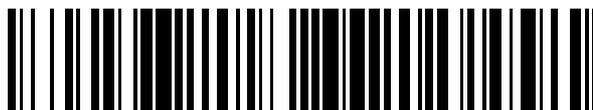


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 892**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/14** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2005 PCT/US2005/038606**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2006 WO06055198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2005 E 05820957 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 1809691**

54 Título: **Composiciones de polímero y copolímero de poliéster que contienen partículas de carburo de titanio**

30 Prioridad:

**12.11.2004 US 988263**

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

**08.05.2018**

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)  
Ricardo Margain No. 444, Torre sur, Piso 16, Col.  
Valle de Campestre  
San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon 66265, MX**

72 Inventor/es:

**XIA, ZHIYONG**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 666 892 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**

Composiciones de polímero y copolímero de poliéster que contienen partículas de carburo de titanio

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a composiciones de poliéster que resultan útiles en el sector del envasado, tal como en la fabricación de recipientes para bebidas mediante moldeo por soplado y recalentamiento, u otros procesos de moldeo en caliente en los cuales el poliéster se recalienta. Las composiciones muestran una capacidad de recalentamiento mejorada a la vez que mantienen una apariencia visual aceptable, tal como la transparencia y el color.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Muchos envases plásticos, como los fabricados con poli(tereftalato de etileno) (PET) y utilizados en recipientes para bebidas se forman mediante moldeo por soplado y recalentamiento, u otras operaciones que requieren ablandamiento del polímero con calor.

En el moldeo por soplado y recalentamiento, se calientan preformas de botellas, que son piezas moldeadas por extrusión con forma de tubo de ensayo, por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, y a continuación posicionadas en un molde para botellas para recibir aire presurizado a través de su extremo abierto. Esta tecnología es bien conocida en la técnica, como se muestra, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 3.733.309. En una operación de moldeo por soplado típica, en general, se utiliza energía de radiación procedente de calentadores infrarrojos de cuarzo para recalentar las preformas.

En la preparación de recipientes para envasado mediante operaciones que requieren ablandamiento del polímero, el tiempo de recalentamiento, o el tiempo requerido para que la preforma alcance la temperatura adecuada para el moldeo por soplado y estirado (también denominado tiempo de precalentamiento), afecta tanto la productividad como la energía requerida. Puesto que los equipos han mejorado, ahora es posible producir más unidades por unidad de tiempo. Por lo tanto, es deseable proporcionar composiciones de poliéster que ofrezcan propiedades de recalentamiento mejoradas, mediante un recalentamiento más rápido (mayor velocidad de recalentamiento), o que requiera menos energía de recalentamiento (eficiencia de recalentamiento aumentada), o ambas características, en comparación con composiciones de poliéster convencionales.

Las propiedades de recalentamiento antes mencionadas varían con las características de absorción del propio polímero. Las lámparas caloríficas utilizadas para recalentar preformas de polímero son normalmente calentadores infrarrojos, tales como lámparas infrarrojas de cuarzo, que tienen un amplio espectro de emisión de luz, con longitudes de onda que oscilan entre alrededor de 500 nm y más de 1.500 nm. No obstante, los poliésteres, especialmente PET, son malos absorbentes en la región comprendida entre 500 nm y 1.500 nm. En consecuencia, para maximizar la absorción de energía de las lámparas e incrementar la velocidad de recalentamiento de la preforma, a veces se añaden al PET materiales que aumentan la absorción de la energía infrarroja. Desafortunadamente, estos materiales tienden a ejercer un efecto negativo en la apariencia visual de los envases de PET, por ejemplo, incrementando el nivel de opacidad y/o haciendo que el artículo tenga una apariencia oscura. Asimismo, puesto que los compuestos con absorbencia en el intervalo de 400-700 nm tienen apariencia coloreada para el ojo humano, los materiales que absorben en este intervalo de longitud de onda impartirán color al polímero.

Varios compuestos absorbentes de cuerpo negro y gris se han utilizado como agentes de recalentamiento para mejorar las características de recalentamiento de preformas de poliéster debajo de lámparas de recalentamiento. Estos aditivos de recalentamiento incluyen negro de carbón, grafito, metal antimonio, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, componentes de hierro inertes, pigmentos de espinela y colorantes absorbentes de rayos infrarrojos. La cantidad de compuesto absorbente que puede añadirse a un polímero está limitada por su impacto en las propiedades visuales del polímero, tal como el brillo, que se puede expresar como un valor  $L^*$ , y el color, que se mide y expresa como un valor  $a^*$  y un valor  $b^*$ , como se describe con mayor detalle más adelante.

Para mantener un nivel aceptable de brillo y color en la preforma y los artículos soplados resultantes, la cantidad de aditivo de recalentamiento puede reducirse, lo cual a su vez disminuye las velocidades de recalentamiento. Por lo tanto, el tipo y cantidad de aditivo de recalentamiento añadido a una resina de poliéster puede ajustarse para alcanzar el equilibrio deseado entre aumentar la velocidad de recalentamiento y mantener niveles de brillo y color aceptables. Sería ideal aumentar simultáneamente la velocidad de recalentamiento y disminuir la velocidad a la cual el color y el brillo se degradan a medida que se aumenta la concentración del aditivo de recalentamiento en una composición termoplástica.

Una desventaja adicional de algunos aditivos de recalentamiento convencionales conocidos en la técnica es su inestabilidad durante el proceso de fabricación de PET. Por ejemplo, el metal antimonio es conocido por reoxidarse a óxido de antimonio (que resulta ineficaz a una velocidad de recalentamiento en aumento) si se producen fugas de oxígeno en los procesos de fabricación en fase de fusión o de paso a estado sólido. Esto produce variabilidad en las velocidades de precalentamiento de preformas en el proceso de moldeo por soplado y recalentamiento y, en consecuencia, requiere realizar ajustes constantes en la configuración de la lámpara infrarroja. Constituiría un avance en la técnica poder ofrecer un aditivo de recalentamiento que proporcione un recalentamiento satisfactorio sin dejar de mantener un color y una transparencia aceptables, y que sea estable a la oxidación durante los procesos de fabricación en fase de fusión o de paso a estado sólido.

Sigue siendo necesario en la técnica desarrollar composiciones de poliéster que contengan aditivos de recalentamiento que mejoren el recalentamiento sin que se produzcan los problemas asociados a los aditivos de recalentamiento conocidos, tales como reoxidación y recalentamiento inconstante, y que al mismo tiempo ofrezcan brillo, transparencia y color mejorados.

La publicación internacional 96/03163 del campo de los catéteres intravasculares describe una matriz de poliéster que incluye un material de relleno particulado lubricoso finamente dividido, que puede comprender, entre otros, grafito, molibdeno, disulfuro, TiC, MoC, difluoruro de grafito o fluoropolímeros. También se puede incorporar un fluido de polisiloxano dentro de esta matriz junto con la materia particulada lubricosa.

La patente japonesa 06-215618 se refiere a un proceso para la fabricación de una resina electroconductiva que comprende dicha resina de matriz y crecimientos filamentosos de TiC dispersos dentro de dicha matriz de resina. Los crecimientos filamentosos de TiC tienen un diámetro de 0,3 a 2,0  $\mu\text{m}$  y una longitud de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . El contenido de los crecimientos filamentosos de TiC en la resina de matriz es de 5 a 35% en volumen.

La patente japonesa 63-237207 describe un sustrato de moldeo macromolecular que contiene carbono y carburo metálico, donde se barbotean Co, Cr y W en el sustrato para formar un medio de registro vertical compuesto de una aleación Co-Cr-W-C como una película. El carburo metálico preferiblemente comprende carburo de titanio, carburo de silicio, carburo de aluminio, carburo de circonio, carburo de cromo, entre otros.

## RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a composiciones de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1 que comprenden polímeros o copolímeros de poliéster, y especialmente polímeros o copolímeros de poliéster termoplásticos, que tienen incorporadas partículas de carburo de titanio que mejoran las propiedades de recalentamiento de las composiciones. Las partículas de carburo de titanio se pueden incorporar en el poliéster mediante mezclado intensivo con fusión, o pueden añadirse en cualquier etapa de la polimerización, como durante la fase de fusión de la polimerización. Se puede utilizar un intervalo de tamaños de partícula, así como un intervalo de distribuciones de tamaños de partícula.

Las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención son apropiadas para su uso en envases en donde sea necesaria o deseable una etapa de recalentamiento, y se les proporcionan partículas de carburo de titanio en una cantidad suficiente para mejorar la eficiencia del recalentamiento. Estas composiciones se pueden proporcionar como una masa fundida, en estado sólido, como preformas tales como para moldeo por soplado, como láminas adecuadas para formación en caliente, como concentrados, y como botellas, comprendiendo las composiciones un polímero de poliéster, con partículas de carburo de titanio dispersas en el poliéster. Los poliésteres adecuados incluyen tereftalatos de polialquileno y naftalatos de polialquileno.

La invención también se refiere a un proceso de acuerdo con la reivindicación 21 para la fabricación de composiciones de poliéster en las cuales se pueden añadir partículas de carburo en cualquier etapa de un proceso de polimerización de poliéster, tal como durante la fase de fusión para la fabricación de polímeros de poliéster. Las partículas de carburo de titanio también se pueden añadir al polímero de poliéster que está en forma de gránulos sólidos, o a una máquina de moldeo por inyección para la fabricación de preformas a partir de los polímeros de poliéster.

## BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT, por su sigla en inglés) de una preforma de botella de veinte onzas.

La figura 2 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y el valor L\* de una preforma de botella de veinte onzas.

La figura 3 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y el valor a\* de una preforma de botella de veinte onzas.

5 La figura 4 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y el valor b\* de una preforma de botella de veinte onzas.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención, que incluye las figuras adjuntas, y a los ejemplos proporcionados. Debe comprenderse que esta invención no está limitada a los procesos y condiciones específicos descritos, porque los procesos específicos y las condiciones del proceso para procesar artículos de plástico pueden variar. También se debe entender que la terminología usada solo tiene el propósito de describir realizaciones concretas y no pretende ser limitante.

15 Como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias plurales, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a procesar una "preforma," "recipiente," o "botella" termoplásticos pretende incluir procesar una multitud de preformas, artículos, recipientes o botellas termoplásticos.

20 Por "que comprende" o "que contiene" entendemos que al menos el compuesto, elemento, partícula, etc., nombrado debe estar presente en la composición o artículo, pero no excluye la presencia de otros compuestos, materiales, partículas, etc., incluso si dichos otros compuestos, materiales, partículas, etc. tienen la misma función que los nombrados.

25 Como se utiliza en la presente, un «tamaño de partícula  $d_{50}$ » es el diámetro mediano, donde 50% del volumen está compuesto por partículas mayores que el valor  $d_{50}$  indicado, y 50% del volumen está compuesto por partículas menores que el valor  $d_{50}$  indicado. Como se utiliza en la presente, el tamaño de partícula mediano es el mismo que el tamaño de partícula  $d_{50}$ .

30 De acuerdo con la invención, las partículas de carburo de titanio se utilizan para mejorar las propiedades de recalentamiento de las composiciones de poliéster en las cuales están distribuidas. Por lo general, el carburo de titanio se considera un compuesto de titanio y carbono en el cual hay una correspondencia aproximadamente de uno a uno entre los átomos de titanio y los átomos de carbono. Sin embargo, en la técnica de la metalurgia se conoce que el carburo de titanio tiene una estructura cúbica de cara centrada en la cual se considera que los átomos de carbono ocupan los intersticios octaédricos con una disposición empaquetada, cúbica, ligeramente expandida de átomos de titanio, y que los compuestos son estables en un amplio intervalo de deficiencias de aniones y cationes, por ejemplo desde alrededor de  $TiC_{0,47}$  a alrededor de  $TiC_{1,0}$ , y se pretende que todos estos compuestos estén comprendidos dentro del alcance de la invención. Es más, siempre que las partículas de acuerdo con la invención comprendan predominantemente carburo de titanio, en peso, el resto de las partículas bien pueden ser titanio elemental, o titanio con pequeñas cantidades de carbono disuelto, de modo que la cantidad media de carbono en las partículas pueda ser incluso menor, en peso, que la indicada en las fórmulas.

45 Las partículas de carburo de titanio útiles de acuerdo con la invención reivindicada pueden comprender cantidades significativas de nitruro de titanio y/u óxido de titanio, siempre y cuando las partículas de carburo de titanio comprendan predominantemente carburo de titanio, en base a % de átomos, o siempre y cuando la cantidad total de nitruro de titanio y carburo de titanio sea al menos 50% en peso, por ejemplo.

50 Los compuestos de carburo de titanio de acuerdo con la invención reivindicada se describen con mayor detalle en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 24, 4<sup>a</sup> ed., (1997) pág. 225 - 349, y especialmente en las pág. 228 - 231, las secciones pertinentes de las cuales se incorporan en la presente por referencia.

55 Las partículas de carburo de titanio útiles de acuerdo con la invención reivindicada se pueden distinguir de otros compuestos de titanio, tales como los utilizados como catalizadores de condensación, por ejemplo, alcoholatos de titanio o quelatos simples. Es decir, si los compuestos se utilizan como catalizadores de condensación para formar el polímero en las composiciones de la invención reivindicada, dichos polímeros contendrán adicionalmente partículas de carburo de titanio, como se describe con mayor detalle en la presente. Las partículas de carburo de titanio útiles de acuerdo con la invención también pueden distinguirse del titanio elemental y de las aleaciones de titanio, como se describe con mayor detalle en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 24, 4<sup>a</sup> ed., (1997) pág. 186 - 60 224, aunque la invención no excluye la presencia de titanio elemental o aleaciones de titanio en las partículas de

carburo de titanio, siempre que las partículas comprendan predominantemente carburo de titanio, como se ha descrito anteriormente.

5 Las partículas de carburo de titanio útiles, de acuerdo con la invención, para mejorar el recalentamiento y el color en composiciones de poliéster incluyen las que tienen un intervalo de tamaños de partícula y distribuciones de tamaños de partícula, aunque hemos descubierto que ciertos tamaños de partícula y distribuciones de tamaños de partícula relativamente estrechos resultan especialmente adecuados en determinadas aplicaciones. Por ejemplo, en algunas realizaciones, especialmente aquellas en las cuales el poliéster comprende PET, son ventajosas las partículas de carburo de titanio que tienen un tamaño de partícula mediano de alrededor de 0,65 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), y una distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha.

10 Las partículas de carburo de titanio de acuerdo con la invención reivindicada pueden incluir uno o más metales distintos o impurezas, siempre que las partículas comprendan predominantemente carburo de titanio. Los metales o no metales que pueden estar presentes en cantidades insignificantes hasta un total de 50% en peso incluyen aluminio, boro, estaño, circonio, manganeso, germanio, hierro, cromo, tungsteno, molibdeno, vanadio, paladio, rutenio, niobio, tántalo, cobalto, níquel, cobre, oro, plata, silicio e hidrógeno, así como también nitrógeno y oxígeno, como se describió anteriormente.

15 Sin ánimo de limitarnos a ninguna teoría, consideramos que la eficacia del carburo de titanio como un aditivo de recalentamiento puede ser una función de las propiedades de absorción del carburo de titanio, de modo que los carburos de titanio que contienen cantidades insignificantes de otros materiales sean adecuados para utilizar de acuerdo con la invención siempre que las partículas comprendan predominantemente carburo de titanio. En consecuencia, las partículas de carburo de titanio pueden comprender al menos 50% en peso de carburo de titanio, o al menos 75% en peso de carburo de titanio, o al menos 90% en peso de carburo de titanio, o al menos 95% en peso de carburo de titanio.

20 En consecuencia, las partículas de carburo de titanio pueden incluir titanio elemental, o pueden incluir otros materiales, tales como otros metales, siempre que dichos otros materiales no afecten sustancialmente la capacidad de las partículas de carburo de titanio de aumentar las propiedades de recalentamiento de las composiciones de polímero.

25 Las partículas de carburo de titanio pueden estar revestidas con una capa delgada de óxido de titanio y son útiles de acuerdo con la invención siempre que el revestimiento de óxido no afecte sustancialmente la capacidad de las partículas de carburo de titanio para aumentar la eficacia del recalentamiento de las composiciones de polímero.

30 Asimismo, las partículas pueden ser esferas huecas de carburo de titanio o esferas revestidas con carburo de titanio, en las cuales el núcleo puede comprender carburo de titanio, o mezclas de carburo de titanio con otros materiales, o de otros materiales en ausencia sustancial de carburo de titanio. De nuevo, sin ánimo de limitarnos a ninguna teoría, consideramos probable que la eficacia del carburo de titanio como aditivo de recalentamiento es una función de las propiedades de absorción del carburo de titanio, de modo que las partículas revestidas con carburo de titanio sean adecuadas para utilizarse de acuerdo con la invención, siempre que el grosor del revestimiento de carburo de titanio sea suficiente para proporcionar propiedades de recalentamiento adecuadas. En consecuencia, en varias realizaciones, el grosor del revestimiento puede variar entre alrededor de 0,005  $\mu\text{m}$  y alrededor de 10  $\mu\text{m}$ , o entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , o entre 0,10  $\mu\text{m}$  y 0,5  $\mu\text{m}$ . Dichos revestimientos de carburo de titanio también pueden comprender cantidades de otros materiales, como se ha descrito anteriormente.

35 La cantidad de partículas de carburo de titanio presente en las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención varía dentro de un intervalo, de acuerdo con la reivindicación 1, de 0,5 ppm a 1,000 ppm, o de 1 ppm a 500 ppm, o de 5 ppm a 100 ppm, o de 5 ppm a 50 ppm. Los concentrados termoplásticos de acuerdo con la invención pueden, por supuesto, tener cantidades superiores a estas, como se describe con mayor detalle en la presente.

40 Observamos que las partículas de carburo de titanio se pueden producir mediante numerosas técnicas, tales como haciendo reaccionar el metal u óxido de titanio con carbono. Se describen más detalles en la entrada de Powder Metallurgy en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 16, 4<sup>a</sup> ed., (1995) pág. 353 - 392, incorporada a la presente por referencia. Por lo tanto, las partículas de carburo de titanio de acuerdo con la invención se pueden producir mediante cualquier medio conocido, sin limitación alguna.

45 Las formas de polvo de carburo de titanio que se pueden utilizar en esta invención incluyen, sin carácter restrictivo, las siguientes: polvo acicular, polvo angular, polvo dendrítico, polvo equiáxico, polvo en escamas, polvo

fragmentado, polvo granulado, polvo irregular, polvo nodular, polvo laminar, polvo poroso, polvo redondeado y polvo esférico. Las partículas pueden tener una estructura filamentosa, donde las partículas individuales sean agregados sueltos de partículas más pequeñas unidas para formar una estructura de tipo cadena o cordón. El tamaño general de las partículas puede ser variable debido a una variación en la longitud y el grado de ramificación de la cadena.

5 En consecuencia, el tamaño de las partículas de carburo de titanio puede variar dentro de un amplio intervalo según el procedimiento de producción, y los valores numéricos para los tamaños de partícula pueden variar de acuerdo con la forma de las partículas y el procedimiento para medirlas. Los tamaños de partícula de acuerdo con la invención oscilan entre 0,005 µm y 100 µm, o entre 0,01 µm y 45 µm, o entre 0,01 µm y 10 µm, o entre 0,01 µm y 5 µm. Cuando la composición de poliéster comprende PET, hemos observado que los tamaños de partícula entre 0,01 µm y 5 µm son especialmente adecuados.

15 Las partículas de carburo de titanio, que tienen un tamaño de partícula medio adecuado para la invención, pueden tener formas irregulares y formar estructuras de tipo cadena, aunque se pueden preferir las partículas prácticamente esféricas. El tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula se pueden medir con métodos tales como los que se describen en la entrada de Size Measurement of Particles de la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22, 4ª ed., (1997) pág. 256 - 278. Por ejemplo, el tamaño de partícula y las distribuciones de tamaños de partícula se pueden determinar mediante un analizador de tamaño de partículas que pasan por la malla Fisher o un analizador de tamaño de partículas Microtrac fabricado por Leeds & Northrup Company, o mediante técnicas microscópicas tales como microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión.

20 Un intervalo de distribuciones de tamaños de partícula puede resultar útil de acuerdo con la invención. La distribución de tamaños de partícula, tal y como se utiliza en la presente, se puede expresar por el «intervalo (S)» («Span» en inglés), donde S se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

25 donde  $d_{90}$  representa un tamaño de partícula en el cual el 90% del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que el valor indicado  $d_{90}$ ; y  $d_{10}$  representa un tamaño de partícula en el cual el 10% del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que el valor indicado  $d_{10}$ ; y  $d_{50}$  representa un tamaño de partícula en el cual el 50% del volumen está compuesto por partículas más grandes que el valor indicado  $d_{50}$ , y 50% del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que el valor indicado  $d_{50}$ .

30 Por lo tanto, las distribuciones de tamaños de partícula en las cuales el intervalo (S) oscila entre 0 y 10, o entre 0 y 5, o entre 0,01 y 2, por ejemplo, se pueden utilizar de acuerdo con la invención.

35 Para conseguir una buena dispersión de las partículas de carburo de titanio en las composiciones de poliéster, se puede preparar un concentrado que contiene, por ejemplo, 500 ppm a 1.000 ppm de partículas de carburo de titanio, utilizando un poliéster tal como PET de calidad comercial. Por ende, el concentrado puede diluirse en un poliéster con la concentración deseada que varíe, por ejemplo, entre 1 ppm y 500 ppm, o como se describe en otras partes de la presente.

40 Debido a las propiedades del carburo de titanio, esperamos que las composiciones de poliéster de esta invención que contienen partículas de carburo de titanio como aditivo de recalentamiento no sufran el problema de oxidación en presencia de una fuga de oxígeno durante el paso a estado sólido, como sucede con las partículas de metal antimonio mencionadas más arriba. En consecuencia, la velocidad de recalentamiento tenderá a ser menos variable con las partículas de carburo de titanio, y no será preciso realizar tantos ajustes a la lámpara durante el proceso de moldeo por soplado y recalentamiento.

45 La cantidad de partículas de carburo de titanio utilizadas en el poliéster dependerán de la aplicación específica, de la reducción deseada de tiempo de recalentamiento, y del nivel de tolerancia en la reducción de  $a^*$  y  $b^*$  respecto de cero junto con el alejamiento de los valores de brillo  $L^*$  respecto de 100. Por lo tanto, en varias realizaciones, la cantidad de partículas de carburo de titanio puede ser al menos 0,5 ppm, o al menos 1 ppm, o al menos 5 ppm. En muchas aplicaciones, la cantidad de partículas de carburo de titanio puede ser al menos 50 ppm, en algunos casos al menos 60 ppm, e incluso al menos 70 ppm. La cantidad máxima de partículas de carburo de titanio puede estar limitada por uno o más de los siguientes: velocidad de recalentamiento deseada, o mantenimiento en  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y otras propiedades del color, que pueden variar entre las aplicaciones y los requisitos del cliente. En algunas realizaciones, la cantidad puede no exceder 500 ppm, o puede ser 300 ppm o inferior, o puede no exceder 250 ppm.

En esas aplicaciones donde el color, la opacidad y el brillo no son características importantes para la aplicación, sin embargo, la cantidad de partículas de carburo de titanio utilizada puede ser de hasta 1.000 ppm, o de hasta 5.000 ppm, o incluso de hasta 10.000 ppm. La cantidad puede incluso exceder 10.000 ppm cuando se formula un concentrado con partículas de carburo de titanio tal y como se describe en otras partes de la presente.

5 El procedimiento mediante el cual las partículas de carburo de titanio se incorporan en la composición de poliéster no está limitado. Las partículas de carburo de titanio se pueden añadir al sistema de reactivos de polímero, durante o después de la polimerización, a la masa fundida de polímero, o a los gránulos o polvo de moldeo o al poliéster fundido en la máquina de moldeo por inyección a partir de la cual se hacen las preformas de botella. Se pueden  
10 añadir en sitios que incluyen, sin carácter restrictivo, las proximidades de la entrada al reactor de esterificación, las proximidades de la salida del reactor de esterificación, un punto entre la entrada y la salida del reactor de esterificación, cualquier sitio a lo largo del bucle de recirculación, las proximidades de la entrada al reactor de prepolímeros, las proximidades de la salida al reactor de prepolímeros, un punto entre la entrada y la salida del reactor de prepolímeros, las proximidades de la entrada al reactor de policondensación, o un punto entre la entrada  
15 y la salida del reactor de policondensación.

Las partículas de carburo de titanio se pueden añadir a un polímero de poliéster, tal como PET, y alimentarse a una máquina de moldeo por inyección mediante cualquier procedimiento incluyendo la alimentación de las partículas de carburo de titanio al polímero fundido en la máquina de moldeo por inyección, o combinando las partículas de  
20 carburo de titanio con una corriente de alimentación de PET a la máquina de moldeo por inyección, ya sea por mezcla con fusión o mezclando gránulos en seco.

Como alternativa, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir a un reactor de esterificación, tal como con y a través de la corriente de alimentación de etilenglicol opcionalmente combinado con ácido fosfórico, a un reactor de prepolímeros, a un reactor de policondensación, o a gránulos sólidos en un reactor de paso a estado sólido, o en cualquier punto entre cualquiera de estas etapas. En cada uno de estos casos, las partículas de carburo de titanio se pueden combinar con PET o con sus precursores en estado puro, como un concentrado que contiene PET, o diluido con un vehículo. El vehículo puede ser reactivo a PET o ser no reactivo. Las partículas de carburo de titanio, ya sea en estado puro o en un concentrado o en un vehículo, y el poliéster a granel, se pueden secar antes de mezclarse.  
25 Se pueden secar en una atmósfera de aire seco u otro gas inerte, tal como nitrógeno, y si se desea, a presión subatmosférica.

El impacto de un aditivo de recalentamiento en el color del polímero se puede determinar utilizando una escala de color tricromática, tal como la escala CIE  $L^*a^*b^*$ . El valor  $L^*$  oscila entre 0 y 100 y mide de oscuro a claro. El valor  $a^*$  mide de rojo a verde, los valores positivos siendo el rojo y los negativos el verde. El valor  $b^*$  mide de amarillo a azul, teniendo el amarillo valores positivos y el azul valores negativos.  
35

La teoría y práctica de la medición del color se describen con mayor detalle en Principles of Color Technology, pág.25-66 de Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, Nueva York (1981).  
40

Los valores  $L^*$  para las composiciones de poliéster medidas en las preformas de botella de veinte onzas descritas en la presente, por lo general, deberían ser mayores que 60,0, más preferiblemente al menos 65,0, y más preferiblemente todavía al menos 70,0. Determinar un brillo  $L^*$  específico no implica que en realidad se ha utilizado una preforma con un grosor transversal de pared lateral específico, solo que en el caso de que se mida  $L^*$ , la composición de poliéster utilizada está, a los fines de probar y evaluar el valor  $L^*$  de la composición, moldeada por inyección para hacer una preforma con un grosor de 0,4 cm (0,154 pulgadas).  
45

El color de una composición de poliéster deseable, medida en preformas de botella de veinte onzas con un grosor transversal de pared lateral nominal de 0,154 pulgadas, por lo general se indica con un valor de coordenadas  $a^*$  que preferiblemente oscila entre alrededor de menos 1,9 a alrededor de más 0,5 o entre alrededor de menos 1,5 a alrededor de más 0,1. Con respecto a un valor de coordenadas  $b^*$ , por lo general se desea hacer una preforma de botella con un valor de coordenadas  $b^*$  que oscila entre menos 3,0, o entre menos 0,1 y un valor positivo de menos de más 5,0, o menos de más 4,0, o menos de más 3,8, o menos de más 2,6.  
50

Las mediciones de los valores de color  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se realizan de acuerdo con los siguientes procedimientos. El equipo usado para medir el color  $b^*$  debería tener las capacidades de un HunterLab UltraScan XE, modelo U3350, usando la escala CIE Lab ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), iluminante D65 (ASTM), observador a  $10^\circ$  y una geometría esférica integradora. Se someten a prueba placas transparentes, películas, preformas y botellas en el modo de transmisión con el método ASTM D1746 «Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheet» (Método estándar de prueba para la transparencia de hojas de plástico). El instrumento para medir el color se configura según la norma  
55  
60

ASTM E1164 «Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation» (Prácticas estándar para obtener datos espectrofotométricos para evaluar color-objeto).

5 Más específicamente, los siguientes métodos de prueba se pueden utilizar, según si la muestra es una preforma, o una botella. Se deberían realizar mediciones de color con un equipo HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que utiliza geometría óptica esférica con iluminación difusa y ángulo de visión de 8°, o un equipo equivalente con las mismas capacidades básicas. La escala de color utilizada es la escala CIE L\*a\*b\* con iluminante D65 y observador a 10° especificados.

10 Las preformas que tienen un diámetro exterior medio de 2,14 cm (0,846 pulgadas) y un grosor de pared de 0,4 cm (0,154 pulgadas) se miden en el modo de transmisión normal con el método ASTM D1746 «Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting» (Método estándar de prueba para la transparencia de hojas de plástico). Las preformas se colocan en el lugar correspondiente en el instrumento utilizando un soporte para preformas, disponible en HunterLab, se hace un promedio de las mediciones que se realizan por triplicado, y la muestra se rota 90°  
15 alrededor de su eje central entre cada medición.

Los valores de viscosidad intrínseca (V.It.) descritos a lo largo de esta descripción se exponen en unidades dl/g tal como se calculan a partir de la viscosidad inherente (V.Ih.) medida a 25 °C en fenol/tetracloroetano al 60/40 peso/peso. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la disolución. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para V.Ih. y de V.Ih. a V.It.:

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

25 donde  $\eta_{inh}$  = viscosidad inherente a 25 °C en una concentración de polímero de 0,50 g/100 mL de fenol al 60 % y 1,1,2,2-tetracloroetano al 40 %.

ln= Logaritmo natural

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

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

30 C= Concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente (al 50 %)

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

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

35

donde  $\eta_{int}$ = Viscosidad intrínseca

$\eta_r$  = Viscosidad relativa =  $t_s/t_o$

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

40

La calibración de los instrumentos implica duplicar el ensayo de un material de referencia estándar y a continuación aplicar las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de V.I. "aceptados".

$$\text{Factor de calibración} = \text{VI aceptada del material de referencia} / \text{Promedio de determinaciones replicadas}$$

$$\text{VIh corregida} = \text{VIh calculada} \times \text{factor de calibración}$$

45

La viscosidad intrínseca (V.It. o  $\eta_{int}$ ) puede estimarse usando la ecuación de Billmeyer siguiente:

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \text{ Vlh corregida}} - 1] + (0.75 \times \text{Vlh corregida})$$

5 Por lo tanto, una característica beneficiosa proporcionada por las composiciones de poliéster que contienen partículas de nitruro de titanio es que las composiciones y preformas hechas a partir de estas composiciones tienen una velocidad de recalentamiento mejorada, expresada como una temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas de botellas de veinte onzas, en relación con una muestra de control sin aditivo de recalentamiento.

10 La siguiente prueba de RIT se utiliza en la presente para determinar la velocidad de recalentamiento, o RIT, de las composiciones descritas y reivindicadas. Se hacen pasar a través de la zona de hornos de una unidad de moldeo por soplado Sidel SBO2/3 preformas de veinte onzas (con un diámetro exterior de 2,14 cm (0,846 pulgadas) y un grosor transversal de pared lateral de 0,4 cm (0,154 pulgadas). La configuración de la lámpara para la unidad de moldeo por soplado Sidel se muestra en la Tabla 1. El tiempo de calentamiento de las preformas en los calentadores es de 38 segundos, y la salida de potencia hacia los calentadores infrarrojos de cuarzo se configura a 64%.

15 **TABLA 1.** Configuración de lámpara Sidel SBO2/3.

Zona de calentamiento	Lámparas ENCENDIDO=1 APAGADO=0			
	Configuración 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

20 En la prueba, se pasa una serie de cinco preformas de botella de veinte onzas delante de los calentadores infrarrojos de cuarzo y se mide la temperatura de la superficie de la preforma. Todas las preformas se someten a prueba de manera uniforme. A continuación, se calcula la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) comparando la diferencia de temperatura de superficie de preforma de las muestras objetivo que contienen un aditivo de recalentamiento con la del mismo polímero sin aditivo de recalentamiento. Cuanto mayor es el valor RIT, mayor es la temperatura de recalentamiento de la composición.

25 Por lo tanto, en varias realizaciones, la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas de botellas de veinte onzas de las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención que contienen partículas de carburo de titanio puede variar entre alrededor de 0,1°C y alrededor de 5°C, o entre 5°C y 9°C.

30 En algunas realizaciones, las composiciones de poliéster que contienen partículas de carburo de titanio, y las preformas hechas a partir de estas composiciones, pueden tener un color b\* de menos de 4,0, o menos de 3,8, o menos de 3,0, y en cualquier caso mayor que menos 0. De manera similar, las preformas hechas a partir las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención pueden tener un brillo L\* de al menos 60, o al menos 65, o al menos 70.

35 Observamos que las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención pueden tener una estabilidad de paso a estado sólido mejorada en comparación con composiciones de poliéster que contienen aditivos de recalentamiento convencionales. Con estabilidad de paso a estado sólido nos referimos a que hay poco o ningún cambio en la velocidad de recalentamiento después de que el polímero se somete a polimerización de estado sólido en presencia de una fuga de aire durante el proceso. La velocidad de recalentamiento constante es importante para el proceso de  
40 soplado de botellas. Si la velocidad de recalentamiento varía como resultado de la oxidación del aditivo de recalentamiento, como sucede con el metal antimonio, entonces es preciso hacer ajustes constantes en la

configuración de la potencia del horno para mantener una temperatura uniforme en la superficie de preforma entre una preforma y otra.

- 5 En consecuencia, de acuerdo con la invención, en varias realizaciones se proporcionan composiciones de concentrado que comprenden partículas de carburo de titanio en una cantidad de al menos 0,05 % en peso, o al menos 2 % en peso, y hasta alrededor de 20 % en peso, o hasta 35 % en peso y un polímero termoplástico normalmente sólido a 25°C y 1 atm como un poliéster, una poliolefina o un policarbonato, en una cantidad de al menos 65 % en peso, o al menos 80 % en peso o hasta 99 % en peso o más, todos ellos sobre la base del peso de la composición de concentrado. El concentrado puede estar en estado líquido, fundido o sólido. El convertidor de
- 10 polímero a preformas tiene la flexibilidad de añadir partículas de carburo de titanio al poliéster a granel en la etapa de moldeo por inyección de forma continua, o intermitente, en estado fundido líquido, o como una mezcla sólida, y de además ajustar la cantidad de partículas de carburo de titanio contenidas en la preforma midiendo la cantidad de concentrado para ajustarse a la aplicación de uso final y los requisitos del cliente.
- 15 El concentrado se puede hacer mezclando partículas de carburo de titanio con un polímero como un policarbonato, un poliéster, una poliolefina, o mezclas de estos, en una extrusora de uno o dos tornillos, y opcionalmente con mezclado intensivo con otros aditivos de recalentamiento. Un policarbonato adecuado es el policarbonato de bisfenol A. Entre las poliolefinas adecuadas se incluyen, sin carácter restrictivo, polietileno y polipropileno, y copolímeros de los mismos. Las temperaturas de la masa fundida deberían ser al menos tan altas como el punto de fusión del
- 20 polímero. Para un poliéster, como el PET, las temperaturas de la masa fundida se encuentran normalmente en el intervalo de 250°-310°. Preferiblemente, la temperatura de mezclado intensivo de la masa fundida se mantiene tan baja como sea posible. La mezcla extruida se puede retirar de cualquier forma, tal como en forma de hebras, y recuperarse según la forma corriente, tal como cortado.
- 25 El concentrado se puede preparar en un poliéster similar como se usa en el artículo final. Sin embargo, en algunos casos puede resultar ventajoso utilizar otro polímero en el concentrado, tal como una poliolefina. En el caso en el cual un concentrado de poliolefina/partículas de carburo de titanio se mezcla con el poliéster, la poliolefina se puede incorporar como un aditivo nucleador para el poliéster a granel.
- 30 El concentrado se puede añadir a un poliéster a granel o en cualquier punto a lo largo de las distintas etapas de fabricación de PET, de tal modo que el concentrado sea compatible con el poliéster a granel o sus precursores. Por ejemplo, el punto de adición o la V.It. del concentrado se puede escoger de tal forma que la V.It. del tereftalato de polietileno y la V.It. del concentrado sean similares, por ejemplo, V.It. +/- 0,2 medida a 25°C en una disolución de fenol/tetracloroetano al 60/40 peso/peso. Un concentrado se puede hacer con una V.It. que oscile entre 0,3 dUg y
- 35 1,1 dL/g para coincidir con la V.It. típica de un tereftalato de polietileno que se esté fabricando en la etapa de policondensación. Como alternativa, un concentrado se puede hacer con una V.It. similar a la de gránulos en estado sólido utilizados en la etapa de moldeo por inyección (por ejemplo, de 0,6 dL/g a 1,1 dL/g).
- 40 Se pueden añadir otros componentes a las composiciones de polímero de la presente invención para mejorar las propiedades de rendimiento de la composición de poliéster. Por ejemplo, se pueden incluir ayudas para la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desmoldantes, estabilizadores, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes nucleantes, compuestos para disminuir el acetaldehído, otras ayudas para mejorar el recalentamiento, materiales de relleno, aditivos antiabrasión y productos similares. La resina también puede contener pequeñas cantidades de
- 45 agentes de ramificación, como comonomeros trifuncionales o tetrafuncionales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritrol, y otros poliácidos o polioles formadores de poliéster conocidos generalmente en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica. Cualquiera de estos compuestos puede utilizarse en la presente composición.
- 50 Las composiciones de poliéster de la presente invención se pueden utilizar para formar preformas usadas para preparar recipientes para envasado. La preforma se calienta normalmente por encima de la temperatura de transición vítrea de la composición de polímero haciendo pasar la preforma a través de una zona de lámparas caloríficas infrarrojas de cuarzo, colocando la preforma en un molde de botellas y a continuación soplando aire presurizado a través del extremo abierto del molde.
- 55 Se puede fabricar una variedad de otros artículos a partir de las composiciones de poliéster de la invención. Los artículos incluyen láminas, películas, botellas, bandejas, otros envases, varillas, tubos, tapas y artículos moldeados por inyección. Se puede fabricar cualquier tipo de botella a partir de las composiciones de poliéster de la invención. Por lo tanto, en una realización, se proporciona una botella para bebidas hecha de PET adecuada para contener
- 60 agua. En otra realización, se proporciona una botella para bebidas termoendurecible adecuada para contener

bebidas que se vierten en caliente dentro de la botella. Incluso en otra realización, la botella es apropiada para contener refrescos gaseosos.

5 Los aditivos de recalentamiento de partículas de carburo de titanio utilizados en la invención afectan la velocidad de recalentamiento, brillo y color de los artículos modelados (preformas). Es posible ajustar uno cualquiera o más de estas características de rendimiento variando la cantidad de aditivo de recalentamiento utilizado, o cambiando el tamaño de partícula, o la distribución de tamaños de partícula.

10 La invención también proporciona procesos para fabricar preformas de poliéster que comprenden alimentar un poliéster a granel líquido o sólido y una composición de concentrado de poliéster líquido, fundido o sólido a una máquina para fabricar la preforma, siendo el concentrado como se lo describe en otras partes de la presente. De acuerdo con la invención, no solo se puede añadir el concentrado en la etapa para hacer preformas, sino que en otras realizaciones se proporcionan procesos para la fabricación de composiciones de poliéster que comprenden agregar una composición de poliéster concentrado a una fase de fusión para la fabricación de polímeros de poliéster virgen, comprendiendo el concentrado partículas de carburo de titanio y al menos 65% en peso de un polímero de poliéster. Como alternativa, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir a un PET reciclado.

15 Las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención tienen una buena velocidad de recalentamiento con propiedades de color aceptables. Los polímeros resultantes también pueden tener una estabilidad de permanencia en estado sólido excelente.

Incluso en otra realización de la invención, se proporciona una botella para bebidas de poliéster fabricada a partir de una preforma, donde la preforma tiene una temperatura RIT de 5°C o superior, y un valor L\* de 60 o superior.

25 En cada una de las realizaciones descritas, también se proporcionan realizaciones adicionales que abarcan los procesos para la fabricación de cada una, y las preformas y artículos, y en particular botellas, moldeadas por soplado a partir de las preformas, así como sus composiciones que contienen partículas de carburo de titanio.

30 Las composiciones de poliéster de esta invención pueden ser cualquier polímero termoplástico, que contenga opcionalmente cualquier número de ingredientes en cualquier cantidad, siempre y cuando el componente de poliéster del polímero esté presente en una cantidad de al menos 30% en peso, o al menos 50% en peso, o al menos 80% en peso, o incluso 90% en peso o más, tomando como base el peso del polímero, incluyendo el esqueleto del polímero, normalmente, una repetición de unidades de tereftalato o naftalato.

35 Entre los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados se incluyen uno o más de los siguientes: PET, naftalato de polietileno (PEN), poli(tereftalato de 1, 4-ciclohexilendimetileno) (PCT), poli(tereftalato de etileno co-1, 4ciclohexanodimetileno) (PETG), copoli(tereftalato de 1, 4-ciclohexilendimetileno/etileno) (PCTG) y sus mezclas o sus copolímeros. La forma de la composición de poliéster no está limitada e incluye una masa fundida en el proceso de fabricación o en el estado fundido después de la polimerización, tal como se puede encontrar en una máquina de moldeo por inyección, y en forma de un líquido, gránulos, preformas, y/o botellas. Se pueden aislar gránulos de poliéster como un sólido a 25°C y 1 atm para facilitar el transporte y el procesado. La forma del gránulo de poliéster no está limitada, y está tipificada por partículas discretas con forma regular o irregular y se puede distinguir de una lámina, película o fibra.

45 Se ha de comprender que tal y como se utiliza en la presente, el término poliéster pretende incluir derivados de poliéster que incluyen, sin carácter restrictivo, polieterésteres, amidas de poliésteres, y amidas de polieterésteres. Por lo tanto, para simplificar, en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos poliéster, polieteréster, amida de poliésteres, y amida de polieterésteres se pueden usar de manera intercambiable y normalmente se hace referencia a ellos como poliéster, pero se entiende que la especie de poliéster específica depende de los materiales iniciales, es decir, reactivos y/o componentes precursores de poliéster. La ubicación de las partículas de carburo de titanio dentro de las composiciones de poliéster no está limitada. Las partículas de carburo de titanio se pueden disponer en cualquier sitio en o dentro del polímero de poliéster, gránulo, preforma o botella. Preferiblemente, el polímero de poliéster en forma de gránulo constituye una fase continua. Con estar distribuidas «dentro» de la fase continua nos referimos a que las partículas de carburo de titanio se encuentran al menos dentro de una porción de un corte transversal del gránulo. Las partículas de carburo de titanio se pueden distribuir dentro del polímero de poliéster de manera aleatoria, dentro de regiones discretas, o solo dentro de una porción del polímero. En una realización preferida, las partículas de carburo de titanio se disponen de manera aleatoria en toda la composición de polímero de poliéster añadiendo las partículas de carburo de titanio a una masa fundida, o mezclando las partículas de carburo de titanio con una composición de poliéster sólido, fundiendo y mezclando a continuación.

60

Las partículas de carburo de titanio se pueden añadir en una cantidad suficiente para conseguir una temperatura RIT de preforma de botella de veinte onzas de al menos 3°C, o al menos 5°C o al menos 9°C, a la vez que se mantienen propiedades de color de preforma aceptables.

5 Por lo tanto, las cantidades adecuadas de partículas de carburo de titanio en las composiciones de poliéster (diferentes de composiciones de concentrado de poliéster descritas en otras partes de la presente), preformas y recipientes pueden oscilar entre 0,5 ppm y 500 ppm, tomando como base el peso del polímero en las composiciones de poliéster, o como se describió anteriormente. La cantidad de partículas de carburo de titanio utilizadas puede depender del tipo y calidad de las partículas de carburo de titanio, el tamaño de partícula, el área superficial, la morfología de la partícula, y el nivel de mejora de velocidad de recalentamiento deseado.

10 El tamaño de partícula se puede medir con un medidor de distribuciones de tamaños de partícula de tipo difracción con láser o mediante métodos de microscopía electrónica de transmisión. Como alternativa, el tamaño de partícula se puede correlacionar con un porcentaje de partículas que pasan a través de una malla. Las partículas de carburo de titanio que tienen una distribución de tamaños de partícula en el cual al menos 80%, preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95% de las partículas pasan por un tamiz ASTM-E11 140 son apropiadas para ser usadas como agentes de recalentamiento. Las partículas de carburo de titanio que tienen una distribución de tamaños de partícula en el cual al menos 80%, preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95% de las partículas pasan por un tamiz ASTM-E11 325 son también apropiadas para ser usadas como agentes de recalentamiento.

15 Las partículas de carburo de titanio utilizadas en la invención no solo mejoran la velocidad de recalentamiento de una preforma, sino que solo tienen un impacto mínimo en el brillo de las preformas y botellas no reduciendo el valor  $L^*$  por debajo de niveles aceptables.

20 En varias otras realizaciones, se proporcionan composiciones de poliéster, ya sea en forma de una masa fundida, gránulos, láminas, preformas y/o botellas, que comprenden al menos 0,5 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 100 ppm de partículas de carburo de titanio, con un tamaño de partícula  $d_{50}$  de menos de 100  $\mu\text{m}$ , o menos de 50  $\mu\text{m}$ , o menos de 1  $\mu\text{m}$  o menos, donde las composiciones de poliéster tienen un valor  $L^*$  de preforma de 70 o más y una temperatura RIT de al menos 5°C.

25 De acuerdo con varias realizaciones de la invención, las partículas de carburo de titanio pueden añadirse en cualquier punto durante la polimerización, que incluye la zona de esterificación, la zona de policondensación que comprende la zona de prepolímeros y la zona de acabado, la zona de granulado o antes de ella, y en cualquier punto entre estas zonas. Las partículas de carburo de titanio también se pueden añadir a gránulos en estado sólido cuando salen del reactor de paso a estado sólido. Asimismo, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir a los gránulos de PET en combinación con otras corrientes de alimentación de la máquina de moldeo por inyección, o se pueden alimentar por separado a la máquina de moldeo por inyección. Para mayor claridad, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir en la fase de fusión o en la máquina de moldeo por inyección sin solidificar ni aislar la composición de poliéster en gránulos. Por lo tanto, las partículas de carburo de titanio también se pueden añadir en un proceso de fusión para moldeo en cualquier punto del proceso para fabricar las preformas. En cada ejemplo en un punto de adición, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir como polvo en estado puro, o en un líquido o un concentrado de polímero, y se pueden añadir a PET virgen o reciclado, o como un concentrado de polímero utilizando PET virgen o reciclado como el vehículo de polímero de PET.

35 En otras realizaciones, la invención se refiere a procesos para la fabricación de composiciones de poliéster que contienen partículas de carburo de titanio, tales como polímeros de tereftalato o naftalato de polialquileno hechos mediante transesterificación de tereftalato de dialquilo o naftalato de dialquilo o directamente mediante esterificación de ácido tereftálico o ácido naftalendicarboxílico.

40 Por lo tanto, se proporcionan procesos para hacer composiciones de polímero de tereftalato o naftalato de polialquileno mediante transesterificación de un tereftalato o naftalato de dialquilo o mediante esterificación directa de un ácido tereftálico o un ácido naftalendicarboxílico con un diol, añadiendo partículas de carburo de titanio a la fase de fusión para la producción de un tereftalato o naftalato de polialquileno después de la zona de prepolímeros, o a tereftalato o naftalato de polialquileno sólidos, o a una máquina de moldeo por inyección para la fabricación de preformas de botellas.

45 A continuación, se explican con mayor detalle cada una de estas realizaciones de procesos, junto con una descripción de los polímeros de poliéster.

50

El polímero de poliéster puede ser PET, PEN o copolímeros o mezclas de estos. Un polímero de poliéster preferido es tereftalato de polietileno. Como se usa en la presente, un polímero de tereftalato de polialquileno o un polímero de naftalato de polialquileno significa un polímero que tiene unidades de tereftalato de polialquileno o unidades de naftalato de polialquileno en una cantidad de al menos 60% en moles sobre la base de los moles totales de unidades en el polímero, respectivamente. Por consiguiente, el polímero puede contener unidades de tereftalato o naftalato de etileno en una cantidad de al menos 85% en moles, o al menos 90% en moles, o al menos 92% en moles, o al menos 96% en moles, medido por el porcentaje en moles de ingredientes añadidos a la mezcla de reacción. En consecuencia, un polímero de tereftalato de polietileno puede comprender un copoliéster de unidades de tereftalato de etileno y otras unidades derivadas de un alquilenglicol o arilglicol con un ácido dicarboxílico alifático o arílico.

Si bien se hace referencia en ciertos ejemplos a tereftalato de polietileno, se ha de entender que el polímero también puede ser un polímero de naftalato de polialquileno.

El tereftalato de polietileno se puede fabricar haciendo reaccionar un componente diácido o diéster que comprende al menos 60% en moles de ácido tereftálico o de un tereftalato de dialquilo (con un grupo alquilo que

tiene de 1 a 4 átomos de carbono), o al menos 70 % en moles, o al menos 85 % en moles, o al menos 90 % en moles, y para muchas aplicaciones al menos 95 % en moles, y un componente diol que comprende al menos 60 % en moles de etilenglicol, o al menos 70 % en moles, o al menos 85 % en moles, o al menos 90 % en moles y, para muchas aplicaciones, al menos 95 %. Es preferible que el componente diácido sea ácido tereftálico y el componente diol sea etilenglicol. El porcentaje en moles para todos los componentes diácidos es 100% en moles, y el porcentaje en moles para todos los componentes dioles es 100% en moles.

Las composiciones de gránulos de poliéster pueden incluir mezclas de tereftalatos de polialquileno, PEN, o mezclas de estos, junto con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonatos y poliamidas. Es preferible en varios ejemplos que la composición de poliéster comprenda una mayoría de polímeros de tereftalato de polialquileno o polímeros de PEN, o en una cantidad de al menos 80% en peso, o al menos 95% en peso, sobre la base del peso de polímeros (excluyendo materiales de relleno, compuestos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto, y otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). Además de unidades derivadas de ácido tereftálico, el componente ácido del poliéster de la presente se puede modificar con, o reemplazarse por, unidades derivadas de uno o más ácidos dicarboxílicos diferentes, tales como ácidos dicarboxílicos aromáticos que preferiblemente tengan entre 8 y 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que preferiblemente tengan entre 4 y 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que preferiblemente tengan entre 8 y 12 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de unidades de ácidos dicarboxílicos útiles para el componente ácido se encuentran unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares, siendo el ácido isoftálico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y el ácido ciclohexanodicarboxílico los más preferidos.

Se debe entender que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en el término "ácido dicarboxílico".

Además de unidades derivadas de etilenglicol, el componente diol del poliéster de la presente se puede modificar con, o reemplazarse por, unidades de dioles adicionales que incluyen dioles cicloalifáticos que preferiblemente tengan entre 6 y 20 átomos de carbono y dioles alifáticos que preferiblemente tengan entre 2 y 20 átomos de carbono. Entre los ejemplos de tales dioles se incluyen dietilenglicol (DEG); trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 3-metil-(2,4)-pentanodiol; 2-metil-(1,4)-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-(1,3)-pentanodiol; 2,5-etil-(1,3)-hexanodiol; 2,2-dietil-(1,3)-propanodiol; (1,3)-hexanodiol; 1,4-di(hidroxietoxi)benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano.

Las composiciones de poliéster de la invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización convencionales conocidos en la técnica suficientes para llevar a cabo esterificación y policondensación. Los procesos de fabricación en fase de fusión de poliéster incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con un diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de policondensación en las zonas de prepolímeros y acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o bien intercambio de éster habitualmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de esterificación, seguido de prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada

uno puede opcionalmente pasarse a estado sólido a continuación según procedimientos conocidos. Después de la fase de fusión y/o policondensación de estado sólido las composiciones de polímero de poliéster normalmente tienen una viscosidad intrínseca (V.lt.) que oscila entre 0,55 dL/g y 0,70 dUg como gránulos precursores, y una V.lt. que oscila entre 0,70 dUg y 1,1 dL/g para gránulos que han pasado a estado sólido.

5 Como ejemplo adicional, se alimenta de forma continua 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, en un reactor de esterificación que funciona a una temperatura de entre 200°C y 300°C, normalmente entre 240°C y 290°C, y a una presión de 69 kPa (1 psig) hasta 482 kPa (70 psig). El tiempo de residencia de los reactivos normalmente varía entre alrededor de una y cinco horas. Normalmente, el ácido dicarboxílico se esterifica directamente con uno o más dioles a presión elevada y a una temperatura de 240°C a 270°C. La reacción de esterificación continúa hasta alcanzar un grado de esterificación de al menos 60%, pero más normalmente hasta alcanzar un grado de esterificación de al menos 85% para fabricar el monómero deseado. La reacción para obtener un monómero por esterificación no es normalmente catalizada en el proceso de esterificación directa y sí es catalizada en procesos de transesterificación. Los catalizadores de policondensación se pueden añadir de forma opcional en la zona de esterificación junto con catalizadores de esterificación/transesterificación.

20 Los catalizadores de esterificación/transesterificación típicos que se pueden utilizar incluyen alcoholatos de titanio, dilaurato de dibutilestano, utilizados por separado o combinados, opcionalmente con acetatos o benzoatos de zinc, manganeso o magnesio y/u otros materiales catalizadores que son bien conocidos para los expertos en la técnica. Los compuestos que contienen fósforo y los compuestos de cobalto también pueden estar presentes en la zona de esterificación. Los productos resultantes formados en la zona de esterificación incluyen monómero bis(2-hidroxiethyl)tereftalato (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG, y agua como subproducto de la condensación, junto con otras impurezas a nivel trazas formadas por la reacción del catalizador y otros compuestos tales como colorantes o los compuestos que contienen fósforo. Las cantidades relativas de BHET y las especies oligoméricas variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa, en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas es significativa y estas incluso están presentes como las especies principales, o es un proceso de transesterificación, en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina por encima de las especies oligoméricas. El agua se elimina a medida que la reacción de esterificación avanza y el excedente de etilenglicol se elimina para proporcionar condiciones de equilibrio favorables. La zona de esterificación normalmente produce la mezcla de monómeros y oligómeros, si existen, de forma continua en una serie de uno o más reactores. Como alternativa, la mezcla de monómeros y oligómeros podría producirse en uno o más reactores por cargas.

35 Sin embargo, se entiende que, en un proceso para hacer PEN, la mezcla de reacción contendrá especies monoméricas tales como bis(2hidroxiethyl)naftalato y sus oligómeros correspondientes. Una vez que el monómero de éster se consigue con el grado deseado de esterificación, se transporta desde los reactores de esterificación en la zona de esterificación a la zona de policondensación que comprende una zona de prepolímeros y una zona de acabado.

40 Las reacciones de policondensación se inician y continúan en la fase de fusión en una zona de prepolimerización y se acaban en la fase de fusión en una zona de acabado, después de lo cual la masa fundida se puede solidificar para formar sólidos precursores en forma de virutas, gránulos o cualquier otra forma. Por conveniencia, se hace referencia a los sólidos como gránulos, pero se entiende que un gránulo puede tener cualquier forma, estructura o consistencia. Si se desea, la reacción de policondensación puede continuarse con el paso a sólido de los gránulos precursores en una zona de paso a estado sólido.

50 Si bien se hace referencia a una zona de prepolímeros y a una zona de acabado, se ha entender que cada zona puede comprender una serie de una o más vasijas de reactor distintas que funcionan en condiciones diferentes, o las zonas se pueden combinar en una vasija de reactor utilizando una o más subetapas que funcionan en condiciones diferentes en un mismo reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede implicar el uso de uno o más reactores que funcionan continuamente, uno o más reactores por cargas o incluso una o más etapas o subetapas de reacción realizadas en una misma vasija de reactor. 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. Si bien en otros diseños de reactor se puede ajustar el tiempo de residencia entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado a una proporción 2:1, una distinción común en todos los diseños entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado es que la última funciona a mayor temperatura, menor presión y mayor velocidad de renovación de superficie en comparación con las condiciones de funcionamiento en la zona de prepolimerización. Como regla general, cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprende una o una serie de más de una vasija de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se ordenan en una serie como parte de un proceso continuo para la fabricación del

60

polímero de poliéster.

En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como el polimerizador bajo, los monómeros de bajo peso molecular y pequeñas cantidades de oligómeros se polimerizan mediante policondensación para formar el poliéster tereftalato de polietileno (o poliéster PEN) en presencia de un catalizador. Si no se añadió el catalizador en la etapa de esterificación de monómeros, el catalizador se añade en esta etapa para catalizar la reacción entre los monómeros y los oligómeros de bajo peso molecular para formar el prepolímero y separar el diol como un subproducto. Si se añadió un catalizador de policondensación en la zona de esterificación, normalmente se mezcla con el diol y se alimenta dentro del reactor de esterificación como la corriente de alimentación de diol. También se pueden añadir otros compuestos como los compuestos que contienen fósforo, compuestos de cobalto y colorantes en la zona de prepolimerización. Sin embargo, estos compuestos se pueden añadir en la zona de acabado en vez de o además de en la zona de prepolimerización.

En un proceso típico basado en DMT, los expertos en la técnica observan que se pueden variar los materiales catalizadores, los puntos de adición del material catalizador y otros ingredientes respecto de un proceso de esterificación directa típico.

Los catalizadores de policondensación típicos incluyen los compuestos de antimonio, titanio, germanio, zinc y estaño en una cantidad que oscila entre 0,1 ppm y 1.000 ppm sobre la base del peso del polímero de poliéster resultante. Un catalizador de polimerización común añadido a la zona de prepolimerización es un catalizador de polimerización basado en antimonio. Entre los catalizadores basados en antimonio apropiados se encuentran los compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) reconocidos en la técnica, y en particular, los compuestos de antimonio (III) y antimonio (V) solubles en dioles, siendo los compuestos de antimonio (III) los más utilizados. Otros compuestos apropiados incluyen los compuestos de antimonio que reaccionan con, pero que no son necesariamente solubles en, los dioles, incluyendo los ejemplos de dichos compuestos el óxido de antimonio (III). Entre los ejemplos específicos de catalizadores de antimonio apropiados se encuentran el óxido de antimonio (III) y el acetato de antimonio (III), los glicolatos de antimonio (III), el etilenglicóxido de antimonio (III) y mezclas de los mismos, siendo el óxido de antimonio (III) el preferido. La cantidad preferida de catalizador de antimonio añadida es la que resulta efectiva para proporcionar un nivel de entre 75 ppm y 400 ppm de antimonio en peso del poliéster resultante.

Esta etapa de policondensación de prepolímero generalmente emplea una serie de dos o más vasijas y funciona a una temperatura de entre 250°C y 305°C durante un periodo que oscila entre una y cuatro horas. Durante esta etapa, la V.lt. de los monómeros y oligómeros normalmente aumenta hasta no más de 0,35 dUg. El subproducto de diol se elimina de la masa fundida de prepolímero utilizando un vacío aplicado que oscila entre 2 kPa (15 torr) y 9,3 kPa (70 torr) para hacer avanzar la reacción hasta completarla. En este sentido, la masa fundida de polímero normalmente se agita para promover el escape del diol de la masa fundida de polímero y ayudar a la masa fundida de polímero altamente viscosa a moverse a través de las vasijas de polimerización. A medida que el polímero se alimenta dentro de las vasijas sucesivas, aumenta el peso molecular y, por ende, la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero. Generalmente se aumenta la temperatura de cada vasija y se reduce la presión para permitir un mayor grado de polimerización en cada vasija sucesiva. No obstante, para facilitar la eliminación de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos y otros productos de reacción, los reactores normalmente se hacen funcionar bajo vacío o se purgan con un gas inerte. Un gas inerte es cualquier gas que no produce una reacción o características de producto no deseadas en condiciones de reacción. Los gases apropiados incluyen, sin carácter restrictivo, dióxido de carbono, argón, helio y nitrógeno.

Una vez que se obtiene una V.lt. normalmente no mayor que 0,35 dUg, el prepolímero se alimenta desde la zona de prepolímeros a una zona de acabado donde la segunda mitad de la policondensación se continúa en una o más vasijas de acabado que se llevan a temperaturas superiores que las de la zona de prepolimerización, a un valor comprendido dentro de un intervalo de 280°C y 305°C hasta que la V.lt. de la masa fundida se aumenta respecto de la V.lt. de la masa fundida en la zona de prepolimerización (normalmente 0,30 dUg pero habitualmente no más de 0,35 dL/g) a una V.lt. comprendida dentro del intervalo de 0,50 dL/g y 0,70 dL/g. La vasija final, generalmente conocida en la industria como «polimerizador alto», «finalizador» o «policondensador» funciona a una presión menor que la utilizada en la zona de prepolimerización, normalmente dentro de un intervalo de 0,8 torr a 4,0 torr. Si bien la zona de acabado normalmente conlleva la misma química básica que la zona de prepolímeros, el hecho de que el tamaño de las moléculas, y por ende la viscosidad, difiera significa que las condiciones de la reacción también difieren. No obstante, como el reactor de prepolímeros, cada una de las vasijas de acabado se conecta a una vasija *flash* y se agitan normalmente para facilitar la eliminación de etilenglicol.

El tiempo de residencia en las vasijas de policondensación y la velocidad de alimentación del etilenglicol y ácido tereftálico a la zona de esterificación en un proceso continuo se determina en parte sobre la base del peso molecular

objetivo del poliéster tereftalato de polietileno. Puesto que el peso molecular se puede determinar fácilmente sobre la base de la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero, la viscosidad intrínseca de la masa fundida de polímero se utiliza, por lo general, para determinar las condiciones de polimerización, tales como temperatura, presión, velocidad de alimentación de los reactivos y el tiempo de residencia dentro de las vasijas de policondensación.

Una vez que se obtiene la V.It. deseada en el finalizador, la masa fundida se alimenta a una zona de granulado donde se filtra y se extrude para adquirir la forma deseada. Los polímeros de poliéster de la presente invención se filtran para eliminar la materia particulada por encima de un tamaño determinado, seguido de extrusión en la fase de fusión para formar láminas, filamentos o gránulos de polímero. Si bien esta zona se denomina «zona de granulado», se entiende que esta zona no está limitada a solidificar la masa fundida para formar gránulos, sino que incluye la solidificación para obtener cualquier forma deseada. Preferiblemente, la masa fundida de polímero se extrude de inmediato tras la policondensación. Después de la extrusión, los polímeros se enfrían, preferiblemente rociándolos con agua o haciéndolos pasar por una cubeta de agua para favorecer la solidificación. Los polímeros de condensación solidificados se cortan con la forma deseada, incluyendo gránulos.

Como es conocido para los expertos en la técnica, los gránulos formados a partir de los polímeros de condensación, en algunas circunstancias, se pueden someter a una zona de paso a estado sólido donde los sólidos en primer lugar se cristalizan y luego se someten a polimerización de estado sólido (SSP, por su sigla en inglés) para aumentar aún más la V.It. de los sólidos de la composición de poliéster respecto de la V.It. a la salida de la fase de fusión hasta la V.It. deseada útil para el uso final deseado. Normalmente, la V.It. de los sólidos de poliéster convertidos a fase sólida oscila entre 0,70 dL/g y 1,15 dUg. En un proceso de SSP típico, los gránulos cristalizados se someten a un flujo contracorriente de nitrógeno gaseoso calentado a temperaturas entre 180°C y 220°C durante un periodo necesario para aumentar la V.It. al objetivo deseado.

A partir de entonces, los sólidos de polímero de poliéster, ya sea en fase sólida o no, se refunden y reextruden para formar artículos tales como recipientes (por ejemplo, botellas para bebidas), filamentos, películas u otras aplicaciones. En esta etapa, los gránulos se alimentan normalmente en una máquina de moldeo por inyección apropiada para hacer preformas que se moldean por soplado y estirado para formar botellas.

Como se puede observar, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir en cualquier punto en la fase de fusión o a partir de entonces, tal como en la zona de esterificación, en la zona de prepolimerización, en la zona de acabado, o en la zona de granulado, o en cualquier punto entre cada una de estas zonas, tal como en medidores, tuberías y mezcladores. Las partículas de carburo de titanio también se pueden añadir a los gránulos en una zona de paso a estado sólido dentro de la zona de paso a estado sólido o cuando los gránulos salen del reactor de paso a estado sólido. Asimismo, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir a los gránulos en combinación con otras corrientes de alimentación de la máquina de moldeo por inyección, o se pueden alimentar por separado a la máquina de moldeo por inyección.

Si las partículas de carburo de titanio se añaden en la fase de fusión, es deseable utilizar las partículas que tienen un tamaño de partícula  $d_{50}$  suficientemente pequeño para pasar a través de los filtros en la fase de fusión, y en particular en la zona de granulado. De esta forma las partículas no atascarán los filtros como se observaría con un incremento en la presión de la bomba de engranajes necesaria para conducir la masa fundida a través de los filtros. Sin embargo, si se desea, las partículas de carburo de titanio se pueden añadir después del filtro de la zona de granulado y antes de la extrusora o en ella.

Además de añadir partículas de carburo de titanio al polímero virgen, ya sea para hacer un concentrado o añadido en estado puro a la fase de fusión después de los reactores de prepolimerización o en una zona de moldeo por inyección, las partículas de carburo de titanio también se pueden añadir a un polímero reciclado después de ser usado por un consumidor (PCR, por su sigla en inglés). El PCR que contiene partículas de carburo de titanio se añade a polímeros a granel vírgenes mediante mezcla sólido/sólido o alimentando ambos sólidos en una extrusora. Como alternativa, los polímeros PCR que contienen partículas de carburo de titanio se añaden de forma ventajosa a la fase de fusión para hacer polímeros vírgenes entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado. La V.It. de la fase de fusión virgen después de la zona de prepolimerización es suficientemente alta en ese punto para permitir que el PCR se mezcle con fusión con la masa fundida virgen. Como alternativa, el PCR se puede añadir al finalizador. En cualquier caso, el PCR añadido a la fase de fusión virgen puede contener las partículas de carburo de titanio. Las partículas de carburo de titanio se pueden combinar con PCR mediante cualquiera de los procedimientos indicados más arriba, o alimentarse por separado o mezclarse con fusión en una vasija calentada, seguido por adición de la masa fundida de PCR que contiene las partículas de carburo de titanio a la fase de fusión virgen en estos puntos de adición.

- Se pueden añadir otros componentes a las composiciones de la presente invención para mejorar las propiedades de rendimiento de los polímeros de poliéster. Por ejemplo, se pueden incluir ayudas para la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desmoldantes, compuestos, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de catalizadores, colorantes, agentes nucleantes, compuestos para disminuir el acetaldehído, otras ayudas para mejorar la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas como talco, y materiales de relleno y similares. El polímero también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación, como comonomeros trifuncionales y tetrafuncionales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido pirromelítico, pentaeritritol, y otros dioles o poliácidos formadores de poliéster conocidos generalmente en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren una explicación extensa. Cualquiera de estos compuestos puede utilizarse en la presente composición. Es preferible que la composición de la presente invención comprenda esencialmente una mezcla de polímero termoplástico y partículas de carburo de titanio, con solo una cantidad modificadora de otros ingredientes presentes.
- Entre los ejemplos de otros aditivos que mejoran la velocidad de recalentamiento que pueden utilizarse en combinación con partículas de carburo de titanio se encuentran negro de carbón, antimonio, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro y similares, así como colorantes absorbentes de rayos infrarrojos cercanos, incluyendo, sin carácter restrictivo, los descritos en la patente de Estados Unidos N.º 6.197.851.
- Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente y de forma adicional contener uno o más compuestos absorbentes de rayos UV. Un ejemplo incluye compuestos absorbentes de rayos UV que están unidos de forma covalente a la molécula de poliéster ya sea como un comonomero, un grupo lateral o un grupo terminal. Los compuestos absorbentes de rayos UV apropiados son térmicamente estables a temperaturas de procesamiento de poliéster, absorben en el intervalo que oscila entre 320 nm y 380 nm, y no se pueden extraer del polímero. Los compuestos absorbentes de rayos UV preferiblemente proporcionan menos de 20%, más preferiblemente menos de 10%, de transmisión de luz UV con una longitud de onda de 370 nm a través de una pared de botella que tiene un grosor de 305 µm. Los compuestos absorbentes de rayos UV químicamente reactivos apropiados pueden incluir, por ejemplo, compuestos de metino sustituidos.
- Los compuestos apropiados, sus procedimientos de fabricación e incorporación a los poliésteres se describen con mayor detalle en la patente de Estados Unidos N.º 4.617.374. El o los compuestos absorbentes de rayos UV pueden estar presentes en cantidades entre 1 ppm y 5.000 ppm en peso, preferiblemente entre 2 ppm y 1.500 ppm, y más preferiblemente entre 10 ppm y 500 ppm en peso. También se pueden utilizar dímeros de los compuestos absorbentes de rayos UV. Se pueden utilizar mezclas de dos o más compuestos absorbentes de rayos UV.
- Asimismo, puesto que los compuestos absorbentes de rayos UV se hacen reaccionar con, o se copolimerizan en, el esqueleto del polímero, los polímeros resultantes muestran procesabilidad mejorada incluyendo pérdida reducida del compuesto absorbente de rayos UV debido al depósito de aditivos indeseados en la superficie y/o volatilización y similares.
- Las composiciones de poliéster de la presente invención son adecuadas para dar forma a una variedad de artículos formados, incluyendo películas, láminas, tubos, preformas, artículos moldeados, recipientes y similares. Los procesos apropiados para formar los artículos son conocidos e incluyen extrusión, moldeo por soplado y extrusión, moldeo en fundido, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estirado, formación en caliente y similares.
- Los poliésteres de esta invención también pueden contener, opcionalmente, estabilizadores de color, tales como ciertos compuestos de cobalto. Estos compuestos de cobalto se pueden añadir como acetatos de cobalto o alcoholatos de cobalto (sales de cobalto o alcoholes superiores). Se pueden añadir como disoluciones en etilenglicol. Las resinas de poliéster que contienen grandes cantidades de aditivos de cobalto se pueden preparar como una mezcla madre para adición a la extrusora. La adición de los aditivos de cobalto como tintas de color es un proceso utilizado para minimizar o eliminar el color amarillo, b\*, de la resina. También se pueden utilizar como estabilizadores de color otros compuestos de cobalto tales como aluminato de cobalto, benzoato de cobalto, cloruro de cobalto y similares. También es posible añadir determinados inhibidores de dietilenglicol (DEG) para reducir o evitar la formación de DEG en el producto de resina final. Preferiblemente, un tipo específico de inhibidor de DEG comprendería una composición que contenga acetato de sodio para reducir la formación de DEG durante la esterificación y policondensación del diol aplicable con el ácido dicarboxílico o ácido carboxílico sustituido con grupos hidroxialquilo o hidroxialcoxi. También es posible añadir inhibidores de fisura por tensión para mejorar la resistencia a la fisura por tensión de botellas, o laminación, producidos a partir de esta resina.
- En cuanto al tipo de poliéster, se puede usar cualquier poliéster, copoliéster, etc. de tono neutro y alta transparencia en forma de resina, polvo, lámina, etc. para el cual se desee mejorar el tiempo de recalentamiento o el tiempo de

precalentamiento de la resina. Por lo tanto, se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención los poliésteres hechos a partir de o bien la ruta del tereftalato de dimetilo o el ácido tereftálico o varios homólogos de los mismos también conocidos para los expertos en la técnica junto con catalizadores convencionales en cantidades convencionales y utilizando procesos convencionales. Asimismo, el tipo de poliéster se puede hacer de acuerdo con polimerización por fusión, polimerización de estado sólido, y similares. Asimismo, la presente invención se puede utilizar para hacer revestimientos en polvo de baja opacidad y alta transparencia. Un ejemplo de un tipo preferido de resina de poliéster de alta transparencia se describe a continuación donde la resina de poliéster se produce utilizando cantidades específicas de catalizadores de antimonio, bajas cantidades de fósforo y un agente que tiende al azul que puede ser un compuesto de cobalto.

Como se indicó más arriba, el poliéster se produce de forma convencional a partir de la reacción de un ácido dicarboxílico que tiene entre 2 y 40 átomos de carbono con alcoholes polihídricos tales como glicoles o dioles que contienen entre 2 y 20 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos pueden estar constituidos por un grupo alquilo que tiene entre 2 y 20 átomos de carbono, o un grupo arilo, o un grupo arilo con un sustituyente alquílico que contiene entre 8 y 16 átomos de carbono. También se puede utilizar un alquildióéster con 4 a 20 átomos de carbono o un arildióéster con un sustituyente alquílico que tiene de 10 a 20 átomos de carbono. Convenientemente, los dioles pueden contener entre 2 y 8 átomos de carbono y preferiblemente se usa etilenglicol. Asimismo, se pueden utilizar éteres de glicol con 4 a 12 átomos de carbono. Por regla general, la mayor parte de los poliésteres comúnmente producidos se hacen ya sea de tereftalato de dimetilo o ácido tereftálico con etilenglicol. Cuando se hacen los revestimientos de resina en polvo, se suele utilizar neopentilglicol en cantidades considerables.

Entre las áreas específicas de uso del poliéster se incluyen situaciones en donde existen preformas que luego se calientan para formar un producto final, por ejemplo, en el uso de preformas que son moldeadas por soplado para formar una botella, por ejemplo, una botella para bebidas, y similares. Otro uso es en bandejas preformadas, tazas preformadas y similares, que se calientan y se estiran para formar el producto final. Incluso otro uso se relaciona con hilo de poliéster que se fuerza a través de múltiples toberas para hilar que tienen a su alrededor un anillo que bloquea los rayos infrarrojos. De forma adicional, la presente invención es aplicable a revestimientos en polvo de alta transparencia y baja opacidad donde se prefiere una película transparente o similar.

## EJEMPLOS

Las partículas de carburo de titanio (TiC) utilizadas en los ejemplos se adquirieron en Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. La muestra tenía una  $d_{50}$  de 65 nm y un área superficial específica de 15-25 m<sup>2</sup>/g. Las partículas tenían una morfología esférica y polihédrica. Las partículas tenían una densidad aparente de 0,54 g/cm<sup>3</sup> y una densidad real de 4,93 g/cm<sup>3</sup>.

El polímero utilizado en los ejemplos era un polímero PET Voridian™ CM01 de calidad comercial, que es un copolímero de PET que no contiene ningún aditivo de recalentamiento. Las partículas de recalentamiento de carburo de titanio se añadieron en CM01 durante mezclado intensivo con fusión. En primer lugar, se hizo un concentrado que contenía 500 ppm de partículas de recalentamiento de carburo de titanio con una extrusora de un tornillo de una pulgada con una cabeza mezcladora tipo «Saxton» y piña. La extrusora también tenía capacidad de granulado. A continuación, el concentrado se cristalizó utilizando un cristizador de tambor a 170°C durante una hora. Posteriormente el concentrado cristalizado se diluyó en un polímero virgen CM01 teniendo la concentración final del carburo de titanio en CM01 entre 3 ppm y 16 ppm. Durante el proceso de mezclado intensivo, el polímero virgen CM01 se utilizó para purgar el tambor de la extrusora varias veces con el fin de asegurarse de que no ocurriera contaminación cruzada entre las distintas cargas. Finalmente, el polímero CM01 con diferentes niveles de partículas de recalentamiento de carburo de titanio se moldeó por inyección dentro de preformas de botellas de veinte onzas utilizando una máquina de moldeo por inyección BOY (22D) que funcionaba en condiciones de moldeo normales.

En los ejemplos, el recalentamiento de una composición de poliéster determinada se midió con temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas de botellas de veinte onzas. Para determinar la temperatura RIT de cada composición, todas las preformas se hicieron pasar por una zona de hornos de una unidad de moldeo por soplado Sidel SBO2/3 de manera constante. La configuración de la lámpara para la máquina de moldeo por soplado Sidel se muestra en la Tabla 1. El tiempo de recalentamiento fue de 38 segundos, y la salida de potencia hacia los calentadores infrarrojos de cuarzo se configuró a 64%. Se hizo pasar una serie de cinco preformas delante de los calentadores infrarrojos de cuarzo y se midió la temperatura de la superficie de la preforma. Como se mencionó anteriormente, en los ejemplos, la velocidad de recalentamiento de una composición determinada se midió mediante temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas. Se calculó la temperatura de mejora de recalentamiento de preformas comparando la diferencia de temperatura de superficie de preformas de las muestras objetivo con la del polímero virgen CM01. Cuanto mayor es el valor RIT, mayor es la temperatura de recalentamiento

de la composición.

5 La concentración de carburo de titanio en CM01 se determinó con espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por su sigla en inglés) con un equipo Perkin-Elmer Optima 2000. Se realizaron mediciones de color con un equipo HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que utiliza geometría óptica esférica con iluminación difusa y ángulo de visión de 8°. La escala de color utilizada fue la escala CIE LAB con iluminante D65 y observador a 10° especificados. Las preformas que tienen un diámetro exterior medio de 0,846 pulgadas y un grosor de pared de 0,154 pulgadas se midieron en el modo de transmisión normal con el método ASTM D1746 «Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheet» (Método estándar de prueba para la transparencia de hojas de plástico). Las preformas se colocaron en el lugar correspondiente en el instrumento utilizando un soporte para preformas, disponible en HunterLab, se hizo un promedio de las mediciones que se realizaron por triplicado, y la muestra se rotó 90° alrededor de su eje central entre cada medición.

15 El color en la transmisión con cualquier grosor se puede recalculer según lo siguiente:

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

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

20 donde:

- $T_h$ = transmisión en grosor objetivo
- $T_o$ = transmisión sin absorción
- $\beta$  = Coeficiente de absorción
- $T_d$ = transmisión medida por muestra
- h = grosor objetivo

25 d = grosor de muestra

30 La figura 1 y la tabla 2 muestran la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio (TiC) y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT), donde se puede observar que se alcanzó una temperatura RIT de 9,2°C utilizando 16ppm de carburo de titanio.

La figura 1 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de una preforma de botella de veinte onzas.

35 **TABLA 2.** Impacto de carburo de titanio en la temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de preformas de botellas de veinte onzas y en el color.

N.º de muestra	Sistema	TiC d <sub>50</sub> (um)	Concentración de TiC medida (ppm)	RIT de preforma (°C)	L*	a*	b*
1	CM01	NA	0	0,0	83,3	-0,5	2,5
2	CM01+TiC	0,065	3	2,9	79,5	-0,4	2,4
3	CM01+TiC	0,065	5	5,7	76,2	-0,3	2,5
4	CM01+TiC	0,065	16	9,2	72,2	-0,2	2,5

40 Las figuras 2-4 muestran que el uso de partículas de carburo de titanio produjo valores de preforma L\*, a\* y b\* satisfactorios.

La figura 2 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y el valor L\* de una preforma de botella de veinte onzas.

La figura 3 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y el valor  $a^*$  de una preforma de botella de veinte onzas.

5 La figura 4 representa la correlación entre la concentración de partículas de carburo de titanio y el valor  $b^*$  de una preforma de botella de veinte onzas.

El impacto del carburo de titanio en la V.It. de la preforma se muestra en la tabla 3, donde se puede observar que no se produjeron cambios de V.It. significativos con la adición del carburo de titanio.

10 **TABLA 3.** Impacto de partículas de carburo de titanio en V.It. de preforma de botella de veinte onzas.

N.º de muestra	Sistema	Concentración de TiC medida (ppm)	V.It. de preforma
5	CM01	0	0,78
6	TiC (50-80nm)	3	0,77
7	TiC (50-80nm)	5	0,77
8	TiC (50-80nm)	16	0,75

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliéster que tiene una capacidad de recalentamiento mejorada, que comprende:  
un polímero de poliéster; y  
5 partículas de carburo de titanio, con un tamaño de partícula mediano de 0,005  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , dispersas en el polímero de poliéster en una cantidad de 0,5 ppm a 1.000 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.
2. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio tienen un  
10 tamaño de partícula mediano que oscila entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .
3. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio tienen un  
tamaño de partícula mediano que oscila entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ .
- 15 4. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio están presentes en una cantidad que oscila entre 1 ppm y 500 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.
- 20 5. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio están presentes en una cantidad que oscila entre 5 ppm y 50 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.
6. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster comprende  
25 tereftalato de polietileno.
7. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde la composición de poliéster está en forma de  
una preforma de botella para bebidas.
8. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde la composición de poliéster está en forma de  
30 una botella para bebidas.
9. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde la composición de poliéster está en forma de  
artículo moldeado.
- 35 10. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster comprende una fase continua, y donde las partículas de carburo de titanio se dispersan dentro de la fase continua.
11. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio tienen un  
40 tamaño de partícula mediano que oscila entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  y proporcionan a la composición de poliéster una temperatura de mejora de recalentamiento (RIT) de al menos 5°C a la vez que mantienen un valor L\* de preforma de 70 o superior.
12. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio  
45 comprenden partículas revestidas con carburo de titanio.
13. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio  
comprenden esferas huecas que comprenden carburo de titanio.
14. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio  
50 comprenden un carburo de titanio que tiene una fórmula química de  $\text{TiC}_{0,47}$  a  $\text{TiC}_{1,0}$ .
15. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio  
comprenden carburo de titanio en una cantidad de al menos 90% en peso, respecto del peso total de las partículas  
de carburo de titanio.
- 55 16. La composición de poliéster de la reivindicación 15, donde las partículas de carburo de titanio además comprenden nitruro de titanio.
17. La composición de poliéster de la reivindicación 15, donde las partículas de carburo de titanio además  
60 comprenden titanio elemental.

18. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio tienen una distribución de tamaños de partícula en la cual el intervalo (S) oscila entre 0 y 10.
- 5 19. La composición de poliéster de la reivindicación 1, donde las partículas de carburo de titanio tienen una distribución de tamaños de partícula en la cual el intervalo (S) oscila entre 0,01 y 2.
20. La composición de poliéster de la reivindicación 1, que comprende:  
 un polímero de poliéster en el cual los residuos de poli(tereftalato de etileno) comprenden al menos 90% en  
 10 peso del polímero de poliéster; y  
 las partículas de carburo de titanio, que tienen un tamaño de partícula mediano de 0,01  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ ,  
 dispersas de manera aleatoria en el polímero de poliéster en una cantidad que varía entre 1 y 50 ppm,  
 donde la composición de poliéster tiene una temperatura de mejora de recalentamiento de 5°C o superior y  
 un valor L\* de preforma de 70 o superior.
- 15 21. Un proceso para producir una composición de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1,  
 comprendiendo dicho proceso:  
 una etapa de esterificación que comprende la transesterificación de un diéster de ácido dicarboxílico con un  
 diol, o la esterificación directa de un ácido dicarboxílico con un diol, para obtener uno o más de un  
 20 monómero de poliéster o un oligómero de poliéster;  
 una etapa de policondensación que comprende hacer reaccionar el uno o más de un monómero de  
 poliéster u oligómero de poliéster en una reacción de policondensación en presencia de un catalizador de  
 policondensación para producir un polímero de poliéster con una V.lt. que oscila entre 0,50 dL/g y 1,1 dL/g;  
 una etapa de particulación donde el polímero de poliéster fundido se solidifica para formar partículas;  
 25 una etapa opcional de paso a estado sólido en la cual el polímero sólido se polimeriza a una V.lt. que oscila  
 entre 0,70 dL/g y 1,2 dL/g; y  
 una etapa de adición de partículas que comprende añadir y dispersar partículas de carburo de titanio para  
 proporcionar una cantidad de 1 ppm a 500 ppm en peso del polímero, donde la etapa de adición de  
 partículas ocurre antes, durante o después de cualquiera de las etapas precedentes.
- 30 22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el proceso además comprende una etapa de  
 formación, a continuación de la etapa de paso a estado sólido, comprendiendo la etapa de formación fundir y extruir  
 el polímero sólido resultante para obtener un artículo formado que contenga las partículas de carburo de titanio  
 dispersas en él.
- 35 23. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22, donde la etapa de adición de partículas ocurre durante  
 o después de la etapa de paso a estado sólido y antes de la etapa de formación.
- 40 24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la etapa de adición de partículas comprende  
 añadir las partículas de carburo de titanio como un concentrado termoplástico antes de o durante la etapa de  
 formación, comprendiendo el concentrado termoplástico las partículas de carburo de titanio en una cantidad de 100  
 ppm a 5.000 ppm, respecto del peso del concentrado termoplástico.
- 45 25. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde las partículas de carburo de titanio tienen un  
 tamaño de partícula mediano que oscila entre 0,005  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .
26. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la etapa de adición de partículas se lleva a cabo  
 antes de o durante la etapa de policondensación.
- 50 27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la etapa de adición de partículas se lleva a cabo  
 antes de o durante la etapa de particulación.
28. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la etapa de adición de partículas se lleva a cabo  
 antes de o durante la etapa de paso a estado sólido.
- 55 29. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22, donde la etapa de adición de partículas se lleva a cabo  
 antes de o durante la etapa de formación.
- 60 30. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el ácido dicarboxílico comprende ácido  
 tereftálico.

31. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el diéster de ácido dicarboxílico comprende tereftalato de dimetilo.
- 5 32. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el diol comprende etilenglicol.
33. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el ácido dicarboxílico comprende ácido naftalendicarboxílico.
- 10 34. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el ácido dicarboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático.
35. El proceso de acuerdo con la reivindicación 24, donde el concentrado termoplástico comprende:  
15 partículas de carburo de titanio, en una cantidad que oscila entre 0,15% en peso hasta 35% en peso sobre la base del peso del concentrado termoplástico; y  
un polímero termoplástico, en una cantidad de al menos 65% en peso, sobre la base del peso del concentrado termoplástico.
- 20 36. El proceso de acuerdo con la reivindicación 35, donde el polímero termoplástico comprende uno o más de los siguientes: un poliéster, una poliolefina o un policarbonato.

Fig. 1

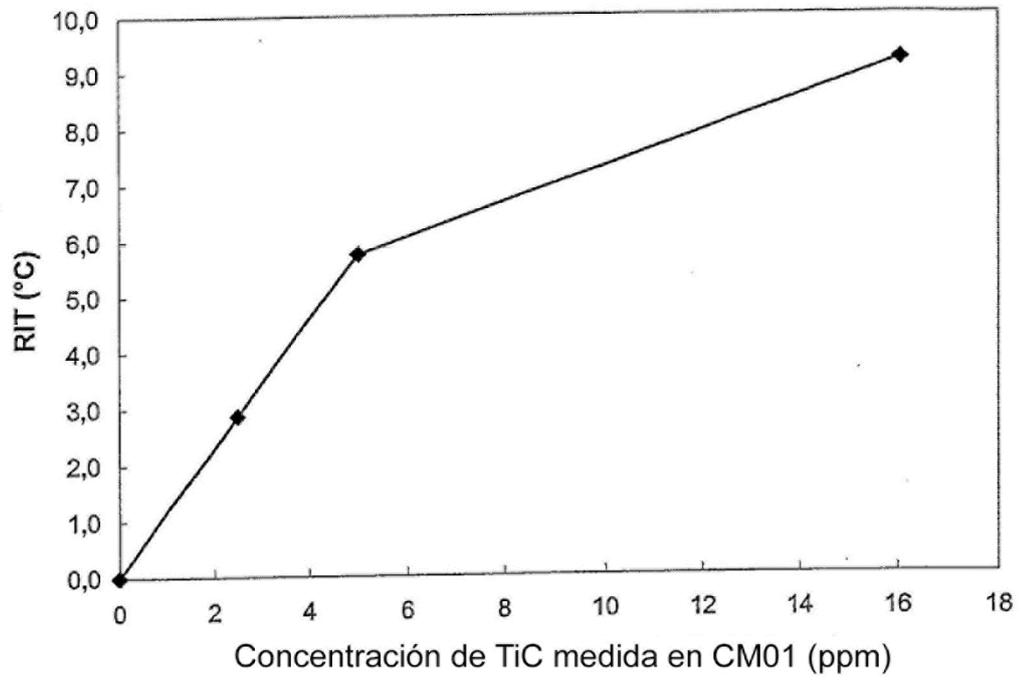


Fig. 2

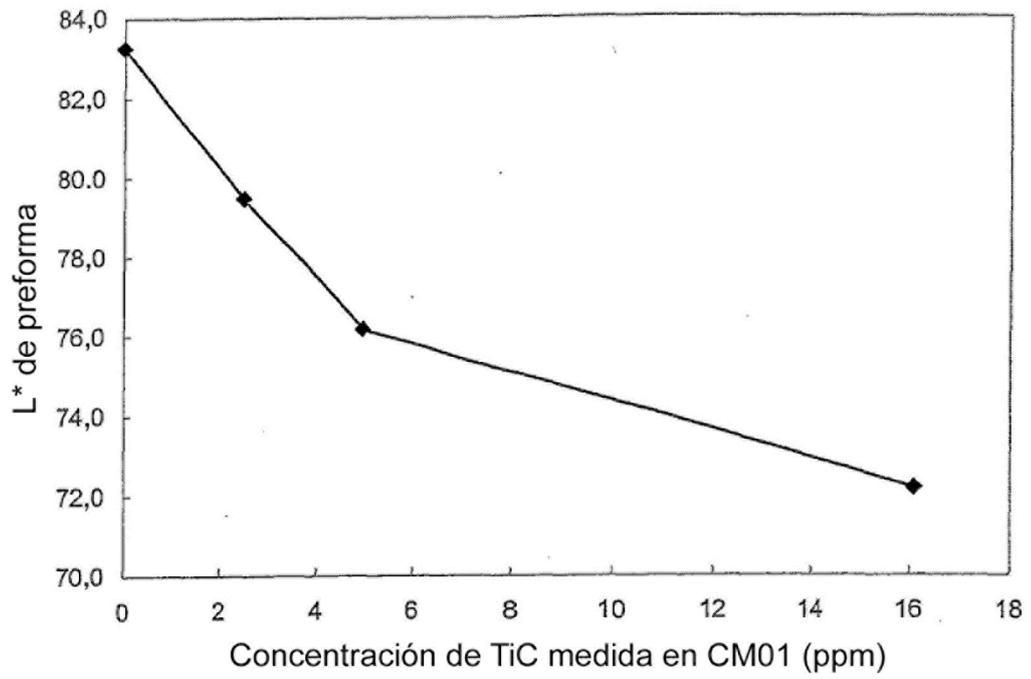


Fig. 3

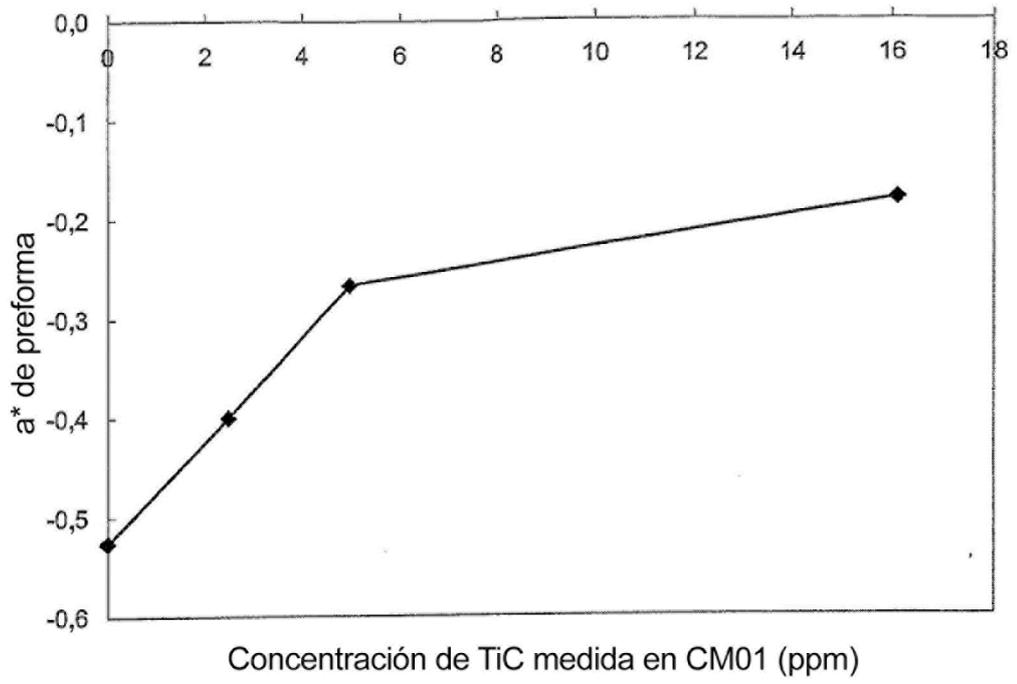


Fig. 4

