA libre (p.ej., menos de aproximadamente 3 ppm), las partículas de polímero de poliéster producidas usando solo el proceso en fase fundida de la invención pueden requerir la retirada del AA libre en exceso. En un aspecto, se obtienen partículas de polímero de poliéster que tienen un muy bajo nivel de acetaldehído libre (p.ej., menos de 3 ppm) mediante una eliminación del acetaldehído residual después de policondensación en fase fundida. Por tanto, una vez se obtienen las partículas del proceso de producción en fase fundida, se reduce el acetaldehído residual presente en las partículas mediante medios convencionales o mediante un medio como se describe a continuación. La cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce mediante técnicas distintas de los procesos de polimerización en estado sólido, que son caros y dan como resultado un acrecentamiento significativo del peso molecular. Deseablemente, se reduce el acetaldehído residual en las partículas sólidas en estado sólido a un nivel de aproximadamente 10 ppm o menos, u 8 ppm o menos, o 6 ppm o menos, o 4 ppm o menos sin aumentar la V. it. de las partículas en más de 0,03 dl/g. En este aspecto, las partículas no se refunden y desvolatilizan para reducir su nivel de acetaldehído, ni se someten las partículas a técnicas de polimerización en estado sólido que dan como resultado un acrecentamiento de la V. it. de las partículas de más de aproximadamente 0,03 dl/g. En aún otro aspecto, se reduce el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas a un nivel de aproximadamente 5 ppm o menos. En todavía otro aspecto, se reduce el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas a un nivel de 2 ppm o menos.

Es adecuada cualquier técnica convencional para reducir el acetaldehído en partículas, preferiblemente distinta de las técnicas de polimerización en estado sólido o distinta de la refusión/desvolatilización o distinta de la adición de una poliamida o la adición de un secuestrante de AA polimérico u otra sustancia que se una a AA. Por tanto, la composición de polímero de poliéster puede tener un contenido de AA de 10 ppm sin la aplicación de técnicas de polimerización en estado sólido, y antes de refundir y sin la adición de una poliamida o un secuestrante de AA polimérico u otra sustancia que se una a AA, o sin ninguno de los anteriores. Por ejemplo, el procedimiento de vacío descrito como parte de la preparación de muestras para la prueba de tasa de generación de AA sería adecuado, sin embargo, a mayor escala, un recipiente reemplazaría al horno.

50 Otra técnica para reducir el nivel de acetaldehído en partículas sólidas sin acrecentar su peso molecular más allá de 0,03 dl/g se hace referencia en la presente memoria como eliminación de acetaldehído como se describe en el documento US2006/0047103. Mediante este procedimiento, se reduce el acetaldehído residual de las partículas introduciendo las partículas en un recipiente para formar un lecho de partículas en el recipiente, y poniendo el contacto el lecho con una corriente de gas introducida a un caudal de gas que no supere 0,15 SCFM por libra de partícula por hora, y extrayendo las partículas acabadas del recipiente que tienen una cantidad reducida de acetaldehído residual.

60 En una operación de eliminación de gas, se pone en contacto un gas tal como aire o un gas inerte tal como nitrógeno con las partículas de polímero de poliéster en flujo paralelo o a contracorriente, preferiblemente a contracorriente del flujo de partículas en un recipiente en un proceso continuo o por lotes, preferiblemente un proceso continuo. La temperatura del gas introducido en el recipiente de eliminación de AA no está particularmente limitada, y puede oscilar de ambiental a aproximadamente 180 °C, pero preferiblemente de ambiental a aproximadamente 70 °C, o hasta 50 °C, o hasta 40 °C, o aproximadamente ambiental. La temperatura del gas que

sale del recipiente de eliminación se acercará a la temperatura de los aglomerados introducidos en el recipiente. Por tanto, si las partículas se introducen a 100 °C, la temperatura de salida del gas será de aproximadamente 100 °C ± 20 °C. La temperatura del gas que sale del recipiente no debería superar la temperatura a la que se acrecienta el peso molecular de las partículas en estado sólido en más de aproximadamente 0,03 dl/g. El tiempo de residencia de las partículas depende del nivel de partida de AA residual, la temperatura del gas y la relación de masa de partícula/gas pero, en general, el tiempo de residencia oscila de 0,5 a 30 horas. La composición del gas puede incluir, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono o aire ambiental. Si ocurre una pérdida de VI considerable y/o el color de las partículas de poliéster sólidas empeora significativamente tras la eliminación en aire a una temperatura dada, puede ser preferible usar nitrógeno u otro gas inerte como composición de gas. En otro aspecto, puede usarse aire a una temperatura de eliminación menor. El gas no tiene que secarse, puesto que la función del gas no es secar los aglomerados, sino eliminar el AA residual de los aglomerados. Si se desea, sin embargo, el gas puede secarse.

La temperatura del secador, flujo de gas, tipo de desecante y tiempo de residencia influirán en la eficacia de la eliminación de AA en el secador que alimenta la extrusora para elaborar un artículo. Aunque la eliminación en gas de acetaldehído puede ocurrir también en el secador que alimenta la extrusora para elaborar un artículo, se prefiere alimentar el secador con partículas poliméricas que tengan ya 2 ppm o menos de acetaldehído residual para reducir el flujo de gas usado en el secador y/o para mejorar la calidad de los artículos elaborados a partir de la extrusora. Además, en un proceso de eliminación de AA, no se requiere gas seco para eliminar el AA de las partículas, mientras que en un proceso de secado se circula una corriente de gas secado a través de las partículas principalmente para reducir la humedad sobre o en las partículas con la ventaja secundaria de retirar también el AA. Por tanto, en un proceso de eliminación de AA, puede usarse, y preferiblemente se usa, gas ambiental como medio de eliminación.

Por tanto, en un aspecto, las partículas de la invención que tienen una V. it. de al menos 0,069 dl/g y un grado de cristalinidad dentro del intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 20 % a aproximadamente 55 %, y que tienen un nivel de acetaldehído residual de, por ejemplo, al menos aproximadamente 3 ppm, o más de 10 ppm, o más de 20 ppm, o más de 30 ppm, o más de 40 ppm, se alimentan a un recipiente, preferiblemente a través del extremo superior del recipiente, en forma de partículas calientes (p.ej., aproximadamente 100 °C a aproximadamente 180 °C) para aumentar la eficiencia de la eliminación de AA. Las partículas calientes forman un lecho de aglomerados que fluye por gravedad hacia el extremo inferior del recipiente mientras que se circula un flujo a contracorriente de gas tal como aire ambiental o nitrógeno a través del lecho, introduciéndose dicho gas en el recipiente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente condiciones ambientales a aproximadamente 70 °C, o de aproximadamente ambientales a aproximadamente 40 °C, para reducir así el nivel de AA residual en y/o sobre las partículas introducidas en el recipiente. Las partículas se extraen del recipiente al cabo de aproximadamente 0,5 a 30 horas de su introducción en la corriente de gas a contracorriente. Aunque el recipiente puede estar a presión, preferiblemente no está a presión excepto por la presión creada por el flujo de gas. El recipiente funciona deseablemente a aproximadamente 0-5 psig o presión ambiental.

El nivel de acetaldehído residual presente en las partículas eliminadas, es decir, en las partículas que salen del proceso de eliminación es, por ejemplo, de aproximadamente 10 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos, o 2 ppm o menos, o 1,5 ppm o menos. El nivel de acetaldehído residual presente en las partículas alimentadas al recipiente de eliminación después de obtenerse a partir de la policondensación en fase fundida es generalmente de aproximadamente 3 ppm o más, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 25 ppm, o al menos 30 ppm, o al menos 40 ppm. En otro aspecto, la diferencia en los niveles de acetaldehído libre de los aglomerados que entran en el recipiente de eliminación y aquellos que salen del recipiente es, por ejemplo, de al menos aproximadamente 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 20 ppm o más, o al menos 30 ppm o más.

El gas puede introducirse en el recipiente mediante cualquier medio convencional, tal como un soplador, ventiladores, bombas y similares. El gas puede fluir en flujo paralelo o a contracorriente o cruzar el flujo de partículas a través del recipiente. El flujo de gas preferido a través del lecho de partículas es a contracorriente del flujo de partículas a través del lecho. El gas puede introducirse en cualquier punto deseado del recipiente efectivo para rebajar el nivel de acetaldehído en las partículas que salen del recipiente en comparación con las alimentadas al recipiente. Preferiblemente, el punto de introducción de gas está en la mitad inferior de la altura de lecho en el recipiente, y más preferiblemente en el cuarto inferior de la altura de lecho. El gas fluye a través de al menos una parte del lecho de partículas, preferiblemente a través de al menos un 50 % en volumen del lecho, más preferiblemente a través de al menos un 75 % del volumen del lecho de partículas. El gas adecuado para uso en la invención puede ser, por ejemplo, aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases son más preferidos que otros debido a la fácil disponibilidad y el bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en lugar de nitrógeno conduciría a mejoras de costes significativas. Se creía que el uso de gas nitrógeno era necesario en operaciones que pasan un flujo caliente de gas a través de un lecho de partículas a temperaturas superiores a 180 °C, tales como en un precalentador o polimerizador en sólido, porque el nitrógeno es inerte a las reacciones oxidativas, dando como resultado la decoloración del aglomerado, lo que ocurriría de otro modo entre muchos polímeros de poliéster y el oxígeno en el aire ambiental. Sin embargo, al mantener baja la temperatura de proceso de tal modo que el gas que

sale del recipiente no supere los 190 °C, se minimiza la decoloración de partículas. En un aspecto, el gas contiene menos de aproximadamente un 90 % en vol. de nitrógeno, o menos de 85 % en vol. de nitrógeno, o menos de 80 % en vol. de nitrógeno. En otro aspecto, el gas contiene oxígeno en una cantidad de 17,5 % en vol. o más. En otro aspecto, se prefiere el uso de aire de composición ambiental (la composición del aire en el sitio de planta en que está localizado en recipiente) o aire que no se separa ni purifica. En todavía otro aspecto, se alimenta aire ambiental a través de la entrada de gas. Aunque el gas puede secarse si se desea, no es necesario secar el gas puesto que el objeto es retirar el acetaldehído de las partículas.

Es adecuado cualquier recipiente para contener partículas y permitir una alimentación de gas y partículas dentro y fuera del recipiente. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada de gas y una entrada para las partículas de polímero de poliéster, una salida para el gas y una salida para las partículas acabadas. El recipiente está preferiblemente aislado para retener el calor. La entrada de gas y la salida de partículas acabadas están deseablemente localizadas por debajo de la salida de gas y la entrada de partículas, preferiblemente estando la salida de gas y la entrada de partículas hacia la parte superior del recipiente y estando la entrada de gas y la salida de partículas acabadas hacia la parte inferior del recipiente. El gas se introduce deseablemente en el lecho en aproximadamente la mitad inferior, o más deseablemente en aproximadamente el cuarto inferior, de la altura de lecho en el recipiente. Las partículas se introducen preferiblemente en la parte superior del recipiente, y se mueven por gravedad a la parte inferior del recipiente, mientras que el gas fluye preferiblemente a contracorriente de la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan en el recipiente formando un lecho de partículas, y las partículas descienden lentamente a lo largo del recipiente por gravedad hasta la salida de partículas acabadas en la parte inferior del recipiente. La altura del lecho no está limitada, pero es preferiblemente una altura sustancialmente constante en un proceso continuo y es de al menos un 75 % de la altura del recipiente que contiene las partículas en la zona de eliminación. El recipiente tiene preferiblemente una relación de aspecto L/D de al menos aproximadamente 2, o al menos 4, o al menos 6. Aunque el proceso puede realizarse en modo por lotes o semicontinuo en que las partículas no fluirían y la corriente de gas puede pasarse a través del lecho de partículas en cualquier dirección, el proceso es preferiblemente continuo en que una corriente de partículas fluye continuamente desde la entrada de partículas a la salida de partículas acabadas a medida que se alimentan las partículas al recipiente.

Es un caudal de gas adecuado introducido en el recipiente y que pasa a través de al menos una parte del lecho de partículas aquel que es suficiente para rebajar la cantidad de acetaldehído residual sobre las partículas que salen del recipiente en comparación con aquellas introducidas en el recipiente. Por ejemplo, para cada (1) libra de partículas cargadas en el recipiente por hora, los caudales de gas adecuados introducidos en el recipiente son de al menos aproximadamente 0,0001 pies cúbicos estándares por minuto (SCFM), o al menos 0,001 SCFM, o al menos 0,005 SCFM. Son también adecuados caudales altos, pero no necesarios, y el caudal de gas debería mantenerse suficientemente bajo para evitar un consumo de energía innecesario por las bombas, ventiladores o sopladores de gas. Además, no se desea enfriar indebidamente las partículas o secar las partículas, porque la consecución de cualquiera o ambos de estos objetivos requiere típicamente el uso de altos caudales de gas. Además, si ocurre un enfriamiento significativo, la tasa de eliminación de AA puede retardarse, es decir, puede requerirse más tiempo a menores temperaturas para conseguir el mismo nivel de AA residual en las partículas acabadas. El caudal de gas es preferiblemente no mayor de aproximadamente 0,15 SCFM, o no mayor de 0,10 SCFM, o no mayor de 0,05 SCFM, o incluso no mayor de 0,01 SCFM por cada (1) libra de partículas cargadas por hora.

Las condiciones de proceso óptimas para minimizar las reacciones de oxidación, la decoloración, mantener la V. it. de las partículas y retirar el acetaldehído manteniendo bajos los costes de producción son introducir el gas a temperatura ambiente, alimentar las partículas dentro de un intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 170 °C a un recipiente cilíndrico vertical a un caudal de gas en el intervalo de aproximadamente 0,002 SCFM a aproximadamente 0,009 SCFM por 1 lb/h de PET. El tamaño del recipiente es tal que el tiempo de residencia de los aglomerados promedia de aproximadamente 10 a aproximadamente 24 horas.

Al utilizar el proceso de la presente invención, pueden obtenerse polímeros con V. it. adecuadamente alta en tiempos de proceso globales relativamente cortos, o en tiempos de proceso similares pero a temperaturas más suaves, y producir producto de poliéster, por ejemplo en forma de aglomerados, que no solo no requiere el gasto y tiempo de proceso aumentado de la polimerización en sólido, sino que también contiene menos AA y genera menos AA durante el procesamiento futuro. Si se desean polímeros de V. it. todavía mayor, el peso molecular puede aumentarse adicionalmente mediante polimerización en sólido. Aunque esta etapa de proceso adicional implica tiempo y gastos extraordinarios, esto se compensa parcialmente por la reducción del tiempo de polimerización global en la fase fundida. Además, la polimerización en sólido reducirá adicionalmente el contenido de AA.

Además, pueden añadirse a la fusión ciertos agentes que colorean el polímero. En un aspecto, se añade un tonalizador azulante a la fusión para reducir el b* del producto en fase fundida de polímero de poliéster resultante. Dichos agentes azulantes incluyen tonalizadores inorgánicos y orgánicos azules. Además, pueden usarse tonalizadores rojos también para ajustar el color a*. Pueden usarse tonalizadores orgánicos (p.ej., tonalizadores orgánicos azules y rojos) tales como aquellos tonalizadores descritos en las patentes de EE.UU. nº 5.372.864 y

5.384.377. Los tonalizadores orgánicos pueden alimentarse como una composición de premezcla. La composición de premezcla puede ser una combinación pura de compuestos rojos y azules o la composición puede predisolverse o suspenderse en una de las materias primas del poliéster (p.ej., etilenglicol).

- 5 La cantidad total de componentes tonalizadores añadida depende de la cantidad de color amarillo inherente en el poliéster de base y la eficacia del tonalizador. Generalmente, se usan una concentración de hasta aproximadamente 15 ppm de componentes tonalizadores orgánicos combinados y una concentración mínima de aproximadamente 0,5 ppm. La cantidad total de aditivo azulante oscila típicamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 ppm.
- 10 Los tonalizadores pueden añadirse a la zona de esterificación o a la zona de policondensación. En un aspecto, se añaden los tonalizadores a la zona de esterificación o a los pasos tempranos de la zona de policondensación, tales como a un reactor de prepolimerización. Este es especialmente el caso si los tonalizadores se suspenden en etilenglicol y si las presiones disminuyen con la progresión a través de la zona de policondensación.
- 15 Los polímeros de poliéster de la invención y preformas de botella elaboradas a partir de estos polímeros pueden contener un aditivo de recalentamiento, teniendo por tanto una tasa de recalentamiento mejorada, expresada como una temperatura de mejora del recalentamiento (RIT) de la preforma de botella de 20 onzas, respecto a una muestra de control sin aditivo de recalentamiento. Por tanto, en diversos aspectos, la temperatura de mejora del recalentamiento (RIT) de la preforma de botella de 20 onzas de los polímeros de poliéster de acuerdo con la
- 20 invención reivindicada que contiene aditivos de recalentamiento puede ser de aproximadamente 0,1 °C a aproximadamente 11 °C, o de 1 °C a 11 °C.

El aditivo de recalentamiento usado en el polímero de poliéster dependerá de la aplicación particular, de la reducción deseada del tiempo de recalentamiento y del nivel de tolerancia de la reducción de a^* y b^* desde 0 junto con el desplazamiento de los valores de brillo L^* desde 100. La cantidad máxima de agente de recalentamiento puede estar limitada por uno o más de la tasa de recalentamiento deseada o el mantenimiento de L^* , a^* , b^* y otras propiedades de color, que pueden variar entre aplicaciones o requisitos del cliente. El impacto del aditivo de recalentamiento sobre el color del polímero de poliéster puede juzgarse usando una escala de color de triestímulo, tal como la escala CIE $L^*a^*b^*$. El valor de L^* oscila de 0 a 100 y mide de oscuro a claro. El valor de a^* mide de rojo a verde, siendo los valores positivos rojo y los valores negativos verde. El valor de b^* mide de amarillo a azul, teniendo el amarillo valores positivos y el azul valores negativos.

La teoría y práctica de la medida del color se discuten con más detalle en *Principles of Color Technology*, pág. 25-66 de Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, Nueva York (1981).

- 35 Los valores de L^* para los polímeros de poliéster medidos en preformas de botella de 20 onzas deberían ser generalmente mayores de 60, más preferiblemente de al menos 65, y más preferiblemente todavía de al menos 70. Especificar un brillo L^* particular no implica usar realmente una preforma que tenga un grosor de sección transversal de pared lateral particular, sino solo que en el caso de medir L^* , el polímero de poliéster realmente usado, con fines
- 40 de ensayo y evaluación del L^* del polímero de poliéster, se moldea por inyección para elaborar una preforma que tiene un grosor de 0,4 cm (0,154 pulgadas).

El color de un polímero de poliéster deseable, medido en preformas de botella de 20 onzas que tienen un grosor de sección transversal de pared lateral nominal de 0,154 pulgadas, se indica generalmente por un valor de la

45 coordenada a^* preferiblemente en el intervalo de aproximadamente -2,0 a aproximadamente +0,5 o de aproximadamente -2,0 a aproximadamente +0,1. Con respecto al valor de la coordenada b^* , se desea generalmente elaborar una preforma de botella que tenga una coordenada de valor de b^* en el intervalo de -3,0, o de -1,5, a un valor positivo menor de +5,0, o menor de +4,0, o menor de +3,8 o menor de 2,6.

- 50 En todavía otro aspecto de la invención, se proporciona una botella de bebida elaborada a partir de una preforma que comprende el polímero de poliéster de la invención, donde la preforma tiene una RIT de 5 °C o más y un valor de L^* de 60 o más.

En todavía otro aspecto de la invención, se proporciona una botella de bebida elaborada a partir de una preforma

55 que comprende el polímero de poliéster de la invención, donde la preforma tiene una RIT de 5 °C o más y un valor de L^* de 60 o más.

En diversos otros aspectos, se proporcionan polímeros de poliéster, en forma de una fusión, aglomerados, láminas, preformas y/o botellas, que comprenden un aditivo de recalentamiento y donde las preformas elaboradas a partir de

60 los polímeros de poliéster tienen un valor de L^* de preforma de 70 o más, o 79 o más, o incluso 80 o más, y una RIT de 10 °C, o al menos 5 °C, o al menos 3 °C.

Los aditivos de recalentamiento añadidos a los polímeros de poliéster de la invención incluyen, por ejemplo, carbono activado, negro de carbono, metal antimonio, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro y

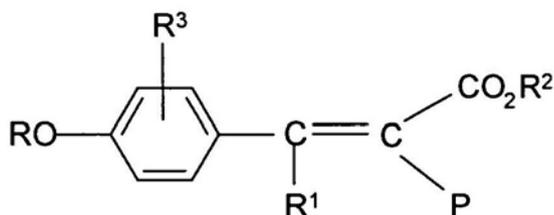
similares, así como tintes absorbentes del infrarrojo cercano incluyendo, pero sin limitación, aquellos divulgados en la patente de EE.UU. nº 6.197.851. En otro aspecto de la invención, pueden añadirse partículas de nitruro de titanio como aditivo de recalentamiento en cualquier punto durante la polimerización de los polímeros de PET o después de ello, incluyendo a la zona de esterificación, a la zona de policondensación comprendida por la zona de prepolímero y la zona de acabado, o a antes de la zona de peletización y en cualquier punto entre estas zonas. Las partículas de nitruro de titanio pueden añadirse también como aglomerados en estado sólido a medida que salen del reactor de polimerización en sólido. Además, las partículas de nitruro de titanio pueden añadirse a los aglomerados de PET en combinación con otras alimentaciones a la máquina de moldeo por inyección, o pueden alimentarse separadamente a la máquina de moldeo por inyección. Para clarificación, pueden añadirse las partículas a la fase fundida o a una máquina de moldeo por inyección sin solidificar y aislar la composición de poliéster en aglomerados. Por tanto, las partículas pueden añadirse también a un proceso de fusión a molde en cualquier punto del proceso para elaborar las preformas. En cada aspecto de un punto de adición, las partículas pueden añadirse como polvo puro o en un líquido o en un concentrado polimérico, y pueden añadirse a PET virgen o reciclado, o añadirse como concentrado polimérico que usa PET virgen o reciclado como vehículo del polímero PET.

El óxido de hierro, que es preferiblemente negro, se usa en forma muy finamente dividida, p.ej. de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 μm , y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0 μm . Las formas adecuadas de óxido de hierro negro incluyen, pero sin limitación, magnetita y maghemita. Puede usarse también óxido de hierro rojo. Tales óxidos se describen, por ejemplo, en las páginas 323-349 de "Pigment Handbook", Vol. 1, copyright 1973, John Wiley & Sons, Inc.

El aditivo de recalentamiento específico, así como otros aditivos (p.ej., polímeros tales como policarbonato y PCR) incorporados al polímero de poliéster básico de la invención, pueden tener una fuerte influencia sobre el color de los polímeros de poliéster y productos formados a partir de estos polímeros de poliéster de la invención. Para corregir este desplazamiento de color, puede requerirse un ajuste de la cantidad de colorante o colorantes (también llamados "tonalizadores" en la presente memoria) para producir polímeros de poliéster y los correspondientes productos que satisfagan los requisitos de la aplicación de uso final.

Pueden añadirse otros componentes a la composición de la presente invención para mejorar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Por ejemplo, pueden incluirse auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desincrustantes, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, colorantes, agentes nucleantes, otros auxiliares mejoradores de la tasa de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas tales como talco y cargas y similares.

Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente contener adicionalmente uno o más compuestos absorbentes de UV del tipo divulgado en el documento US 4.617.374. Un ejemplo incluye compuestos absorbentes de UV que se unen covalentemente a la molécula de poliéster como comonomero, grupo lateral o grupo terminal. Los compuestos absorbentes de UV adecuados son estables térmicamente a las temperaturas de procesamiento del poliéster, absorben en el intervalo de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 380 nm y son difíciles de extraer o no extraíbles de dicho polímero de poliéster. Los compuestos absorbentes de UV proporcionan preferiblemente menos de aproximadamente un 20 %, o menos de aproximadamente un 10 %, de transmitancia de luz UV que tiene una longitud de onda de 370 nm a través de una pared de botella de 12 mil (305 micrómetros) de grueso. Los compuestos absorbentes de UV químicamente reactivos adecuados incluyen compuestos de metino sustituidos de fórmula



donde:

R es hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo o alqueno sustituido, o una cadena de polioxilalquilo tal como polímeros de polioxi-etileno o polioxi-propileno, teniendo cada una opcionalmente algunas unidades de oxipropileno u oxietileno en la cadena polimérica como copolímero de bloque o aleatorio, teniendo la cadena de polioxilalquilo un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 10.000;

R¹ es hidrógeno o un grupo tal como alquilo, arilo o cicloalquilo, pudiendo estar todos dichos grupos sustituidos; R² es cualquier radical que no interfiera con la condensación con el poliéster, tal como hidrógeno, alquilo, alquilo

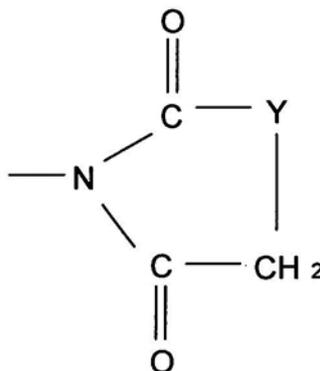
sustituido, alilo, cicloalquilo o arilo;

R³ es hidrógeno o 1-3 sustituyentes seleccionados de alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido y halógeno, y P es ciano o un grupo tal como carbamilo, arilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heterociclo, alcanóilo o aroílo, pudiendo estar todos dichos grupos sustituidos.

5

Los compuestos de metino preferidos son aquellos de la fórmula anterior donde: R² es hidrógeno, alquilo, aralquilo, cicloalquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilo o arilo; R se selecciona de hidrógeno; cicloalquilo; cicloalquilo sustituido con uno o más de alquilo, alcoxi o halógeno; fenilo; fenilo sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, halógeno, alcanoilamino o ciano; alquenilo inferior lineal o ramificado; alquilo lineal o ramificado y

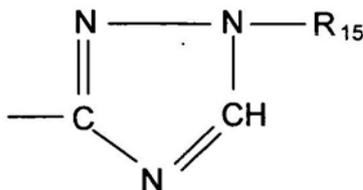
10 tal alquilo sustituido con 1-3 sustituyentes seleccionados de los siguientes: halógeno; ciano; succinimido; glutarimido; ftalimido; ftalimidino; 2-pirrolidono; ciclohexilo; fenilo; fenilo sustituido con alquilo, alcoxi, halógeno, ciano o alquilsulfamóilo; vinilsulfonilo; acrilamido; sulfamilo; benzoilsulfonicimido; alquilsulfonamido; fenilsulfonamido; alquenilcarbonilamino; grupos de fórmula



15

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

20



—NHXR₁₆, —CONR₁₅R₁₅, y —SO₂NR₁₅R₁₅;

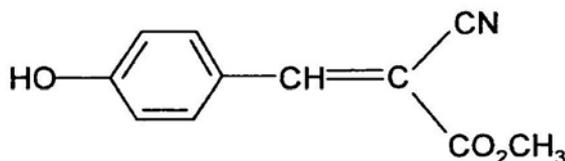
25 donde R₁₅ se selecciona de H, arilo, alquilo y alquilo sustituido con halógeno, fenoxi, arilo, —CN, cicloalquilo, alquilsulfonilo, alquiltio o alcoxi; X es —CO—, —COO— o —SO₂— y R₁₆ se selecciona de alquilo y alquilo sustituido con halógeno, fenoxi, arilo, ciano, cicloalquilo, alquilsulfonilo, alquiltio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

30

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

35 En todas las definiciones anteriores, los restos o partes alquilo o alifáticos divalentes de los diversos grupos contienen 1-10 carbonos, preferiblemente 1-6 carbonos, de cadena lineal o ramificada. Los compuestos absorbentes de UV preferidos incluyen aquellos donde R y R¹ son hidrógeno, R³ es hidrógeno o alcoxi, R² es alquilo o un alquilo sustituido y P es ciano. En este aspecto, es una clase preferida de alquilo sustituido el alquilo sustituido con hidroxilo.

40 La composición de poliéster más preferidas comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 ppm del residuo de reacción del compuesto



Estos compuestos, sus procedimientos de fabricación e incorporación a poliésteres se divulgan adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 4.617.374. El compuesto o compuestos absorbentes de UV pueden estar presentes en cantidades entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5.000 ppm en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 1.500 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 ppm en peso. Pueden usarse también dímeros de los compuestos absorbentes de UV. Pueden usarse mezclas de dos o más compuestos absorbentes de UV. Además, debido a que los compuestos absorbentes de UV reaccionan con o se copolimerizan en el esqueleto del polímero, los polímeros resultantes exhiben una procesabilidad mejorada, incluyendo una pérdida reducida del compuesto absorbente de UV debido a manchas superficiales y/o volatilización y similares.

Las partículas sólidas producidas en el proceso en fase fundida tienen preferiblemente una tasa de generación de acetaldehído, cuando se procesa en un plastómetro de extrusión a 295 °C durante 5 minutos, de 20 ppm o menos, o 16 ppm o menos, o 12 ppm o menos, o 10 ppm o menos, u 8 ppm o menos, o 6 ppm o menos. El proceso de la invención no requiere la fusión de las partículas a 295 °C durante 5 minutos para elaborar artículos moldeados. Como todas las demás condiciones de medida afirmadas a lo largo de esta descripción, no se requiere que estas condiciones de medida sean parte del rasgo o propiedad descrito del polímero o condición operativa, y se afirman solo como un marco o referencia para determinar si un polímero posee o no posee el rasgo, independientemente de si el polímero se elabora o procesa realmente o no bajo las condiciones de medida descritas. Las condiciones de 295 °C durante 5 minutos se aplican a plastómetros de extrusión CEAST o Tinius Olsen, que tienen una cizalla relativamente baja y no funden el poliéster casi instantáneamente. Los mininyectores tienen más cizalla, funden el poliéster casi instantáneamente y requerirán condiciones más suaves para producir aproximadamente el mismo nivel de AA. Por ejemplo, con la misma muestra de poliéster, un mininyector produce mayores niveles de generación de AA después de procesamiento a 285 °C durante 5 minutos que un plastómetro de extrusión CEAST después de procesamiento a 295 °C durante 5 minutos.

En comparación con las partículas que se han elaborado omitiendo la adición de un desactivador de catalizador en la etapa b), las partículas producidas por este proceso tienen preferiblemente una reducción de la tasa de generación de AA de al menos aproximadamente 10 % o más, o al menos 20 % o más, o al menos 30 % o más, o al menos 40 % o más, o al menos 50 % o más, o al menos 60 % o más. La reducción de la tasa de generación de AA se calcula restando la tasa de generación de AA de las partículas con la etapa b) de la tasa de partículas con la etapa b) omitida siendo todo lo demás igual, dividiendo esta diferencia entre la tasa con la etapa b) omitida y multiplicando por 100.

En otro aspecto, el nivel de AA libre en artículos, tales como en una preforma (p.ej., preforma de 20 oz.), es de aproximadamente 11 ppm o menos, o 9 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 4 ppm. Con respecto a una preforma de 20 oz., las preformas se moldean con una temperatura de barril de la máquina de moldeo por inyección de 275 °C a 290 °C, o aproximadamente a 285 °C, y un tiempo de residencia de la fusión de polímero de aproximadamente 2 minutos o menos.

Únicamente con fines de ensayo de preformas, se ejecuta la máquina de moldeo por inyección antes de recoger las preformas para ensayar, es decir, se desechan los 30 primeros ciclos para una máquina de 8 cavidades. Se recogen 20 preformas sucesivas de un molde de una cavidad; es decir, la cavidad de las ocho de la que se producían históricamente preformas con la prueba de AA máxima. De las 20 preformas, 5 se seleccionan aleatoriamente para ir en una bolsa, 5 más se seleccionan aleatoriamente para ir en otra bolsa y 10 se retienen para futura molienda y reensayo, si es necesario. Lo convencional es mantener las preformas en el congelador hasta que se muelen; sin embargo, esto no es esencial. Antes de moler, se enfrían las preformas en nitrógeno líquido. Se muele toda la preforma, de acuerdo con la norma ASTM F2013-00. Se muelen criogénicamente las 5 preformas de la primera bolsa y se extraen dos muestras para ensayo del AA residual o libre. Después de moler, las muestras deberían mantenerse en el congelador hasta el momento de ensayar el AA libre. Se muelen criogénicamente las 5 preformas en la segunda bolsa y se extraen dos muestras para ensayo del AA residual o libre. Se ensayan las muestras de acuerdo con la norma ASTM F2013-00 y en orden aleatorio. Se ensaya la muestra dos veces.

Con la adición tardía de un compuesto de fósforo a la fusión de poliéster catalizada por un compuesto de titanio, es ahora posible moldear partículas de polímero de poliéster hasta un artículo, tal como una preforma, que tiene niveles de AA libre suficientemente bajos para uso en aplicaciones de botella de agua sin necesidad de añadir secuestrantes de AA u otros aditivos que rebajan el AA. Además, este tipo de partículas poliméricas que tienen tanto

bajos niveles de AA libre como bajas tasas de generación de AA sin presencia de un aditivo rebajante de AA pueden polimerizarse hasta una V. it. alta (al menos aproximadamente 0,69 dl/g, o al menos 0,70 dl/g, o al menos 0,72 dl/g, o al menos 0,74 dl/g, o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,80 dl/g, o al menos 0,82 dl/g o al menos 0,84 de V. It.) en la fase fundida sin necesidad de polimerizar el polímero en el estado sólido. Además, puesto que este tipo de partículas de poliéster tienen una tasa de generación de AA suficientemente baja para uso en aplicaciones de botella de agua sin necesidad de añadir secuestrantes de AA y pueden polimerizarse hasta una alta V. it., siendo este tipo de partículas de poliéster adecuadas para aplicaciones de uso dual: tienen la baja tasa de generación de AA requerida para algunas botellas de agua y la alta V. it. requerida para botellas de CSD; por lo tanto, puede usarse un tipo de partícula de poliéster para ambas aplicaciones. Aunque puede usarse un tratamiento de eliminación de AA para rebajar el AA libre por debajo de 3 ppm antes de empezar el proceso de moldeo por inyección, este proceso de eliminación de AA no sería necesario para retirar tanto AA libre como el necesario para PET catalizado por Sb con un compuesto de fósforo añadido tardíamente.

La necesidad y duración del proceso de eliminación de AA depende de la cantidad de AA residual presente en las partículas de polímero de poliéster después de la fabricación en fase fundida y de las especificaciones de los clientes para AA residual en las partículas, que pueden variar dependiendo de la aplicación. La cantidad de AA residual presente en las partículas de polímero de poliéster después de la fabricación en fase fundida se reduce deseablemente, por ejemplo a un nivel de aproximadamente 5 ppm o menos, o 4 ppm o menos, o 3 ppm o menos, o 2 ppm o menos o 1 ppm o menos.

En todavía otro aspecto, el AA libre de las partículas sólidas alimentadas a la zona de fusión puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 10 ppm o menos, o 7 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos.

El AA libre puede medirse en partículas sólidas o preformas.

El procedimiento usado para determinar el nivel de AA libre en la composición de polímero de poliéster es el procedimiento de prueba ASTM nº F2013-00. Este procedimiento de prueba se usa para medir el nivel de acetaldehído libre en partículas, polvos, preformas, botellas y cualquier otra forma que pueda tomar la composición de polímero de poliéster. Con fines de medir el acetaldehído residual o libre, se ensaya la muestra de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

El procedimiento de prueba para medir el nivel de acetaldehído libre en una muestra, tanto una preforma, aglomerado, polvo u otra forma, es el procedimiento de prueba ASTM nº F2013-00. Se muelen criogénicamente las muestras a través de un molino Wiley equipado con un tamiz de malla 1,0. El material molido final tiene un tamaño de partícula de menos de 800 µm. Se pesa una parte de una muestra (0,20 g) en un vial con espacio de cabeza de 20 ml, se sella y se calienta entonces a 150 °C durante 60 minutos. Después de calentar, se inyecta el gas por encima de la muestra sellada de polímero de PET en una columna de CG capilar. Se separa el acetaldehído libre y se calculan entonces las ppm de acetaldehído libre presente en la muestra. La cantidad de acetaldehído calculada representa la cantidad de acetaldehído libre o residual presente en la muestra.

Para medir la tasa de generación de acetaldehído en preformas, es suficiente usar este procedimiento ASTM nº F2013-00 como se describe anteriormente sin someter las preformas a un historial de fusión adicional, puesto que debido a la elaboración de la preforma, se funden los aglomerados en una extrusora antes del moldeo por inyección. Con la extrusión por fusión o moldeo por inyección, los precursores de AA en la fusión polimérica tienen la oportunidad de convertirse en acetaldehído.

La tasa de generación de acetaldehído puede medirse en partículas sólidas. Sin embargo, con fines de medir la generación de acetaldehído libre, la muestra tiene que experimentar un segundo historial de fusión para determinar el nivel de acetaldehído libre generado. Si la muestra es una partícula o polvo que no ha experimentado una etapa de fusión además de una etapa de policondensación en fase fundida anterior, se trata en primer lugar la muestra de acuerdo con el procedimiento de preparación de muestras descrito a continuación, después de lo cual se somete la muestra al procedimiento de prueba ASTM nº F2013-00 para análisis.

Preparación de muestras: Con fines de medir la tasa de generación de acetaldehído, y si la muestra no había experimentado un historial de fusión posterior a la policondensación en fase fundida, se prepara de acuerdo con este procedimiento antes de someter la muestra a la prueba ASTM nº F2013-00. Se calentaron muestras de polvo de polímero (molidas para pasar por un tamiz de 3 mm) en un horno a 115 °C a vacío (25-30 in. Hg) con una purga de nitrógeno de 4 SCFH durante al menos 48 h. Aunque el secado durante una noche sería suficiente para la retirada del agua sola, este tratamiento en horno prolongado servía también para desorber hasta aproximadamente 1 ppm o menos el AA residual presente en el polvo de alta IV después de la síntesis solo en fase fundida y antes de los ensayos de generación de AA. Si no se había eliminado previamente la mayoría del AA residual de los aglomerados (diana: 1 ppm o menos), era necesario desorber el AA residual de los aglomerados. Se molieron los aglomerados para pasar un tamiz de 2 mm antes de la retirada de AA residual en las condiciones descritas anteriormente. Si no se realizaba la molienda, llevaría más tiempo y/o requeriría una mayor temperatura desorber el AA residual de los

aglomerados hasta aproximadamente 1 ppm o menos, debido al mayor tamaño de partícula (ruta de difusión más larga). Puede emplearse cualquier técnica de desvolatilización de acetaldehído adecuada sobre los aglomerados para reducir el nivel de acetaldehído libre hasta aproximadamente 1 ppm o menos, incluyendo pasar gas inerte caliente sobre los aglomerados durante un periodo de tiempo suficiente para reducir el acetaldehído residual al nivel deseado. Preferiblemente, la temperatura de desvolatilización del acetaldehído no debería superar los 165 °C, o más preferiblemente no superar los 160 °C, o aún más preferiblemente no superar los 150 °C. Se envasó entonces la muestra en un indexador del flujo de fusión Tinius Olsen precalentado, también conocido como plastómetro de extrusión, usando una varilla de acero. Se calibró el troquel de orificio de acuerdo con la norma ASTM D 1238. Se purgó una pequeña cantidad de material por la parte inferior, que se tapó entonces. Se puso el ensamblaje de varilla de pistón en la parte superior del barril. Se colocó un peso de 225 g sobre la varilla de pistón para mantener la varilla dentro del barril. Se mantuvo el polímero a 295 °C durante 5 min. Se retiró entonces el tapón del orificio de la parte inferior del barril. Mediante un gran peso y la presión del operario, se empujó el extruido fuera del barril hasta un baño de agua con hielo. Se escurrió el extruido, se selló en una bolsa y se colocó en un congelador hasta efectuar la prueba ASTM n° F2013-00.

15 Como alternativa, se usa un instrumento de flujo fundido modular CEAST modelo 7027. Se inicia un programa de generación de AA que mantendrá una temperatura de 295 °C y extruirá el material de PET fundido en 5 minutos a un caudal constante como se define en el firmware del instrumento. A medida que se empuja el extruido fuera del barril hasta un baño de agua con hielo, se recoge la muestra, se escurre, se sella en una bolsa y se coloca en un congelador hasta efectuar la prueba ASTM n° F2013-00.

25 El acetaldehído puede generarse en resinas de poliéster con el instrumento de flujo fundido modular Ceast modelo 7027 o cualquier plastómetro de extrusión similar; sin embargo, se prefiere el instrumento Ceast 7027 debido a que las funciones automatizadas de este instrumento reducen la variabilidad de prueba manteniendo tiempos de contacto consistentes para el polímero dentro del barril de extrusión. Este modelo de instrumento particular incorpora el envasado automatizado de la resina al inicio del procedimiento de prueba. El instrumento está equipado con una plataforma motorizada que empujará el material fuera del barril hasta que el pistón esté a una altura especificada por encima de la parte inferior del barril. La plataforma mantendrá entonces la varilla de pistón en el sitio, permitiendo que la resina se caliente y genere acetaldehído. Al final del tiempo de retención especificado, la plataforma extruye el resto de la resina fuera del barril mientras se desplaza a velocidad constante. Estas etapas eliminan la posibilidad de variabilidad en los resultados desde el envasado del material a la etapa de extrusión final. La variabilidad en la carga de polímero se reduce con el diseño del barril, pero la carga del polímero no está automatizada.

35 El acetaldehído puede generarse de la manera anterior en un intervalo de temperatura de 265 °C a 305 °C. Se obtienen los resultados más consistentes a entre 275 °C y 295 °C. El periodo de tiempo que se mantiene la resina dentro del barril muestra buenos resultados cuando es entre 2 y 15 minutos. El intervalo de 5 a 10 minutos muestra la mejor repetibilidad y distinción entre materiales. Para la generación de AA, se usaron los números afirmados para esta invención, 295 °C y 5 minutos.

40 El uso de este procedimiento de generación y ensayo de acetaldehído permite cribar en las resinas de poliéster la generación de acetaldehído sin necesitar grandes cantidades de material para evaluaciones tales como el moldeo de preformas de botella. Pueden usarse tan poco como 10 gramos de material en este proceso, haciéndolo ideal para muestras de laboratorio de ensayo.

45 En la invención, es ahora posible proporcionar una alimentación de partículas de polímero de poliéster elaboradas sin polimerización en sólido a una etapa de procesamiento de fusión posterior (p.ej., moldeo por extrusión/inyección) que tienen tanto bajo acetaldehído residual como una baja tasa de generación de acetaldehído. Ventajosamente, la producción en fase fundida de las partículas de poliéster no tiene ya que controlarse ni restringirse a temperaturas de producción bajas para producir partículas de polímero de poliéster que tengan un bajo nivel de acetaldehído residual (p.ej., menos de aproximadamente 13 ppm). En lugar de ello, puede obtenerse ahora una partícula de polímero de poliéster que tiene un bajo nivel de acetaldehído residual y una baja generación de acetaldehído a partir de una producción en fase fundida del polímero de poliéster con un rendimiento o tasa de producción aceptable. Mediante este procedimiento, es factible un proceso de producción en fase fundida robusto con una amplia ventana de fabricación en que la adición de un secuestrante de acetaldehído no es necesaria ni deseable, lo que permite el uso de una composición de catalizador de Ti convencional y permite el acrecentamiento del polímero de poliéster hasta una alta V. it. Al desactivar el catalizador de Ti, no ocurre tal conversión de los precursores de acetaldehído en las tuberías de transferencia posteriores después de liberar el vacío en el proceso de fabricación solo en fase fundida, y durante el posterior procesamiento de fusión pueden proporcionarse partículas que tienen bajo AA adaptadas para elaborar preformas a una máquina de moldeo por inyección.

60 Las partículas de la invención se envasan directa o indirectamente a granel en envases de envío, que se envían a clientes o distribuidores. Se prefiere someter las partículas cristalizadas a cualquier proceso descrito en la presente memoria sin polimerizar en estado sólido las partículas en ningún punto antes de envasar las partículas en envases de envío. Con la excepción de la polimerización en estado sólido, las partículas pueden someterse a numerosas

etapas de procesamiento adicionales entre cualquiera de las etapas expresadas.

Los envases de envío son envases usados para enviar por tierra, mar o aire. Los ejemplos incluyen vagones, contenedores de camión semirremolque, cajas Gaylord, cascos de barcos o cualquier otro envase que se use para transportar partículas de poliéster acabadas a un cliente. Los clientes son típicamente entidades convertidoras que convierten las partículas en preformas u otros artículos moldeados.

Los envases de envío contienen partículas de polímero de poliéster a granel. El granel ocupa un volumen de al menos 3 metros cúbicos. En aspectos preferidos, el granel del envase de envío ocupa un volumen de al menos 5 metros cúbicos, o al menos 10 metros cúbicos.

En un aspecto, se proporcionan partículas de polímero de poliéster acabadas que comprenden:

una V. it. de al menos aproximadamente 72 dl/g o más, o 0,74 dl/g o más, o 0,76 o más dl/g, o 0,80 dl/g o más, obtenidas en una producción de polimerización en fase fundida,

15 un grado de cristalinidad de al menos aproximadamente 20 %, o al menos 30 %

un nivel de acetaldehído residual de aproximadamente 10 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 3 ppm o menos

átomos de titanio,

átomos de fósforo,

una tasa de generación de acetaldehído menor de aproximadamente 20 ppm, o menor de 18 ppm, o menor de 16

20 ppm, o menor de 14 ppm, o menor de 12 ppm, o una reducción de la tasa de generación de acetaldehído o AA de

preforma de al menos aproximadamente 10 %, o al menos 20 %, o al menos 30 %, o al menos 40 %, o al menos

50 %, o al menos 60 % o más, respecto a la composición sin la adición de un desactivador de catalizador,

carencia de secuestrantes de acetaldehído orgánicos, y

que no se han polimerizado en estado sólido.

25

Estas partículas tienen preferiblemente un b* de aproximadamente 5 o menos, o 3 o menos y un L* de al menos aproximadamente 55, o al menos 60, o al menos 65, o 70 o más, o 73 o más, o 76 o más, o 79 o más. Estas partículas no contienen preferiblemente secuestrantes de AA.

30 Se entiende por partículas "acabadas" partículas que se han sometido por el fabricante de partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula lista para alimentar a tolvas de secador asociadas a una máquina de moldeo o directamente a una máquina de moldeo usadas para convertir partículas en artículos, sin etapas de procesamiento adicionales efectuadas por el fabricante de partículas.

35 Los artículos pueden formarse mediante procesamiento de fusión de las partículas de poliéster mediante cualquier técnica convencional conocida por los especialistas. Por ejemplo, se alimentan partículas de poliéster cristalizadas a un grado de cristalización de al menos aproximadamente 20 % a una máquina para extrusión de fusión y moldeo por inyección de la fusión en formas tales como preformas adecuadas para moldeo por soplado y extensión hasta envases de bebida o comida, o en lugar de moldeo por inyección, extruyendo simplemente hasta otras formas tales

40 como una lámina. Los procesos adecuados para formar los artículos son conocidos e incluyen extrusión, moldeo por soplado y extrusión, colada de fusión, moldeo por inyección, un proceso de fusión a molde, moldeo por soplado y extensión (SBM), termoformación y similares.

Los ejemplos de las clases de artículos conformados que pueden formarse a partir de los productos en fase fundida y la composición de polímero de poliéster de la invención incluyen lámina; película; embalajes y envases tales como preformas, botellas, jarras y bandejas; varillas; tubos; tapas y filamentos y fibras. Las botellas de bebidas elaboradas a partir de poli(tereftalato de etileno) adecuadas para mantener agua o bebidas carbonatadas y las botellas de bebidas termoendurecidas adecuadas para mantener bebidas de relleno en caliente en las botellas son ejemplos de los tipos de botellas que se elaboran a partir del aglomerado cristalizado de la invención. Son ejemplos de bandejas aquellos que son doblemente horneables y otras bandejas de CPET.

En otro aspecto, se proporciona un proceso para elaborar partículas que comprende:

(i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas que tienen:

55 una V. it. de al menos aproximadamente 0,72 dl/g, o al menos 0,74 dl/g, o al menos 0,76 dl/g, o al menos 0,80 dl/g obtenidas en polimerización en fase fundida,

un grado de cristalinidad de al menos 20 %,

un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,

residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio,

60 residuos de un desactivador de catalizador que contiene preferiblemente átomos de fósforo;

y carecen de secuestrantes de acetaldehído orgánicos,

a una zona de procesamiento de fusión y fundir las partículas formando una composición de polímero de poliéster fundida; y

(ii) formar un artículo que comprende una lámina, película, hebra, tubo, fibra o pieza moldeada a partir de la

composición de polímero fundido,

formando dicha composición de polímero fundido un artículo que tiene una tasa de generación de acetaldehído de menos de aproximadamente 20 ppm, o 18 ppm o menos, o 16 ppm o menos, o 14 ppm o menos, o 12 ppm o menos, o 10 ppm o menos (medida fundiendo una parte de las partículas de poliéster en un plastómetro de extrusión a 295 °C durante 5 min), o que tiene una reducción en la tasa de generación de acetaldehído o en el AA de la preforma de al menos aproximadamente 20 %, o al menos 30 %, o al menos 40 %, o al menos 50 %, o al menos 60 %, respecto a la misma composición sin la adición de un desactivador de catalizador.

En este aspecto, las partículas de polímero de poliéster catalizadas por Ti producidas en la fase fundida se elaboran con alta V. it., y se proporcionan como alimentación adecuada a la zona de procesamiento de fusión que tiene tanto bajo acetaldehído residual como una baja tasa de generación de acetaldehído sin la presencia de secuestrantes de acetaldehído en las partículas alimentadas a la zona de procesamiento de fusión. En este caso, se mide la generación de acetaldehído en la alimentación de partículas usando la técnica de preparación de muestras descrita anteriormente para conferir un historial de fusión a las partículas. En este aspecto, puede rebajarse el acetaldehído residual a menos de 10 ppm de acetaldehído por eliminación de gas de las partículas producidas por el proceso de producción en fase fundida. Además, el desactivador de catalizador añadido a la fase fundida inhibe al menos parcialmente que los residuos de catalizador de Ti en el polímero conviertan los precursores de acetaldehído en acetaldehído. En este aspecto, las partículas alimentadas a la zona de procesamiento de fusión preferiblemente no se polimerizan en estado sólido. Las partículas de poliéster elaboradas mediante síntesis solo en fase fundida tienen un pequeño gradiente de peso molecular de superficie a centro y experimentan menos pérdida de V. it. durante el procesamiento de fusión que los poliésteres convencionales. Por ejemplo, las botellas y/o preformas, y en particular las botellas de bebidas tales como botellas de refrescos carbonatados o agua se elaboran a partir de las partículas de la invención y la diferencia de V. it. entre la V. it. de las partículas y la V. it. de las preformas y/o botellas no es mayor de aproximadamente 0,04 dl/g, o no mayor de 0,03 dl/g, o no mayor de 0,02 dl/g.

En otro aspecto, el artículo moldeado carece preferiblemente de un secuestrante de acetaldehído orgánico. En otro aspecto, los ingredientes añadidos a las partículas de poliéster sólidas en la etapa de procesamiento de fusión no incluyen secuestrantes de acetaldehído orgánicos.

En otro aspecto, se proporciona un proceso para elaborar partículas que comprende:

(i) introducir partículas de polímero de poliéster sólidas, que tienen:
una V. it. de al menos 0,72 dl/g obtenida en polimerización en fase fundida,
un grado de cristalinidad de al menos 20 %,

un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos,
residuos de una composición de catalizador de policondensación que comprende especies de titanio, y
carece de secuestrantes de acetaldehído,
a una zona de procesamiento de fusión y fundir las partículas formando una composición de polímero de poliéster fundido; y

(ii) formar un artículo que comprende una lámina, hebra, fibra o pieza moldeada a partir de la composición de polímero fundido, donde el artículo, tal como una preforma o botella de 20 oz., tiene igual a o menos de aproximadamente 10 ppm de acetaldehído, u 8 ppm o menos, o 6 ppm o menos, o 4 ppm o menos, de acetaldehído.

La cantidad de AA libre en el artículo moldeado puede medirse por la norma ASTM F2013-00. El artículo moldeado se elabora usando un ajuste de temperatura de barril de 285 °C y un tiempo de residencia de fusión de aproximadamente 2 minutos. Pueden elaborarse preformas a partir de las partículas de esta invención a una variedad de temperaturas de barril de moldeo por inyección y tiempos de residencia. Se dan aquí las condiciones de moldeo por inyección específicas solo para proporcionar un contexto para los valores numéricos especificados para el AA de preforma y no para limitar la invención a ciertas condiciones de moldeo por inyección. Como alternativa, las preformas elaboradas a partir de las partículas de esta invención tienen una reducción del AA libre para la preforma de al menos aproximadamente 20 % o al menos 30 % o más, o al menos 40 % o más, o al menos 50 % o más, o al menos 60 % o más respecto a preformas elaboradas a partir de la composición sin la adición de un desactivador de catalizador.

En este aspecto, se mide el nivel de acetaldehído residual en el artículo, tal como una preforma. En este caso, no tiene que conferirse un segundo historial de fusión (la fabricación de fusión cuenta como el primero) a la muestra de preforma, puesto que las partículas se fundieron en la máquina de moldeo por inyección. La cantidad de acetaldehído residual presente en las partículas después de secar pero antes del moldeo por inyección debería restarse del valor de acetaldehído residual obtenido en la preforma.

En la extrusora del procesamiento de fusión, pueden añadirse otros componentes a la extrusora para mejorar las propiedades de rendimiento de los aglomerados. Estos componentes pueden añadirse puros a los aglomerados de poliéster a granel o en un vehículo líquido o pueden añadirse a los aglomerados de poliéster a granel como concentrado de poliéster sólido que contiene al menos aproximadamente un 0,5 % en peso del componente en el

polímero de poliéster diluido en el poliéster a granel. Los tipos de componentes adecuados incluyen auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes de desincrustación, compuestos, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, colorantes, agentes nucleantes, auxiliares potenciadores de la tasa de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas tales como talco y cargas y similares pueden incluirse.

5 Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la materia y no requieren una extensa discusión.

Como se describe anteriormente, los desactivadores de catalizador se añaden tardíamente en el curso de la policondensación o después de ella pero antes de la solidificación. En otro aspecto, aunque se añade el grueso del
10 desactivador de catalizador tardíamente en el curso de la policondensación o después de ello pero antes de la solidificación, puede añadirse una parte más tempranamente en el curso de la policondensación. El impacto sobre la tasa de producción de cualquier adición temprana de un desactivador de catalizador tiene que considerarse; por lo tanto, deberían añadirse solo partes pequeñas, si acaso. Además, cuando la fusión de poliéster contiene desactivador de catalizador añadido considerablemente más temprano al proceso, la adición tardía de más
15 desactivador de catalizador puede no ser tan efectiva en la rebaja de la tasa de generación de AA como la misma cantidad total añadida tardíamente. Este puede ser más una cuestión de que aumenta el porcentaje de desactivador de catalizador total añadido antes de la adición tardía, como se define anteriormente.

Además del aspecto en que se añade la cantidad total de desactivador de catalizador durante el proceso en fase
20 fundida para elaborar el polímero de poliéster, en otro aspecto, se añade la cantidad total de desactivador de catalizador al polímero de poliéster en al menos dos partes, al menos una en el proceso en fase fundida para elaborar el polímero de poliéster y al menos otra en cualquier punto después de solidificar el polímero de poliéster y antes de formar el artículo a partir del polímero de poliéster, tal como durante el procesamiento de fusión del polímero de poliéster para elaborar un artículo como se realiza convencionalmente en una extrusora o máquina de
25 moldeo de inyección para elaborar el artículo. En todavía otro aspecto, se añade la cantidad total de desactivador de catalizador después de la solidificación y antes de elaborar el artículo, por ejemplo durante el procesamiento de fusión del polímero de poliéster hasta una preforma de botella por moldeo por inyección.

La adición parcial o total del desactivador de catalizador después de solidificación a partir de un proceso de
30 fabricación en fase fundida puede lograrse mediante mezclado en fundido del desactivador de catalizador con las partículas de polímero de poliéster, formando un concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster que contienen compuestos desactivadores de catalizador dispersados aleatoriamente, después de lo cual se alimenta el concentrado a la zona de procesamiento de fusión para elaborar un artículo junto con una corriente de alimentación de partículas de poliéster; o puede añadirse directamente una corriente de desactivador de catalizador como
35 corriente pura, o en una suspensión o dispersión elaborada con un vehículo líquido, junto con una corriente de las partículas de polímero de poliéster, a la zona de procesamiento de fusión para elaborar las partículas. Por tanto, en un aspecto, se producen partículas de polímero de poliéster sólidas amorfas a partir de un proceso en fase fundida sin un desactivador de catalizador añadido tardíamente y se cristalizan, seguido de combinación del desactivador de catalizador con el polímero de poliéster mediante extrusión combinada o en la porción de extrusora del proceso de
40 moldeo por inyección tal como la usada para fundir ingredientes sólidos, líquidos o fundidos combinados en una corriente de polímero de poliéster en una extrusora, o la usada para elaborar un artículo moldeado por extrusión en el proceso de moldeo por inyección, o combinando en cualquier otro dispositivo de mezclado. En este aspecto, las partículas de polímero de poliéster sólidas producidas a partir de un proceso en fase fundida sin un desactivador de catalizador añadido tardíamente se producen opcionalmente con suficiente cristalinidad para experimentar extrusión
45 sin envolver el husillo, es decir, las partículas de polímero de poliéster no son amorfas y por ello no hay necesidad de una etapa de cristalización separada.

En este aspecto, el dispositivo de mezclado donde se introduce el desactivador de catalizador puede ser parte del proceso de moldeo por inyección, o puede ser una etapa separada antes del moldeo por inyección. El desactivador
50 de catalizador puede introducirse puro, en un vehículo líquido o a través de un concentrado de polímero. Se prefiere la introducción puro o en un vehículo líquido, puesto que la reacción con el catalizador en el vehículo de polímero puede rebajar la efectividad. Si el desactivador de catalizador es un líquido y se añade puro, podría usarse una mezcladora en condiciones ambientales para recubrir los aglomerados con el aditivo líquido antes de la entrada a la extrusora. Si se usa la ruta de concentrado de polímero, podrían combinarse en seco los aglomerados concentrados
55 en condiciones ambientales con los aglomerados elaborados exclusivamente en fase fundida para elaborar una combinación de tipo "sal y pimienta". Estos mismos comentarios y enfoques se aplican al mezclado en fundido del desactivador de catalizador con aglomerados en estado sólido.

Este aspecto es particularmente útil si los aglomerados se polimerizan en estado sólido. Incorporar el desactivador
60 de catalizador a la fase fundida puede rebajar en algunos aspectos la tasa de polimerización en sólido. Si se desea polimerizar en estado sólido los aglomerados de poliéster, es ventajoso añadir el desactivador de catalizador después de que los aglomerados hayan experimentado un proceso de polimerización en estado sólido.

En un aspecto, las preformas de botella elaboradas a partir del polímero de poliéster obtenido por el proceso de la

invención tendrán un L* de al menos aproximadamente 50, o al menos 60, o al menos 65, o al menos 70. En otro aspecto, las preformas de botella elaboradas a partir del polímero de poliéster obtenido por el proceso de la invención tendrán un valor de b* no mayor de aproximadamente 5,0, o no mayor de 3,0, manteniendo un brillo L* de al menos 50, o al menos 60, o al menos 65, o al menos aproximadamente 70.

5 La cantidad de fósforo como desactivador de catalizador añadido tardíamente con respecto a los átomos de titanio usados en este proceso no está limitada, pero se tiene en consideración la cantidad de metal de titanio y otros metales presentes en la fusión. La relación de moles de fósforo a moles de titanio es deseablemente de al menos aproximadamente 0,15:1, o al menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1, o al menos 2:1.

10 Esta invención puede ilustrarse adicionalmente mediante los ejemplos adicionales de aspectos de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

15 **Parte experimental**

Los valores de V. it. descritos a lo largo de esta descripción se exponen en unidades de dl/g calculadas a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60 % de fenol y 40 % de 1,1,2,2-tetracloroetano en peso. Se disuelven las muestras de polímeros en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 ml. Para las muestras en la sección de

20 Ejemplos, se determina la viscosidad de las soluciones de polímero usando un viscosímetro capilar de vidrio Rheotek. Puede encontrarse una descripción del principio operativo de este viscosímetro en la norma ASTM D 4603. Se calcula la viscosidad inherente a partir de la viscosidad en solución medida. Las siguientes ecuaciones describen tales medidas de viscosidad en solución y los posteriores cálculos hasta V. ih. y desde V. ih. hasta V. it.:

25
$$\eta_{inh} = [\ln(t_s / t_o)] / C$$

donde

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

30 \ln = logaritmo natural

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

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 %)

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

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

40 donde

η_{int} = viscosidad intrínseca

η_r = viscosidad relativa = t_s / t_o

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

45 La calibración del instrumento implica el ensayo por triplicado de un material de referencia patrón y la aplicación entonces las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de V. ih. "aceptados". Los tres valores usados para calibración estarán dentro de un intervalo de 0,010; si no, se corrigen los problemas y se repite el ensayo de patrón hasta que obtener tres resultados consecutivos dentro de este intervalo.

50 Factor de calibración = V. ih. aceptada del material de referencia/media de determinaciones por triplicado

La viscosidad intrínseca (V. it. o η_{int}) puede estimarse usando la ecuación de Billmeyer como sigue:

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

55

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

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

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

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

donde

P_2 = la presión en el capilar P_2

P_1 = la presión en el capilar P_1

ln= logaritmo natural

- 5 K= constante de viscosidad obtenida a partir de la lectura del valor basal
 C= concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente

Se calcula la V. ih, corregida, basada en la calibración con materiales de referencia patrón, como sigue:

10
$$V. \text{ ih. corregida} = V. \text{ ih. calculada} \times \text{factor de calibración}$$

El color L^* o b^* puede medirse en especímenes molidos hasta un polvo o moldeados hasta un disco o moldeados hasta una preforma o conformados por soplado hasta una botella, como se explica a continuación. Se considera que un espécimen está dentro de un intervalo de color L^* o b^* especificado en las reivindicaciones adjuntas si el valor de L^* o b^* reseñado obtenido a partir de un espécimen medido mediante uno cualquiera de estos procedimientos de prueba está dentro de los intervalos expresados en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, un valor de color b^* fuera de un intervalo de b^* especificado medido mediante un procedimiento de prueba, pero dentro de un intervalo de b^* especificado medido por otro procedimiento de prueba, se considera que es un polímero dentro del intervalo especificado porque satisfacía el intervalo de color de b^* por uno de los procedimientos de prueba.

20 Las medidas de los valores de color L^* y b^* se realizan en especímenes preparados de acuerdo con uno cualquiera de los siguientes procedimientos. Como alternativa, los valores de color se miden en polímeros de poliéster molidos hasta un polvo que pasa por un tamiz de 3 mm.

25 Para muestras en polvo, se efectuaron las medidas de color por reflectancia (incluida especular) usando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston Va.), que emplea una geometría óptica esférica difusa/8° (ángulo de iluminación/visión). Se reseñaron los resultados usando la escala CIELAB con el iluminante D65 y observador a 10°. Se estandarizó regularmente el espectrofotómetro, se empleó control de UV y se mantuvo en calibración siguiendo las recomendaciones de HunterLab. Se instaló una placa de puerto de vidrio
 30 opcional en el puerto de reflectancia para minimizar la contaminación de la esfera. Se colocaron los polvos en una celda que es gris metálica, excepto por el frente de vidrio. El vidrio de grado óptico estaba retranqueado del frente de la celda en 0,062" y el vidrio mismo es de 0,092" de grosor. El área de muestra era de 0,71" de profundidad, 1,92" de anchura y 2,35" de altura. Se permitieron asentar los polvos haciendo vibrar la muestra durante 20 segundos usando un Mini-Vortexer de laboratorio (VWR International, West Chester, Pa.). La celda de vidrio se mantuvo alineada
 35 frente al puerto de reflectancia y se cubrió con una cubierta opaca negra. Se evaluó un embalaje de una celda, se retiró la celda y se reemplazó por tres medidas duplicadas por cada muestra. El valor reseñado debería ser la media de los triplicados.

Los especímenes de polímero de poliéster, que se muelen hasta un polvo, tienen preferiblemente un grado mínimo de cristalinidad de, por ejemplo, aproximadamente un 15 %. Por consiguiente, se espera tener cuidado al analizar botellas con este procedimiento, porque las botellas tienen regiones de menor cristalinidad. En el caso de que no sea posible separar el polímero cristalino del polímero amorfo, se espera que el procedimiento de disco sea mejor adecuado para evaluar los valores de color.

45 Se mide el color a partir de polímero moldeado en discos (3 cm de diámetro con un grosor en el intervalo de 66 a 68 mil), usando un MicroCompounder/MicroInyector de Daka. En el caso de discos, se usa un espectrofotómetro HunterLabUltraScan para medir L^* , a^* y b^* en tres discos apilados conjuntamente (en un intervalo de aproximadamente 198 a 204 mil de grosor). Se preparan una serie de 3 discos transparentes de 3 cm de diámetro y aproximadamente 65-68 mil de grosor a partir de la muestra de poliéster para analizar. Se realiza la preparación de
 50 disco extruyendo cada una de las muestras de poliéster a una temperatura de 278 °C con flujo de nitrógeno de 1,4 scfh a la abertura de alimentación y a 120 rpm de velocidad de husillo en un barril de microinyector a 283-285 °C. El barril debería purgarse con material antes de intentar moldear ningún disco. Se preparan los discos finales usando una presión de inyector de 100 psig en el pistón de inyección. Se mantiene el molde de disco a un intervalo de temperatura de 10-20 °C mediante circulación de agua enfriada. Puede usarse un equipo de extrusión alternativo a
 55 condición de que las muestras se fundan a estas temperaturas y se extruyan a la tasa afirmada. El espectrofotómetro HunterLabUltraScan funciona usando una fuente de luz iluminante D65 con un ángulo de observación de 10 ° e integrando la geometría esférica. Se realiza la medida de color en modo de transmisión total (TTRAN), en que se dispersa de forma difusa tanto la luz transmitida directamente a través de la muestra como la luz que se dispersa de forma difusa. Se apilan tres discos conjuntamente usando un soporte delante de la fuente de
 60 luz, colocando el área de mayor área superficial perpendicular a la fuente de luz.

Se determinó la cristalinidad del polímero usando calorimetría de barrido diferencial (DSC). El peso de muestra para esta medida es de 10±1 mg. Preferiblemente, se molieron criogénicamente los especímenes sometidos a análisis. Se efectuó el primer barrido de calentamiento. Se calentó la muestra de aproximadamente 25 °C a 290 °C a una

tasa de 20 °C/min, y se determina el valor absoluto del área de las endotermias de fusión (una o más) menos el área de cualquier exotermia de cristalización. Esta área corresponde al calor de fusión neto y se expresa en julios. El calor de fusión de PET cristalino al 100 % se tomó que era de 119 J/g, así que se calcula la cristalinidad en porcentaje en peso del aglomerado como el calor neto de fusión dividido entre 119 y multiplicado entonces por 100.

5 A menos que se afirme otra cosa, se determinó también el punto de fusión inicial en cada caso usando el mismo barrido de DSC.

Se calculó la cristalinidad porcentual a partir de ambos de:

10 Punto de fusión del pico bajo: T_{m1a}

Punto de fusión del pico alto: T_{m1b}

15 Obsérvese que en algunos casos, particularmente a baja cristalinidad, puede ocurrir reordenación de cristales tan rápidamente en el instrumento de DSC que el punto de fusión inferior verdadero no se detecte. El punto de fusión inferior puede verse entonces aumentando la tasa de rampa de temperatura del instrumento de DSC y usando muestras más pequeñas. Se usó un calorímetro Perkin-Elmer Pyris-1 para calorimetría a alta velocidad. Se ajusta la masa del espécimen para que sea inversamente proporcional a la tasa de barrido. Se usa una muestra de aproximadamente 1 mg a 500 °C/min y se usan aproximadamente 5 mg a 100 °C/min. Se usaron platillos de muestra de DSC típicas. Se efectuó la resta del valor basal para minimizar la curvatura en el valor basal.

20 Como alternativa, puede calcularse la cristalinidad porcentual a partir de la densidad de tubo de gradiente media de dos a tres aglomerados. Se efectúa el ensayo de densidad de tubo de gradiente de acuerdo con la norma ASTM D 1505, usado bromuro de litio en agua.

25

Se determinó la tasa de recalentamiento de los discos moldeados como sigue. Se colocó el disco sobre un soporte que estaba en contacto con la muestra solo a lo largo de sus bordes. Un actuador movía entonces automáticamente el disco bajo un pirómetro y medía la temperatura inicial (T_i). Se movía entonces el disco a una distancia fijada bajo una carcasa de lámpara equipada con una bombilla (bombilla de proyección GE DYH, 250 W, 120 V) que funciona a 30 60 V. Se expuso la muestra a luz radiante durante 20 segundos. La temperatura de color de la lámpara era de aproximadamente 2.200 °C. Después de calentar, se devolvió automáticamente el disco al pirómetro, donde se registró la temperatura de superficie (T_f) del área central del lado enfrentado a la lámpara (lado frontal) 2 segundos después de apagar la lámpara. Se usó un ciclo de enfriamiento de 90 segundos entre pruebas consecutivas, durante el cual un ventilador enfriaba la carcasa de lámpara antes de cargar la siguiente muestra. Se calcula la RIT restando 35 la T_f del control sin aditivo de recalentamiento de la T_f de la muestra que contiene el aditivo de recalentamiento.

Se mide la temperatura de mejora del recalentamiento (RIT) de preformas de polímero de poliéster usando preformas de botellas de 20 onzas. Para determinar la RIT de cada composición, se hacen circular todas las preformas a través del banco de horneado de una unidad de moldeo por soplado Sidel SBO2/3 de manera consistente.

40 Se hacen circular una serie de preformas de 20 onzas (con un diámetro externo de 0,846 pulgadas y un grosor de sección transversal de pared lateral de 0,154 pulgadas) a través del banco de horneado de una unidad de moldeo por soplado Sidel SBO2/3. Se muestran los ajustes de lámpara para la unidad de moldeo por soplado Sidel en la Tabla 1. El tiempo de calentamiento de la preforma en los calentadores es de 38 segundos, y la salida de potencia a los calentadores por infrarrojo de cuarzo se fija al 64 %. Se pasa una serie de 5 preformas por delante de los 45 calentadores por infrarrojo de cuarzo y se midió la temperatura superficial de la preforma.

TABLA 1. Ajustes de la lámpara SBO2/3 de SIDEL

Zona de calentamiento	Lámparas ON= 1 OFF= 0			
	Ajustes de potencia de lámpara (%)	Calentador 1	Calentador 2	Calentador 3
Zona 8				
Zona 7				
Zona 6				
Zona 5	90	1	0	1
Zona 4	90	1	0	1
Zona 3	90	1	0	1
Zona 2	90	1	0	1
Zona 1	90	1	1	1

Se calcula entonces la temperatura de mejora del recalentamiento (RIT) comparando la diferencia de la temperatura superficial de la preforma de las muestras diana que contienen un aditivo de recalentamiento con la del mismo polímero que no tiene aditivo de recalentamiento. Cuanto mayor es el valor de RIT, mayor es la tasa de recalentamiento de la composición.

50

Las reacciones de policondensación en los Ejemplos comparativos A, C, D, y los Ejemplos A, B, C, D, E y F empleaban un oligómero de PET preparado predominantemente a partir de ácido tereftálico y etilenglicol y que contiene aproximadamente un 1,5 % en moles de aproximadamente 35 % de cis/65 % de trans-1,4-ciclohexanodimetanol y aproximadamente un 1,5 % en peso de dietilenglicol. Este oligómero tiene de aproximadamente 90 % a 95 % de conversión de grupos ácidos, debido a cierta variación entre lotes y/o procedimientos de prueba, mediante RMN de protón/titulación de grupos ácidos.

Ejemplo comparativo A

- 10 Para policondensación, se pesó oligómero molido (103 g) en un matraz de fondo redondo de una boca de 0,5 l. El catalizador empleado era triacetato de antimonio y se añadió en solución de etilenglicol al matraz. Se añadieron tonalizadores rojo y azul al matraz en las cantidades mostradas en la Tabla 4 para el Ejemplo comparativo A. Se unieron al matraz un agitador de paletas de acero inoxidable 316L y un cabezal de polímero de vidrio. Después de unir el cabezal de polímero a un brazo lateral y un conducto de purga, se completaron dos purgas con nitrógeno. El reactor de polimerización funciona bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para ejecutar la siguiente matriz (Tabla 1).

Tabla 1

Paso	Tiempo minutos	Temperatura °C	Vacío torr	Velocidad de agitación rpm
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	1	285	4,5*	300
8	20	285	4,5	300
9	2	285	0,8*	30*
10	58	285	0,8	30
11	3	285	650*	30
12	2	285	650	30
13	1	285	0,5*	45*
14	5	285	0,5	45

*= rampa

20

Se levantó un baño fundido de metal de Belmont para rodear el matraz y se ejecutó la matriz CAMILE™. En esta matriz, se define una "rampa" como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de paso especificado. Se calibró automáticamente el sistema de agitación entre los pasos 4 y 5. Las condiciones típicas para polimerizaciones catalizadas por compuestos de antimonio eran de aproximadamente

25

285 °C y aproximadamente 250 ppm de Sb en el polímero. Cuando se termina una muestra polimérica bajo estas condiciones a un par de torsión equivalente a aproximadamente 0,80 V. ih., el tiempo del paso acabador era de

aproximadamente 58 minutos y, por ello la cantidad de tiempo usada en el paso 10. Después de los 58 minutos de tiempo de acabado, se rompió el vacío, se añadió una formulación de triéster fosfato oligomérica comercial al control de Sb durante el paso 12 y se reanudó el vacío en el paso 13 para mejorar el mezclado en el paso 14. Para rebajar

30

la cantidad de disolvente presente que podría hidrolizar o glicolizar el polímero, no se añadió etilenglicol, n-butanol, agua o nada más a la formulación de triéster fosfato oligomérico comercial antes de su introducción durante el paso 12. Se añadió directamente una formulación de triéster fosfato oligomérica comercial en forma de fósforo al 9 % p/p. La cantidad mínima de triésteres fosfato oligoméricos que podía añadirse reproduciblemente en volumen por jeringuilla al polímero era de 0,02 ml, que corresponde a aproximadamente 20 ppm de P diana en el polímero.

35

Después del final de la matriz o preparación de laboratorio, se enfrió el polímero durante aproximadamente 15 min, se separó del matraz de vidrio, se enfrió durante aproximadamente 10 min y se colocó entonces inmediatamente en nitrógeno líquido. Se molió criogénicamente el polímero para pasar un tamiz de 3 mm. Se mantiene congelada la muestra de AA residual o libre hasta su medida por CG de espacio de cabeza de acuerdo con la norma ASTM nº

40

F2013-00.

Se analizaron en el polímero molido la tasa de generación de acetaldehído mediante procesamiento a 295 °C durante 5 minutos en un indexador del flujo de fusión Tinius Olsen, también conocido como plastómetro de extrusión (AAGen 295/5), el AA libre (AAFN), los metales mediante fluorescencia de rayos X, la viscosidad inherente, color L*, a* y b*. Se elaboraron tres plaquetas, se apilaron y se ensayó el color de plaqueta. Los datos pueden verse en la Tabla 4.

45

Ejemplo A

Para policondensación, se pesó oligómero molido (103 g) en un matraz de fondo redondo de una boca de 0,5 l. El catalizador empleado era tetrabutóxido de titanio y se añadió en solución de n-butanol al matraz. Se añadieron 5 tonalizadores rojo y azul al matraz en las cantidades mostradas en la Tabla 4 para el Ejemplo A. Se eligieron las cantidades de tonalizadores rojo y azul en un intento de obtener un a* de plaqueta y b* de plaqueta similares a los obtenidos para el Ejemplo comparativo A como se muestra en la Tabla 4. Se unieron al matraz un agitador de paletas de acero inoxidable 316L y un cabezal de polímero de vidrio. Después de unir el cabezal de polímero a un brazo lateral y un conducto de purga, se completaron dos purgas con nitrógeno. El reactor de polimerización 10 funcionaba bajo el control de un sistema de automatización CAMILE™, programado para ejecutar la siguiente matriz (Tabla 2).

Tabla 2

Paso	Tiempo minutos	Temperatura °C	Vacío torr	Velocidad de agitación rpm
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5*	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8*	30*
10	66	270	0,8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5*	45*
14	5	270	0,5	45

*= rampa

Se levantó un baño fundido de metal de Belmont para rodear el matraz y se ejecutó la matriz CAMILE™. En esta matriz, se define una “rampa” como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de paso especificado. Se calibró automáticamente el sistema de agitación entre los pasos 4 y 5. Para comparar los dos sistemas catalizadores cuando los tiempos de residencia en el acabador eran similares, el nivel de titanio en este ejemplo era de 10 ppm y la temperatura era relativamente baja de 270 °C. Cuando se termina una muestra de polímero bajo estas condiciones a un par de torsión equivalente a aproximadamente 0,80 V. ih., el tiempo del paso acabador para tandas catalizadas por Ti era de aproximadamente 66 minutos, y por ello la cantidad de tiempo usada en el paso 10. Después de los 66 minutos de tiempo de acabado, se rompió el vacío, se añadió una formulación de triéster fosfato oligomérico comercial durante el paso 12 y se reanudó el vacío en el paso 13 para mejorar el mezclado en el paso 14. Durante el paso 12, se añadió directamente la formulación de triéster fosfato oligomérico comercial, es decir, sin nada más añadido a la formulación, como fósforo al 9 % p/p. La cantidad mínima de triésteres fosfato oligoméricos que podía añadirse reproduciblemente en volumen mediante jeringuilla disponibles al polímero era de 0,02 ml, que corresponde a aproximadamente 20 ppm de P diana en el polímero. Una cantidad mejor de P para el mismo nivel de Ti, es decir, una menor relación molar de P:Ti, puede ser tan efectiva hasta cierto punto. Por ejemplo, en el Ejemplo A, la relación molar de P:Ti usando los valores de XRF era de 1,85. Se espera un resultado comparable a P:Ti de 1, sin embargo, era difícil añadir la muy pequeña cantidad de triésteres fosfato oligoméricos necesaria para conseguir la relación molar de P:Ti a escala de laboratorio.

Después del final de la matriz o preparación de laboratorio, se enfrió el polímero durante aproximadamente 15 min, se separó del matraz de vidrio, se enfrió durante aproximadamente 10 min y se colocó entonces inmediatamente en nitrógeno líquido. Se molió criogénicamente el polímero para pasar un tamiz de 3 mm. Se mantuvo congelada la muestra de AA residual o libre hasta su medida por CG de espacio de cabeza de acuerdo con la norma ASTM nº F2013-00.

Se analizaron en el polímero molido la tasa de generación de acetaldehído mediante procesamiento a 295 °C durante 5 minutos en un indexador del flujo de fusión Tinius Olsen, también conocido como plastómetro de extrusión (AAGen 295/5), el AA libre (AAFN), los metales mediante fluorescencia de rayos X, la viscosidad inherente y el color L*, a* y b*. Se elaboraron tres plaquetas, se apilaron y se ensayó el color de plaqueta. Los datos pueden verse en la Tabla 4. El Ejemplo comparativo A y el Ejemplo A ilustran que elaborar un polímero de poliéster a 270 °C con 10 ppm de Ti puede requerir un tiempo de acabador o tasa de producción similar a elaborar un polímero de poliéster a 285 °C con aproximadamente 250 ppm de Sb, aunque el caso de Ti tenía mucha menor carga de catalizador y una temperatura 15 °C menor. Además, el Ejemplo comparativo A y el Ejemplo A ilustran el menor AA residual en partículas de poliéster sólidas y la menor tasa de generación de AA tras la fusión como se ejemplifica por un catalizador de titanio respecto a un catalizador de antimonio, cuando se añade tardíamente un desactivador de catalizador, en este caso triésteres fosfato oligoméricos. Los resultados demuestran también que el polímero de poliéster catalizado por Ti con adición tardía de desactivador de catalizador puede tonalizarse a un color b* de plaqueta similar a un polímero catalizado por antimonio cuando se elaboran ambos con tiempos de paso acabador similares. El brillo L* de plaqueta del polímero catalizado por Ti (Ejemplo A) era solo pocas unidades más oscuro que el brillo L* de plaqueta del polímero catalizado por Sb (Ejemplo comparativo A). Esta diferencia de L* puede aumentar algo si la cantidad de tonalizador rojo añadida al caso de Sb disminuyera para dar un a* de plaqueta neutro o cero, similar al caso de Ti; sin embargo la diferencia de L* puede disminuir algo si la cantidad de tonalizador azul añadida al caso de Ti disminuyera para dar un b* de plaqueta más similar al caso de Sb.

Ejemplo comparativo B

Se preparó la mezcla oligomérica de partida empleada a partir predominantemente de ácido tereftálico y etilenglicol. El oligómero contenía también aproximadamente un 1,5 % en moles de aproximadamente 35 % de cis/65 % de trans-1,4-ciclohexanodimetanol y aproximadamente un 1,2-1,3 % en peso de dietilenglicol. La conversión de grupos ácido era de aproximadamente 95 % por RMN de protón/titulación de grupos terminales carboxilo. La M_n de la mezcla oligomérica era de aproximadamente 766 g/mol, y la M_w era de aproximadamente 1478 g/mol.

Para policondensación, se pesó oligómero molido (103 g) en un matraz de fondo redondo de una boca de 0,5 l. El catalizador empleado era tetrabutóxido de titanio y se añadió al matraz en forma de solución en n-butanol. No se añadieron tonalizadores al matraz. Se unieron al matraz un agitador de paletas de acero inoxidable 316L y un cabezal de polímero de vidrio. Después de unir el cabezal de polímero a un brazo lateral y un conducto de purga, se completaron dos purgas con nitrógeno. El reactor de polimerización funcionaba bajo el control del sistema de automatización CAMILE™, programado para ejecutar la siguiente matriz (Tabla 3).

15

Tabla 3

Paso	Tiempo minutos	Temperatura °C	Vacío torr	Velocidad de agitación rpm
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	25*	300
6	10	270	25	300
7	1	270	140*	300
8	2	270	140	300
9	1	270	25*	300
10	10	270	25	300
11	2	270	0,2*	30*
12	1	270	0,2	30
13	500#	270	0,2	30

*= rampa, #= terminación del par de torsión

Se levantó un baño fundido de metal de Belmont para rodear el matraz y se ejecutó la matriz CAMILE™. En esta matriz, "rampa" se define como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de paso especificado. El sistema de agitación se calibra automáticamente entre los pasos 4 y 5. No se añadieron compuestos de fósforo en esta tanda. Se terminó el paso acabador (13) de acuerdo con el par motor del agitador. La V. ih. diana era de 0,80 dl/g. Se identificó un par motor diana del agitador para cada temperatura de acabador y cada equipo de polimerización. A medida que aumenta el peso molecular y la correspondiente V. ih. de la fusión, aumenta también su viscosidad de fusión que estaba correlacionada con el par motor requerido por el agitador para girar una vuelta. Se terminó cada tanda cuando se consiguió tres veces el par motor diana en el agitador.

Después del final de la matriz o preparación de laboratorio, se enfrió el polímero durante aproximadamente 15 min, se separó del matraz de vidrio, se enfrió durante aproximadamente 10 min y se colocó entonces inmediatamente en nitrógeno líquido. Se molió criogénicamente el polímero para pasar por un tamiz de 3 mm. Se mantuvo congelada la muestra de AA residual o libre hasta su medida por CG del espacio de cabeza de acuerdo con la norma ASTM n° F2013-00.

Se analizaron en el polímero molido la tasa de generación de acetaldehído mediante procesamiento a 295 °C durante 5 minutos en un indexador de flujo de fusión Tinius Olsen, también conocido como plastómetro de extrusión (AAGen 295/5), el AA libre (AAFN), los metales por fluorescencia de rayos X y la viscosidad inherente. Los datos pueden verse en la Tabla 4.

No se añadió compuesto de fósforo tardíamente al Ejemplo comparativo B. El nivel de fósforo medido por XRF en el Ejemplo comparativo B era de 1,9 ppm. El límite de cuantificación de fósforo por el procedimiento de XRF usado es de aproximadamente 2 ppm. Por debajo de 2 ppm, la cantidad de fósforo enumerada puede ser ruido. Cuando no se añadía compuesto de fósforo, los bajos niveles de fósforo reseñados (aproximadamente 2 ppm o menos) pueden ser ruido. Cuando no se añadía fósforo y se reseñaba un nivel de 5 ppm, podía haber cierta contaminación por trazas de fósforo a posteriori, como durante el moldeo de plaqueta para la prueba de XRF. Esta contaminación por trazas no se espera que sea tan efectiva con el compuesto de fósforo conocido que se añade intencionadamente.

45

Para compuestos sin fósforo añadido, la relación molar de P:Ti (MR) puede ser engañosa, especialmente para bajos niveles de titanio como 5 ppm. Por ejemplo, aunque el Ejemplo comparativo B parece tener una MR de P:Ti de aproximadamente 0,3, puede no haber realmente fósforo en la muestra, puesto que el nivel de fósforo reseñado es

cercano al límite de detección.

El Ejemplo A ilustra el menor AA residual en las partículas de poliéster sólidas, y la menor tasa de generación de AA tras fusión como se ejemplifica por un poliéster elaborado con catalizador de titanio y adición tardía de un desactivador de catalizador, respecto a un poliéster elaborado con catalizador de titanio sin adición tardía de un desactivador de catalizador (Ejemplo comparativo B). El AA residual del Ejemplo comparativo B habría sido probablemente mayor si se usara el mismo vacío acabador usado en el Ejemplo A para el Ejemplo comparativo B.

Tabla 4

	Cata lizad or	Temp. (°C)	Tiempo de acabador (min)	Sb por XRF (ppm)	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	V. in. (dl/g)	V. it. (dl/g)	AAFN (ppm)	AA Gen 295/5 (ppm)
Comparativo A	Sb	285	58	248	0	18	0,831	0,881	20,95	22,19
Ejemplo A	Ti	270	66		10	12	0,773	0,816	4,22	10,74
Comparativo B	Ti	270	58		10	1,9	0,749		9,98	28,06

	Cata lizad or	Temp. (°C)	Tiempo de acabador (min)	Tonaliz ador rojo (ppm)	Tonaliz ador azul (ppm)	Sb por XRF (ppm)	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	L* polvo	de la* de polvo	b* de polvo	L* de la* de la*	de la* de la*	de la* de la*
Comparativo A	Sb	285	58	6,69	13,38	248	0	18	75,91	0,12	-2,62	77,27	1,19	2,54
Ejemplo A	Ti	270	66	9,06	18,13		10	12	74,76	-0,58	-4,8	73,8	0,06	1,84
Comparativo B	Ti	270	58				10	1,9						

Ti por XRF (ppm) P por XRF (ppm) Relación molar P:Ti

Ejemplo A 10 12 1,85
 Comparativo B 10 1,9 0,29

Ejemplos B, C y D

Para comparar adicionalmente los dos sistemas catalizadores cuando el tiempo de residencia en el paso acabador era similar, se mantuvo el nivel de titanio a 5 ppm mientras se aumentaba la temperatura de reacción a 289 °C. Se usó la matriz de la Tabla 5.

Tabla 5

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

*= rampa

- 10 Se añadieron tonalizadores rojo y azul al oligómero de PET antes de comenzar la reacción a niveles suficientes para colores b* diana similares. Bajo estas condiciones, el tiempo de acabador para tandas catalizadas por Ti terminadas por par motor con una V. ih. diana de 0,8 era de aproximadamente 48 minutos, y por ello la cantidad de tiempo en el paso 10. La cantidad mínima de triésteres fosfato oligoméricos que podía añadirse reproduciblemente en volumen mediante jeringuilla al polímero es de 0,02 ml, que corresponde a aproximadamente 20 ppm de P diana en el polímero. Una menor cantidad de P para el mismo nivel de Ti, es decir una menor relación molar de P:Ti, puede ser tan efectiva hasta cierto punto. Por ejemplo, en los Ejemplos B y C, la relación molar P:Ti usando los valores de XRF era de aproximadamente 4. Se esperan resultados comparables a P:Ti de 1; sin embargo, era difícil añadir la muy pequeña cantidad de triésteres fosfato oligoméricos necesaria para conseguir una relación molar de P:Ti de 1 a escala de laboratorio, especialmente si el nivel de Ti se rebaja a 5 ppm, como en estos ejemplos.
- 15
- 20

En la siguiente tabla, la tanda de Sb es la misma mostrada anteriormente en el Ejemplo comparativo A. Debido a las dificultades encontradas al intentar orientarse a b* diana similares, a la variabilidad de la prueba o a una tanda donde se añadía una alta cantidad de fósforo, se reseñan los resultados de cada tanda de titanio. La Tabla 6 expone los resultados analizados para color a*, b* y L*.

Tabla 6

	Catalizador	Temp. (°C)	Tiempo de acabador (min)	Sb por XRF (ppm)	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	Relación molar P:Ti	V. ih. (dl/g)	V. it. (dl/g)	AAFN (ppm)	AA Gen 295/5 (ppm)
Ejemplo B	Ti	289	48	-	5	13	4,02	0,846	0,898	9,33	10,41
Ejemplo C	Ti	289	48	-	5	13	4,02	0,847	0,899	9,71	11,18
Ejemplo D	Ti	289	48	1	5	25	7,73	0,818	0,866	7,21	12,18
Comparativo A	Sb	285	58	248	0	18		0,831	0,881	20,95	22,19

Catalizador	Tonalizador rojo ppm	Tonalizador azul ppm	Tonalizador	L* de 3 discos	a* de 3 discos	b* de 3 discos	RHI (Ref. 9921 W)	L* de polvo	a* de polvo	b* de polvo	% de cristalinidad
Ejemplo B	7,69	15,39	15,39	73,80	-0,24	4,19	0,997	73,3	-0,87	-2,41	34,1
Ejemplo C	7,69	15,39	15,39	74,64	-1,18	2,36	0,993	73,69	-1,37	-3	34,7
Ejemplo D	7,69	15,39	15,39	75,01	-2,14	1,02	0,996	74,29	-1,91	-2,96	34,1
Comparativo A	6,69	13,38	13,38	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

Según la Tabla 6, los bajos niveles de Ti, elevadas temperaturas de policondensación y adición tardía de un desactivador de catalizador pueden producir partículas de PET sólidas con menor AA residual y menores tasas de generación de AA, tras fusión, respecto a un control de Sb. El Ejemplo D indica que más desactivador no es siempre mejor porque, aunque el AA residual puede ser mejor, la V. it. era menor y la tasa de generación de AA para procesamiento a 295 °C durante 5 min no era mejor.

Ejemplos E y F y muestras comparativas C y D

10 Se evaluaron estos ejemplos para determinar la cantidad de colorante requerida para obtener niveles de color b* similares para composiciones de polímero de poliéster totalmente formuladas catalizadas usando titanio y antimonio. También se evaluaron el efecto de la cantidad de colorante sobre el color L*, el tiempo de reacción hasta alcanzar valores de V. it. similares, el AA residual en las partículas de poliéster sólidas así como la tasa de generación de AA tras la fusión.

15 En los Ejemplos E y F, se añadieron tonalizadores orgánicos azules y rojos para orientarse a un color b* de disco diana de aproximadamente 2 unidades CIELAB. Se añadió una pequeña cantidad (0,0005 g) de óxido de hierro negro de Ferro para aumentar la tasa de recalentamiento del polímero catalizado por Ti para coincidir con la tasa de recalentamiento del polímero catalizado por Sb.

20 En los Ejemplos E y F, se añadieron desactivadores de catalizador a polímeros de poliéster catalizados con bajos niveles de titanio (5 ppm) a temperaturas relativamente bajas (270 °C). Cuando se termina una tanda de polímero a un par motor equivalente a aproximadamente 0,80 V. ih., el tiempo de reacción era de aproximadamente 155 min. La relación molar de P/Ti era de al menos 1. Después de 155 minutos de tiempo de polimerización se rompió el vacío, se añadió el compuesto de fósforo y se reanudó el vacío para mejorar el mezclado.

En estos ejemplos, el compuesto de fósforo era ácido fosfórico o un triéster fosfato oligomérico. Para evitar una pérdida potencial de V. it., se usó una forma concentrada de compuesto de fósforo. Al usar una forma concentrada del compuesto de fósforo, se redujo la cantidad de disolvente presente que podía hidrolizar o glicolizar el polímero.

30 Se añadió ácido fosfórico en forma de una solución al 85 % en peso en agua. La cantidad mínima de ácido fosfórico que puede añadirse reproduciblemente en volumen mediante jeringuilla al polímero era de 0,02 ml, que corresponde a aproximadamente 80 ppm de P diana en el polímero. Se añadieron directamente triésteres fosfato oligoméricos en forma de fósforo al 9 % p/p. La cantidad mínima de triésteres fosfato oligoméricos que podía añadirse reproduciblemente en volumen mediante jeringuilla al polímero era de 0,02 ml, que corresponde a aproximadamente 20 ppm de P diana en el polímero.

La matriz en la Tabla 7 expone las condiciones de procesamiento para elaborar los polímeros catalizados por titanio usando aproximadamente 5 ppm de Ti y usando los materiales de partida de mezcla oligomérica y cantidades descritos en el Ejemplo 1, excepto porque la mezcla oligomérica contenía aproximadamente 1,5 DEG, y el grado de conversión, con cierta variación entre lotes, oscilaba de aproximadamente 90 a 95 %. Se añadieron los compuestos de fósforo en el paso 12. Se realizaron dos tandas de polímeros de acuerdo con la siguiente matriz, una para la adición de ácido fosfórico y otra para la adición de triésteres fosfato oligoméricos.

Tabla 7

Paso	Tiempo minutos	Temperatura °C	Vacío torr	Velocidad de agitación rpm
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5*	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8*	30*
10	155	270	0,8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5*	45*
14	5	270	0,5	45

45 *= rampa

- Las condiciones típicas para polimerizaciones catalizadas por antimonio eran aproximadamente a 285 °C y aproximadamente 250 ppm de Sb en el polímero. Cuando se termina una tanda de polímero a un par motor equivalente a aproximadamente 0,80 V.ih., el tiempo de reacción era de aproximadamente 58 minutos. Se usó la matriz de la Tabla 1 para tandas catalizadas por aproximadamente 250 ppm de Sb. Se añadieron tonalizadores orgánicos azul y rojo en los Ejemplos comparativos C y D para orientarse a un color b* de disco diana de aproximadamente 2 unidades CIELAB. Se añadieron el compuesto o compuestos de fósforo en el paso 12. Se realizaron dos tandas poliméricas según la siguiente matriz, una para la adición de ácido fosfórico y la otra para la adición de triésteres fosfato oligoméricos.
- 5
- 10 La Tabla 8 expone los resultados analíticos que comparan los polímeros catalizados por titanio y los polímeros catalizados por antimonio estabilizados con un triéster fosfato oligomérico. Una cantidad menor de P para el mismo nivel de Ti, es decir, una menor relación de P:Ti, puede ser tan efectiva hasta cierto punto. Por ejemplo, en el Ejemplo E, la relación molar de P:Ti usando los valores de XRF era de aproximadamente 4,5. Se esperan resultados comparables a P:Ti de 1, sin embargo, era difícil añadir la muy pequeña cantidad de triésteres fosfato oligoméricos necesaria para conseguir la relación molar de P:Ti de 1 a escala de laboratorio, especialmente cuando el nivel de Ti se rebajaba a 5 ppm, como en estos ejemplos. Se añadieron tonalizadores orgánicos azul y rojo para orientarse a un color b* de disco diana de aproximadamente 2 unidades CIELAB. Las tasas de recalentamiento del polímero catalizado por Ti coincidían con las del polímero catalizado por Sb dentro del error de prueba; por lo tanto no se añadió óxido de hierro negro.
- 15

Tabla 8

	Catalizador	Temp. (°C)	Tiempo de acabador (min)	Sb por XRF (ppm)	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	Relación molar P:Ti	V. in. (dl/g)	AAFN (ppm)	AA Gen 295/5 (ppm)
Ejemplo E	Ti	270	155	-	5	15	4,6	0,808	2,9	5,3
Comparativo C	Sb	285	58	248	0	18		0,831	20,95	22,19

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

La cantidad de AA generada tras la fusión para el Ejemplo E (5 ppm de Ti a 270 °C con 15 ppm de P añadidas tardíamente de un triéster fosfato oligomérico) era muy baja (alrededor de 5 ppm) y ciertamente mucho menor que la generada para el Ejemplo comparativo C (alrededor de 22 ppm). La cantidad de AA generada para el Ejemplo E era menor que para el Ejemplo A, aunque la temperatura de policondensación era de 270 °C en ambos casos. El Ejemplo E tiene aproximadamente la mitad del Ti presente en el Ejemplo A. Puesto que el nivel de titanio es menor y el nivel de fósforo es algo mayor en el Ejemplo E, la relación molar de P:Ti era mayor en el Ejemplo E que en el Ejemplo A.

- 10 Aunque el Ejemplo E era algo más oscuro (L^* de plaqueta, también conocido como L^* de 3 discos) que el Ejemplo comparativo C, el Ejemplo E era también más azul que el b^* de plaqueta diana de 2, mientras que el Ejemplo comparativo C era más cercano a la diana; por lo tanto, se habría necesitado menos tonalizador azul para coincidir con el Ejemplo comparativo C, por ello el Ejemplo E habría sido más brillante. Por otro lado, el Ejemplo comparativo C era más rojo que el Ejemplo E; por lo tanto, se habría necesitado menos tonalizador rojo para conseguir un a^* de plaqueta neutro, como el Ejemplo E, por ello el Ejemplo comparativo C habría sido más brillante.

La Tabla 9 expone los resultados analíticos que comparan los polímeros catalizados por titanio y los polímeros catalizados por antimonio estabilizados con ácido fosfórico. Una menor cantidad de P para el mismo nivel de Ti, es decir, una menor relación de P:Ti, puede ser tan efectiva hasta cierto punto. Por ejemplo, en el Ejemplo F, la relación molar de P:Ti usando los valores de XRF era de aproximadamente 25. Se esperan resultados comparables a una P:Ti de 1; sin embargo, era difícil añadir la muy pequeña cantidad de ácido fosfórico necesaria para conseguir una relación molar de P:Ti de 1 a escala de laboratorio, especialmente cuando el ácido fosfórico está más concentrado en fósforo que los triésteres fosfato oligoméricos, y cuando el nivel de Ti se rebaja a 5 ppm, como en estos ejemplos.

Tabla 9

	Catalizador	Temp. (°C)	Tiempo acabador (min)	Sb por XRF (ppm)	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	Relación de P:Ti	molar	V. in. (dl/g)	AAFN (ppm)	AA Gen 295/5 (ppm)
Ejemplo F	Ti	270	155	2	5	81	25,04		0,767	7,86	9,22
Comparativo D	Sb	285	58	248	-	87			0,802	14,51	11,54

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

5 El Ejemplo F era más brillante (mayor L* de plaqueta o 3 discos) y más azul (menor b* de plaqueta o 3 discos) que el Ejemplo comparativo D. La cantidad de AA generada para el Ejemplo F era mayor que la generada para el Ejemplo E. Esto podía ser debido a la fuente de fósforo y/o la mucho mayor relación molar de P:Ti en el Ejemplo F.

10 La cantidad de AA generada para el Ejemplo comparativo D era menor que la generada para los Ejemplos comparativos A y C. Esto podía ser debido a la diferente fuente de fósforo y el mayor nivel de fósforo en el Ejemplo comparativo D.

Ejemplos G, H, I y J y Ejemplos comparativos E, F y G

15 Puede añadirse desactivador de catalizador después de la fabricación de partículas de poliéster sólidas, por ejemplo durante la extrusión. Mezclar en fundido el polímero anteriormente elaborado y los desactivadores de catalizador en un matraz de vidrio consigue una distribución bastante uniforme del desactivador en el polímero, algo parecida a la que ocurre durante la extrusión combinada o durante la extrusión en general. Estos ejemplos usan el procedimiento de mezclado en fundido resumido en la Tabla 10, y utilizaban 100 g de PET modificado con aproximadamente 2,6 %
 20 en moles de ácido isoftálico y aproximadamente 4,2 % en moles de dietilenglicol. Este PET se producía en una línea a escala de producción con aproximadamente 10 ppm de Ti y 0 ppm de P (nada añadido). Se molieron criogénicamente los aglomerados a través de un tamiz de 2 mm para facilitar el mezclado en un matraz de vidrio con un agitador de paletas. Se secan los materiales molidos o polvos resultantes a 120 °C a vacío completo (25-30 in. Hg) durante una noche (aproximadamente 16 horas) en un horno a vacío. Después de enfriar el matraz a
 25 aproximadamente temperatura ambiente en un desecador (aproximadamente 1,5 horas), se pesa el desactivador de catalizador en el matraz.

Se unió un cabezal de polímero con agitador y se purgó el matraz dos veces con nitrógeno. Se programa el sistema de automatización CAMILE™ para la siguiente matriz, como se expone en la Tabla 10.
 30

Tabla 10

Paso	Tiempo min	Temp. °C	Vac. torr	Agitación rpm	Potencia kg-cm	Hora final estimada
1	1	270	730	0	0	10:23:59
2	5	270	730	0	0	10:28:59
3	5	270	730	0	0	10:33:59
4	5	270	730	15*	0	10:38:59
5	4	270	730	35*	0	10:42:59
6	2	270	730	75*	0	10:44:59
7	5	270	730	75	0	10:49:59

*= rampa

35 Se empleó una purga de nitrógeno moderada todas las veces. Durante los pasos 2 y 3, se giró lentamente el agitador a mano. Después del final de la matriz, se separa el polímero del matraz de vidrio, se enfría, se corta y se muele criogénicamente para pasar por un tamiz de 3 mm. Se analiza en el polímero molido la tasa de generación de acetaldehído, la viscosidad inherente y el color L*, a* y b*.

40 Una cantidad menor de P para el mismo nivel de Ti, es decir, una menor relación de P:Ti puede ser tan efectiva hasta cierto punto. Por ejemplo, en los Ejemplos G, H, I y J, la relación molar de P:Ti usando los valores de XRF era de aproximadamente 8 a 9. Se esperan resultados comparables a P:Ti de 1, sin embargo, era difícil añadir la muy pequeña cantidad de compuesto de fósforo necesaria para conseguir la relación molar de P:Ti de 1 a escala de laboratorio, especialmente dada las fuentes de fósforo concentradas usadas en este ejemplo.

Tabla 11

Ejemplo	Aditivo	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	Relación molar P:Ti	V. lh. (dl/g)	AA GEN 295/5 (ppm)	Reducción de AA GEN	L* en polvo	a* en polvo	b* en polvo
Comp. E	Ninguno	10	0	0	0,797	36,285	-1,7	76,49	-3,18	7,82
Comp. F	Ninguno	13	5	0,59	0,752	33,94	4,9	75,01	-3,07	7,71
Comp. G	Ninguno	10	2	0,31	0,842	36,82	-3,2	75,95	-3,19	8,26
G	H3PO4	11	63	8,85	0,765	17,175	51,9	75,12	-3,07	6,89
H	PPA	12	68	8,76	0,737	17,86	49,9	76,64	-3,19	6,36
I	H3PO3	11	64	8,99	0,731	17,315	51,5	75,33	-3,16	5,98
J	H3PO3	10	52	8,04	0,827	17,15	51,9	75,65	-3,25	6,27

- Con aproximadamente 10 ppm de Ti en el polímero y aproximadamente 50 a 70 ppm de P (relación molar de P:Ti de 8 a 9) añadidas mediante un desactivador de catalizador, los resultados de la Tabla 11 indican aproximadamente un 50 % de reducción de la cantidad de AA generada en un plastómetro de extrusión Tinius Olsen a 295 °C durante 5 min respecto a los casos en que no se añadía desactivador de catalizador. Hay también una mejora del color del poliéster tras la adición del desactivador de catalizador, particularmente en términos de menor color amarillo o menor b*. Se usaron una variedad de desactivador de catalizador en la Tabla 11, incluyendo ácido fosfórico (H3PO4), ácido polifosfórico (PPA) y ácido fosforoso (H3PO3).
- 10 Mezclar en fundido los desactivadores de catalizador en polímero aislado anteriormente era un medio eficaz de rebajar la generación de AA. Puede añadirse parte o todo el desactivador de catalizador después de obtener las partículas de poliéster sólidas a partir de un proceso de fabricación exclusivamente en fase fundida. Opcionalmente, puede añadirse parte o todo el desactivador de catalizador después de obtener las partículas de poliéster sólidas a partir de un proceso de fabricación convencional (incluyendo polimerización en sólido). Las opciones de añadir el
- 15 desactivador de catalizador después del proceso de fabricación de partículas de poliéster sólidas incluyen la extrusión combinada para elaborar partículas concentradas, que pueden combinarse con el grueso de las partículas antes del procesamiento de extrusión o fusión posterior y/o añadirse desactivador de catalizador a la extrusora o al equipo de procesamiento de fusión que es parte de la elaboración de un producto, incluyendo una fibra, una lámina, una película, una bandeja, un tubo o una preforma de botella que se elabora usando una extrusora en un proceso de
- 20 moldeo por extrusión. El desactivador de catalizador puede añadirse a la extrusora puro o en un vehículo líquido.

Ejemplo K y Ejemplo comparativo H

- Estos ejemplos usan el mismo polímero de partida y procedimientos que se describen en los Ejemplos G, H, I y J y los Ejemplos comparativos E, F y G. La matriz de mezclado en fundido usada es la mostrada en la Tabla 10. Después del final de la matriz o preparación de laboratorio, se enfrió el polímero durante aproximadamente 15 min, se separó del matraz de vidrio, se enfrió durante aproximadamente 10 min y se colocó entonces inmediatamente en nitrógeno líquido. Se molió criogénicamente el polímero para pasar por un tamiz de 3 mm. Se mantuvo congelada la muestra de AA residual o libre hasta su medida por CG del espacio de cabeza de acuerdo con la norma ASTM nº
- 30 F2013-00.

- Una cantidad menor de P para el mismo nivel de Ti, es decir, una menor relación de P:Ti puede ser tan efectiva hasta cierto punto. Por ejemplo, en el Ejemplo K, la relación molar de P:Ti usando el valor de XRF era de aproximadamente 10. Se esperan resultados comparables a P:Ti de 1, sin embargo, era difícil añadir la muy
- 35 pequeña cantidad de ácido fosforoso necesaria para conseguir la relación molar de P:Ti de 1 a escala de laboratorio, especialmente dada la fuente de fósforo concentrada usada en este ejemplo

Tabla 12

Ejemplo	Aditivo	Ti por XRF (ppm)	P por XRF (ppm)	Relación molar de P:Ti	V. in. (dl/g)	AA FN (ppm)	AA GEN 295/5 (ppm)	L* medio	a* medio	b* medio
K	H3PO3	10	65	10,05	0,7	3,89	18,04	75,8	-2,31	5,76
Comp. H	Ninguno	10	1		0,744	17,21	35,52	76,86	-1,99	7,21
CB-12						1,79	24,32			
CB-12							22,62			

Según la Tabla 12, mezclar en fundido un desactivador de catalizador en PET catalizado por Ti aislado anteriormente, elaborado sin compuesto de fósforo añadido, da como resultado una gran caída del AA residual o libre en las partículas de poliéster sólidas, así como una caída en la tasa de generación de AA como la vista para los ejemplos G, H, I y J.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de partículas de polímero de poliéster sólidas que comprende:
- 5 (a) policondensar una composición de polímero de poliéster fundido en presencia de una composición de catalizador de policondensación consistente exclusivamente en especies de titanio, lo que significa que no se añaden otros compuestos catalizadores metálicos al proceso de fabricación en fase fundida para catalizar activamente la reacción de policondensación en la fusión;
- (b) añadir un compuesto desactivador de catalizador a la composición de polímero de poliéster fundido;
- 10 (c) después de alcanzar una V. i.t de 0,69 dl/g o más, solidificar la composición de polímero de poliéster fundido hasta partículas de polímero de poliéster sólidas que no contienen secuestrantes de acetaldehído orgánicos; y
- (d) reducir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas a un nivel de 10 ppm o menos en estado sólido sin aumentar la V. it. de las partículas en más de 0,03 dl/g en estado sólido;
- 15 donde el compuesto desactivador de catalizador se añade a la composición de polímero de poliéster fundido en la etapa b) en uno o más de los siguientes puntos:
- (i) en un reactor final para policondensación del polímero de poliéster fundido o entre dicho reactor final y antes de un cortador para cortar la composición de polímero de poliéster fundido en dichas partículas sólidas; o
- 20 (ii) después de que la V. it. de la composición de polímero de poliéster fundido se haya elevado al menos 0,5 dl/g; o
- (iii) al liberar al menos parcialmente el vacío aplicado a la fusión de polímero de poliéster fundido, si hubiera; o
- (iv) después de al menos un 75 % del tiempo de policondensación; o
- (v) dentro de +/- 0,10 dl/g de la V. it. obtenida tras solidificación; o
- (vi) dentro de 30 minutos antes de solidificar la fusión.
- 25
2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la composición de polímero de poliéster fundido comprende:
- (a) un componente de ácido dicarboxílico que comprende al menos un 92 % en moles de residuos de ácido
- 30 tereftálico o un derivado diéster de ácido tereftálico, y
- (b) un componente de diol que comprende al menos un 92 % en moles de residuos de etilenglicol,
- basado en 100 % en moles de residuos del componente ácido carboxílico y 100 % en moles de residuos del componente hidroxilo en la composición de polímero de poliéster fundido.
- 35
3. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la cantidad de titanio en las partículas de polímero de poliéster está presente en una cantidad de 5 ppm a 15 ppm basada en el peso de la composición de polímero de poliéster fundido.
- 40
4. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la policondensación sigue hasta una V. i.t de al menos 0,76 dl/g.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el desactivador de catalizador comprende un compuesto de fósforo.
- 45
6. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el desactivador de catalizador comprende ácido fosfórico; ácido fosforoso; ácido pirofosfórico; ácido polifosfórico; ácidos carboxifosfónicos; derivados de ácido fosfónico o cada una de sus sales y ésteres y derivados.
- 50
7. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el desactivador de catalizador comprende un compuesto de fósforo presente a una relación molar de P:Ti de al menos aproximadamente 1:1.
8. El procedimiento de la reivindicación 5, donde el compuesto de fósforo se añade en una localización cercana a o en el extremo de un reactor final o después del reactor final y antes de un cortador para cortar el
- 55 polímero de poliéster fundido en partículas.
9. El procedimiento de la reivindicación 5, donde el compuesto de fósforo se añade al polímero de poliéster fundido después de que la fusión de poliéster obtenga una V. it. de al menos 0,74 dl/g.
- 60
10. El procedimiento de la reivindicación 5, donde el compuesto de fósforo se añade al polímero de poliéster fundido cuando la V. it. de la fusión de poliéster esté dentro de 0,05 dl/g de la V. it. del polímero tras la

solidificación.

11. El procedimiento de la reivindicación 5, donde el compuesto de fósforo se añade a un reactor final para policondensar el polímero de poliéster fundido a través de una entrada de tubería, saliendo dicho compuesto de fósforo contenido en una parte del polímero de poliéster fundido del reactor final y volviéndose a recircular al reactor final.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, donde se reduce el acetaldehído residual de las partículas de polímero de poliéster sólidas al introducir las partículas en un recipiente formando un lecho de partículas en el recipiente, y poniendo en contacto el lecho con una corriente de gas introducida a un caudal de gas no superior a 0,15 SCFM por libra de partículas por hora, y extrayendo las partículas acabadas del recipiente que tienen una cantidad reducida de acetaldehído residual.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, donde las partículas de polímero de poliéster sólidas se introducen en el recipiente a un intervalo de temperatura de al menos 140 °C hasta 170 °C.

14. El procedimiento de la reivindicación 12, donde el gas se introduce en el recipiente a una temperatura de menos de 70 °C.

15. El procedimiento de la reivindicación 12, donde el gas es aire.

16. El procedimiento de la reivindicación 12, donde el gas es nitrógeno.

17. El procedimiento de la reivindicación 12, donde el nivel de acetaldehído residual en las partículas de polímero de poliéster sólidas se reduce en estado sólido a 2 ppm o menos.

18. El procedimiento de la reivindicación 1, donde las partículas sólidas tienen una tasa de generación de acetaldehído de 12 ppm o menos.

19. Un procedimiento para la fabricación de artículos que comprende:

a. introducir en una zona de procesamiento de fusión:

1) partículas de polímero de poliéster sólidas producidas en un proceso solo en fase fundida, que tienen:

i. una V. it. de al menos 0,72 dl/g obtenida en polimerización en fase fundida,

ii. residuos de una composición de catalizador de policondensación consistente exclusivamente en especies de titanio, lo que significa que no se añaden otros compuestos de catalizador metálico al proceso de fabricación en fase fundida para catalizar activamente la reacción de policondensación en la fusión,

iii. un desactivador de catalizador que comprende un compuesto de fósforo a una relación molar de P:Ti de 0:1 a 2,5:1,

iv. carecen de secuestrantes de acetaldehído,

v. un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos, y

vi. una tasa de generación de acetaldehído de menos de 20 ppm;

(2) desactivador de catalizador adicional que comprende un compuesto de fósforo en una cantidad tal que la relación molar de P:Ti del artículo es menor de 2,5:1; y

b. fundir las partículas de polímero de poliéster y formar una composición de polímero de poliéster fundida; y

c. formar un artículo que comprende una lámina, hebra, fibra o pieza moldeada a partir de la composición de polímero fundido.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, donde las partículas de polímero de poliéster sólidas comprenden:

(a) un componente de ácido dicarboxílico que comprende al menos un 92 % en moles de residuos de ácido tereftálico o un derivado de diéster de ácido tereftálico, y

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

basado en 100 % en moles de residuos de componente de ácido carboxílico y 100 % en moles de residuos de

componente de hidroxilo en las partículas de polímero de poliéster sólidas.

21. El procedimiento de la reivindicación 19, donde el artículo es una preforma de botella.