

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 359**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2008 PCT/US2008/000560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2008 WO08097417**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2008 E 08705609 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2118166**

54 Título: **Polímeros de poliéster con bajas tasas de generación de acetaldehído y alta concentración de extremos vinilo**

30 Prioridad:

02.02.2007 US 701794

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

29.06.2018

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:

JERNIGAN, MARY, THERESE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 674 359 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros de poliéster con bajas tasas de generación de acetaldehído y alta concentración de extremos vinilo

5 **1. Campo de la invención:**

La presente invención se refiere a un polímero de poliéster, un proceso de producción de un polímero de poliéster, una partícula de polímero de poliéster sólida y un producto moldeado del mismo. Más concretamente, la presente invención se refiere a un polímero de poliéster que comprende unidades de arilato de alquileno, teniendo dicho
10 polímero una V.lt. de al menos 0,72 dl/g, una concentración de grupos terminales vinilo («VEG») de al menos 0,8 microequivalentes por gramo, una tasa de generación de acetaldehído de menos de 20 ppm, y un proceso de producción de tal polímero de poliéster, una partícula sólida de tal polímero de poliéster y un producto moldeado fabricado a partir de tal polímero de poliéster.

15 **2. Antecedentes de la invención**

Los polímeros de poliéster, y especialmente el tereftalato de polietileno, se usan ampliamente para diversas aplicaciones, tales como láminas, tableros, botellas moldeadas por extrusión-soplado, láminas extruidas, envases y botellas de bebidas. Las características físicas que hacen que los polímeros de poliéster y las partículas de
20 polímeros de poliéster tales como el tereftalato de polietileno (PET) sean deseables para aplicaciones de envasado y embalaje incluyen la resistencia al impacto, moldeabilidad, claridad, transparencia y su escaso color. Sin embargo, dependiendo de la aplicación específica, hay otras características y propiedades que son deseables, especialmente para artículos moldeados por estiramiento-soplado tales como botellas de CSD y agua.

Por ejemplo, una característica normalmente deseable de los fundidos de polímero de poliéster y las partículas sólidas (p. ej. gránulos) derivadas del mismo es un peso molecular relativamente alto, generalmente expresado como viscosidad inherente «V.lh.» o viscosidad intrínseca «V.lt.». Para conseguir valores altos de V.lt., una técnica conocida es emplear polimerización de sólidos (es decir, «tratamiento en estado sólido»). En general, el tratamiento en estado sólido es un proceso mediante el que se aumenta el peso molecular promedio de los sólidos de polímero
30 de poliéster. Un cierto grado mínimo de cristalización es un prerrequisito para el tratamiento en estado sólido, porque de lo contrario, las partículas sólidas se pegarían entre sí a las temperaturas de polimerización en estado sólido. Durante la polimerización en estado sólido, la cristalización continúa, tanto en términos de aumento del porcentaje de cristalinidad como de aumento de la perfección de los cristales, lo que se manifiesta como un aumento del punto de fusión. Por ejemplo, los gránulos de PET parcialmente cristalizados se pueden someter a temperaturas cercanas,
35 pero inferiores, a la temperatura de fusión cristalina durante hasta 12 horas en un lecho fluidizado permitiendo que los gránulos de PET aumenten su V.lt. mientras la cristalinidad del PET aumenta también. Se puede usar un flujo de gas inerte o vacío para eliminar los compuestos que son volátiles a las temperaturas de polimerización en estado sólido, incluyendo el acetaldehído presente en las partículas de poliéster sólidas. Aunque es deseable eliminar el tratamiento en estado sólido, la ausencia de polimerización en estado sólido hace que la eliminación de acetaldehído
40 resulte problemática. La situación se complica aún más por la presencia de precursores de acetaldehído que posteriormente pueden generar acetaldehído cuando se funden las partículas de poliéster (p. ej., durante el moldeo por inyección de preformas de botella de PET). Durante el tratamiento en estado sólido, hay alguna reacción de los precursores de AA, tal como VEG con grupos terminales hidroxietilo (HEG) o agua, para liberar AA, que puede ser parcialmente arrastrado por el gas inerte o el vacío. Sin el tratamiento en estado sólido, los precursores de
45 acetaldehído pueden permanecer en la concentración presente tras la policondensación en fase fundida. Además, cuando se prevé el tratamiento en estado sólido, los precursores de AA con frecuencia están presentes en cantidades inferiores debido al tiempo de residencia más corto en la fase fundida.

Otra característica normalmente deseable es una baja concentración de acetaldehído («AA» por sus siglas en inglés). El acetaldehído tiene un sabor perceptible y puede ser muy poco deseable en aplicaciones para envases de
50 bebidas. Dos categorías de AA se conocen como problemáticas. La primera es el AA residual o libre contenido en los gránulos de poliéster o las partículas de poliéster usadas como materia prima en el moldeo por inyección o el moldeo por extrusión-soplado. Un segundo tipo de AA es el AA de preforma o el AA generado cuando los gránulos de PET se procesan por fusión para fabricar preformas de botella. Los precursores de AA de las partículas de
55 poliéster sólidas, compuestos químicos o grupos funcionales químicos que pueden reaccionar tras la fusión del poliéster, pueden producir niveles no aceptables de AA en las preformas. Además, se forman nuevos precursores de AA cuando el polímero de poliéster se mantiene en estado fundido, como en el caso de un proceso de moldeo por inyección para fabricar preformas de botella. Cuando las preformas se soplan para formar botellas, niveles inaceptablemente altos de AA son aquellos que afectan negativamente al sabor de la bebida contenida en estas
60 botellas. Las bebidas relativamente insípidas tales como el agua se ven particularmente afectadas negativamente

por el sabor del AA. Muchas de las aplicaciones para botellas de agua requieren niveles inferiores de AA de preforma que las aplicaciones para botellas de bebidas no alcohólicas carbonatadas («CSD» por sus siglas en inglés). A los convertidores que toman partículas de poliéster y fabrican preformas de botella les gustaría tener una resina que se pudiera usar para fabricar preformas para aplicaciones tanto para agua como para CSD. Esto simplificaría el proceso de manipulación de materiales en el transformador permitiendo un solo silo de alimentación o un solo tipo de silo de alimentación, una sola área de almacenamiento de producto o un solo tipo de área de almacenamiento de producto, etc. La mayoría de las resinas vendidas en los mercados de botellas de agua tienen una V. It. inferior a la de las resinas vendidas en los mercados de CSD. Una resina de doble uso tendría que tener una V.It. lo suficientemente alta para aplicaciones para CSD y una tasa de generación de AA lo suficientemente baja para aplicaciones para botellas de agua.

Hay varios procedimientos de abordar el problema de altos niveles residuales de AA en las partículas de poliéster sólidas y/o altas tasas de generación de AA tras la fusión. Por ejemplo, la solicitud pendiente de tramitación 11/229.367, depositada el 16 de septiembre de 2005, desvela un proceso de producción de polímero de poliéster, más específicamente un proceso de producción de polímeros de PET, donde la adición de diversos tipos de sales de amina de ácidos que contienen fósforo a poliéster fundido catalizado por titanio con una V.It. relativamente alta puede producir polímeros de poliéster con bajo AA residual y tasas de generación de AA bajas. De forma alternativa, o además de otros procedimientos, los transformadores pueden añadir eliminadores de AA a las resinas para CSD con el fin conseguir un AA de preforma aceptable para el mercado del agua. Los eliminadores de AA añaden un coste significativo al envase y con frecuencia afectan negativamente al color del envase haciéndolo más amarillo o más oscuro que un envase análogo sin eliminador de AA añadido. Cuando se usan ciertos eliminadores de AA, el nivel de manchas negras presentes en las partículas de poliéster sólido y/o en la pieza moldeada también puede aumentar, lo que deriva en un aumento no deseable del número de manchas negras en los productos moldeados posteriores.

Otro ejemplo de una característica normalmente deseable de los fundidos de polímero de poliéster y cualquier partícula de poliéster posterior producida por solidificación del fundido es el de una baja concentración de extremos vinilo. Los extremos vinilo, como se representan por la fórmula: $-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, son conocidos precursores de AA. Un mecanismo comúnmente aceptado por el que se genera AA en el poliéster fundido es la escisión de cadena interna de una cadena de polímero de poliéster para formar un grupo terminal vinilo y un grupo terminal ácido carboxílico. El VEG puede reaccionar con un HEG para formar AA residual o libre y un nuevo enlace éster interno. De este modo, hay una impresión generalizada de que, por lo tanto, una concentración de extremos vinilo alta no es deseable debido a la capacidad del extremo vinilo de reaccionar para formar AA durante el posterior procesamiento en fundido del polímero de poliéster.

Además, el documento US5852164 indica que la concentración de terminales o grupos terminales olefina, que es la suma de los extremos vinilo, los extremos vinilideno y los extremos metilciclohexeno, es preferible que sea inferior a 25 eq/t con el fin de mejorar la estabilidad térmica del fundido de los polímeros de poliéster muy modificados, que contienen en casi todos los ejemplos aproximadamente un 33 por ciento molar de 1,4-ciclohexanodimetanol, basado en un contenido de diol total del 100 por ciento molar. En general, no es deseable, especialmente en los procesos de moldeo, que la viscosidad intrínseca del polímero se reduzca significativamente tras la fusión, ya que las propiedades del artículo o pieza resultante se verán afectadas negativamente. Además, se sabe que los extremos vinilo también pueden polimerizar en condiciones a ésteres de polivinilo que pueden eliminar para formar poli(enos) que pueden ser responsables de la coloración amarilla del PET.

Como los extremos vinilo son conocidos precursores de AA, hay una tendencia general a realizar los procesos de polimerización de poliéster en fase fundida a temperaturas y tasas de producción que inhiben la posterior generación de AA en aplicaciones de procesamiento en fundido aguas abajo. Esto es especialmente cierto cuando una V.It. de precursor se consigue en la fase fundida, seguida de polimerización en estado sólido para obtener una V.It. de producto que es aceptable para una aplicación dada.

Lo que no se aprecia generalmente es que lo que es importante para la generación de AA tras la fusión no es el hecho de que la concentración de VEG sea relativamente alta sino por qué o cómo aumentó la concentración de VEG. Si el nivel de VEG es relativamente alto debido a un aumento de la temperatura del terminador, siendo todas las demás cosas iguales, entonces el nivel de AA generado tras la fusión de un poliéster aumentará. Si el nivel de VEG es relativamente alto debido a una reducción de la velocidad de la reacción de conversión de VEG a AA, siendo todas las demás cosas iguales, entonces menos VEG se convertirán en AA, con el resultado de que el nivel de VEG aumentará y el nivel de AA generado tras la fusión del poliéster se reducirá.

Es más fácil influir en la velocidad de reacción de VEG a AA, que se produce durante el procesamiento en fundido,

cuando el poliéster se fabrica exclusivamente en la fase fundida. Esto se debe a que los esfuerzos por ralentizar la velocidad de la reacción de VEG a AA tras la fabricación en fase fundida de precursor de poliéster normalmente también tienen un impacto negativo sobre la tasa de policondensación durante el tratamiento en estado sólido. Por otra parte, es posible usar un proceso convencional, incluyendo tratamiento en estado sólido, e influir en la velocidad de la reacción de VEG a AA al inicio del proceso de moldeo por inyección o en una etapa de extrusión previa, tal como la composición. Esta estrategia normalmente sería más costosa y/o problemática que la acción tomada al final de una línea en fase fundida usada para conseguir una V.It. final o del producto.

Un polímero de poliéster con las propiedades de una concentración de extremos vinilo relativamente alta desde temperaturas más altas y tasas de generación de AA bajas es atractivo desde una perspectiva económica. Por ejemplo, sería deseable realizar un proceso de producción de PET a temperaturas más altas y tasas de producción más altas, permitiendo de ese modo que las concentraciones de extremos vinilo altas aumenten a concentraciones más altas que otros polímeros de PET conocidos a la vez que se mantengan tasas de generación de AA comparables en aplicaciones de procesamiento posteriores, tales como el moldeo por soplado de botellas. Los esfuerzos por ralentizar la velocidad de reacción de VEG a AA, lo que aumenta el nivel de VEG, permitirán usar temperaturas más altas en la fabricación en fase fundida, lo que también aumenta el nivel de VEG, y aun así obtener niveles más bajos de AA generado durante el moldeo que el caso análogo a temperatura más alta, pero sin los esfuerzos por ralentizar la velocidad de reacción de VEG a AA. La ralentización de la velocidad de reacción de VEG a AA cuando la temperatura de fabricación es más caliente puede derivar en más AA generado o más AA de preforma que en un caso análogo con una temperatura de terminador más fría. Se debe tener en cuenta que, para obtener valores de AA de preforma bajos, puede ser necesario usar temperaturas de fabricación de bajas a moderadas y concentraciones de catalizador de bajas a moderadas junto con una ralentización de la velocidad de reacción de VEG a AA.

Por consiguiente, hay necesidad de un polímero de poliéster con una V.It. alta producido totalmente en la fase fundida que evite la costosa etapa del tratamiento en estado sólido. Además, el polímero de poliéster se podría tratar cerca del final del proceso de fabricación totalmente en fase fundida para que la velocidad de reacción de VEG a AA se reduzca; por lo tanto, el nivel de VEG en las partículas de polímero de poliéster sólidas aumenta mientras que el nivel de AA generado durante el procesamiento en fundido o el AA de preforma se reduce, con respecto al caso sin tratamiento. En una forma de realización, el polímero de poliéster podría producirse a temperaturas más altas y rendimientos más altos, derivando de ese modo en concentraciones de extremos vinilo relativamente altas, y a continuación tratar cerca del final del proceso de fabricación totalmente en fase fundida para que la velocidad de la reacción de VEG a AA se reduzca, derivando de ese modo en concentraciones de extremos vinilo relativamente altas, y aun así generar cantidades de AA bajas tras refusión en ausencia de eliminadores de AA, con respecto al caso sin tratamiento. En otra forma de realización, la necesidad es especialmente grande en cuanto a resinas para aplicaciones para botellas de agua, que normalmente demandan bajos niveles de AA en las preformas y botellas, y en estos casos, las temperaturas de fabricación serían de bajas a moderadas, junto con el tratamiento para reducir la velocidad de VEG a AA. Sería incluso más deseable si se pudiera utilizar el mismo poliéster como materia prima para aplicaciones para botellas tanto de bebidas no alcohólicas carbonatadas como de agua.

3. Resumen de la invención

En un aspecto de la invención, se proporciona un proceso de fabricación de un poliéster como se define en la reivindicación 1.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición de polímero de poliéster como se define en la reivindicación 10.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una preforma de botella como se define en la reivindicación 16.

4. Descripción detallada de la invención

La presente invención puede entenderse más fácilmente consultando la descripción detallada de la invención siguiente.

También se debe tener en cuenta que, como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la mención a procesamiento o fabricación de un «polímero», una «preforma», un «artículo», un «envase» o una «botella» están destinadas a incluir el procesamiento o fabricación de una pluralidad de polímeros, preformas, artículos, envases o botellas.

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

Si se indica un intervalo, éste incluye todos los números enteros y fracciones de los mismos comprendidas en el intervalo. Indicar una temperatura o un intervalo de temperatura en un proceso, o de una mezcla de reacción, o de un fundido o aplicada a un fundido, o de un polímero o aplicada a un medio de polímero, significa en todos los casos que la limitación se cumple tanto si la temperatura aplicada, la temperatura real del fundido o polímero, o ambas están a la temperatura especificada o comprendidas en el intervalo especificado.

El término «composición» significa que cada uno de los ingredientes indicados está presente en la composición, y no implica que algún ingrediente de la composición no esté unido o sin reaccionar. La composición puede ser sólida o fundida. Los ingredientes indicados en la composición pueden estar unidos, no unidos, haber reaccionado, sin reaccionar, y a menos que se especifique lo contrario, en cualquier estado de oxidación.

Los valores de V.lt. descritos en la presente descripción se expresan en unidades de dL/g como se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en fenol al 60 % en peso y 1,1,2,2-tetracloroetano al 40 % en peso. Las muestras de polímero se disuelven en el disolvente a una concentración de 0,25 g/50 mL. Para las muestras de la sección ejemplos, la viscosidad de las soluciones de polímero se determina usando un viscosímetro capilar de vidrio Rheotek. Una descripción del principio de funcionamiento de este viscosímetro puede encontrarse en la norma ASTM D4603. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen tales medidas de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para V.lh. y de V.lh. a V.lt.:

20

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

donde

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

ln = Logaritmo natural

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

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

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

30

La viscosidad intrínseca es el valor límite 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

η_{int} = Viscosidad intrínseca

η_r = Viscosidad relativa = t_s/t_o

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

40

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

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

50

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

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

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

Como alternativa, la viscosidad de las soluciones de polímero se determina utilizando un viscosímetro diferencial modificado Viscotek. Una descripción del principio de funcionamiento de los viscosímetros de presión diferencial puede encontrarse en la norma ASTM D5225. La viscosidad inherente no corregida (η_{inh}) de cada muestra se calcula mediante el viscosímetro relativo Modelo Y501 de Viscotek usando la siguiente ecuación:

5

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

donde

P_2 = La presión en capilares P_2

10 P_1 = La presión en capilares P_1

ln = Logaritmo natural

K = Constante de viscosidad obtenida a partir de la lectura de referencia

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

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

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

20 Las muestras de PET que contenían antimonio y/o fósforo se ensayaron para metales mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF), al igual que las muestras que contenían titanio y/o fósforo. Las muestras de PET que contenían aluminio, litio y/o fósforo se ensayaron para metales mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Para las muestras de la sección ejemplos, un procedimiento de digestión húmeda para ICP-OES implicó la digestión de PET en ácido sulfúrico y nítrico en una placa caliente antes del análisis de una muestra acuosa. Hay más posibilidad de contaminación de fondo en las mediciones por ICP para aluminio en PET que para litio en PET. Para el ejemplo 2, los niveles de Al y Li se midieron por duplicado usando material de laboratorio de cuarzo para minimizar la contaminación de fondo de Al. Para los otros ejemplos se presenta un único ensayo en material de laboratorio de vidrio estándar. A continuación, se muestra un procedimiento.

30

Preparación de la muestra:

Pesar aprox. 1,0 g de polímero en un vaso de precipitado de cuarzo de 100 mL. Añadir 5 mL de H₂SO₄ concentrado. Cubrir con un vidrio de reloj. Preparar un blanco del procedimiento de la misma forma, con la excepción de que

35 excluya la muestra. Colocar vasos de precipitado sobre una placa caliente y calentar a baja temperatura (~ 100 °C) hasta que comience la carbonización. En este momento, empezar a añadir HNO₃ concentrado gota a gota, aumentando el calor gradualmente, hasta que la solución se vuelva clara. Calentar a reflujo durante aproximadamente 30 min a la temperatura más alta (aprox. 400 °C). Enfriar a temperatura ambiente. Transferir cuantitativamente el contenido del vaso de precipitado a un matraz volumétrico de 100 mL. Añadir el patrón interno

40 Sc al nivel de 1 ppm y diluir hasta la marca con agua de 18 Mohm.

Análisis por espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES):

Configuración del instrumento:

Cámara de nebulización:	Ciclónica de cuarzo (sin deflectores)
Nebulizador:	Concéntrico de cuarzo
Inyector:	de cuarzo con 2 mm de ID
Potencia del plasma:	1450 W
Flujo de Ar del plasma.	18 L/min
Flujo aux.:	0,2 L/min
Flujo del neb.:	0,65 L/min
Absorción de muestra:	1,56 mL/min

45

Parámetros del procedimiento:

ES 2 674 359 T3

Líneas analíticas:

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

Línea del patrón interno:

5

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

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

10 Aspirar las muestras y analizar usando 3 repeticiones. Presentar el promedio de las 3 repeticiones.

Los valores de concentración de extremos vinilo descritos en la presente descripción se expresan en microequivalentes por gramo ($\mu\text{eq/g}$) o milimoles por kilogramo (mmoles/kg). La concentración de extremos vinilo puede medirse en partículas sólidas o en preformas. Los extremos vinilo están representados por la fórmula: $-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

15

Se pesa una pequeña cantidad de la muestra de poliéster (habitualmente 0,4 gramos) con precisión de mg y se coloca en un vial con tapón de rosca de 4 dram junto con una barra agitadora revestida de Teflón. Se prepara una mezcla de disolvente fresca (solución A) con proporciones en volumen midiendo 75 partes de cloroformo-d (de Aldrich Chemical Company), 19 partes de ácido trifluoroacético y 6 partes de anhídrido trifluoroacético. Se añaden 4,00 ml de la solución A al vial de la muestra y se cierra y sella el vial. Se calienta el vial a 50 °C en un bloque metálico y se agita durante 16 horas. A continuación, se retira el vial del bloque y se enfría. Se prepara una solución fresca (solución B) con proporciones en volumen exactas mezclando 2 partes de solución A y una parte de ácido acético. Se abre el cierre del vial y se añaden 1,0 ml de solución B y 50 microlitros de α,α,α -trifluorotolueno al vial. El vial se cierra y se mezcla bien. Una parte de la solución preparada se carga en un tubo de RMN y se registra un espectro de RMN para análisis en un instrumento Bruker Avance de 500 MHz usando condiciones que proporcionen señales cuantitativas para el experimento de RMN de flúor 19. Las condiciones clave para el instrumento de RMN son: Retardo de pulso - 5 s; Anchura de barrido - 32,795 ppm; Número de barridos promedio - 512; Número de puntos - 65536; Ensanchado de línea 2,0 Hz. La referencia para el desplazamiento químico se toma a 13,0 ppm con la señal del α,α,α -trifluorotolueno (TFT). Se mide con exactitud el área de la señal de α,α,α -trifluorotolueno, incluyendo el área de las bandas de alta rotación y las bandas laterales de carbono 13, junto con el área exacta de la señal del grupo terminal vinilo. Si la señal del grupo terminal vinilo no está resuelta en la línea base sin interferencia con los picos adyacentes, el área puede medirse usando procedimientos de ajuste de curva u otros procedimientos de medición de área aceptados. En la fórmula que se muestra a continuación, se usa un factor de corrección multiplicador de 1,1 para corregir el área del grupo terminal vinilo con el fin de mejorar la exactitud. La desviación estándar del procedimiento es 0,43 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$) a la concentración de extremo vinilo de 5,6 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$) y 0,11 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$) a la concentración de grupo terminal vinilo de 0,76 mmol/kg ($\mu\text{eq/g}$).

Los cálculos representativos se muestran a continuación:

40

$$\text{mmoles/kg de grupos terminales vinilo} = \frac{(\text{Pico del área del grupo terminal vinilo}) * 1,1 * 0,0595 * 1.000000}{(\text{Pico del área de TFT}) * 146,1 * (\text{Peso de la muestra en gramos})}$$

Los valores de AA libre descritos en la presente descripción se expresan en unidades de ppm. Las tasas de generación de AA establecidas para la presente invención se expresan en unidades de ppm. Para determinar las tasas de generación de AA de cualquier gránulo o artículo, se emplea el procedimiento de ensayo siguiente. El gránulo o artículo se procesa en fundido en un plastómetro de extrusión a 295 °C durante 5 minutos.

45

El AA libre puede medirse en partículas sólidas o en preformas. Este procedimiento de ensayo se usa para medir el nivel de acetaldehído libre en partículas, polvos, preformas, botellas y cualquier otra forma que pueda tomar la

composición de polímero de poliéster. Con el propósito de medir el acetaldehído residual o libre, la muestra se ensaya según el procedimiento descrito a continuación.

El procedimiento de ensayo para la medición del nivel de acetaldehído libre en una muestra, sea una preforma, 5 gránulo, polvo u otra forma, es el procedimiento de ensayo de la norma ASTM F2013-00. Las muestras se muelen criogénicamente a través de un molino Wiley equipado con tamiz de malla 1,0. El material molido final tiene un tamaño de partícula inferior a 800 μm . Una parte de una muestra (0,20 g) se pesa en un vial con espacio libre de 20 mL, se sella y, a continuación, se calienta a 150 °C durante sesenta minutos. Tras su calentamiento, el gas por encima de la muestra de polímero de PET sellada se inyecta en una columna capilar de GC. El acetaldehído se 10 separa y, a continuación, se calculan las ppm de acetaldehído presente en la muestra. La cantidad de acetaldehído calculada representa la cantidad de acetaldehído libre o residual presente en la muestra.

Para medir la tasa de generación de acetaldehído en preformas, basta con usar el procedimiento de la norma ASTM F2013-00 como se describió anteriormente sin someter las preformas a una historia de fusión adicional, ya que como 15 consecuencia de la fabricación de una preforma, los gránulos se funden en una extrusora antes del moldeo por inyección. Mediante extrusión del fundido o moldeo por inyección, los precursores de AA presentes en el fundido polimérico tienen la oportunidad de convertirse en acetaldehído.

La tasa de generación de acetaldehído puede medirse en las partículas sólidas. Sin embargo, con el fin de medir la 20 generación de acetaldehído, la muestra debe experimentar una segunda historia de fusión (en la que la fabricación de poliéster en fase fundida se cuenta como la primera historia de fusión) con el fin de determinar el nivel de acetaldehído generado. Si la muestra es una partícula o polvo que no ha experimentado una etapa de fusión adicional a una etapa de fabricación en fase fundida previa, la muestra se trata primero según el procedimiento de preparación de la muestra descrito a continuación y, después de ello, se somete al procedimiento de ensayo de la 25 norma ASTM F2013-00 para su análisis.

Preparación de la muestra: Con el fin de medir la tasa de generación de acetaldehído, y si la muestra fabricada exclusivamente en la fase fundida no ha visto una historia de fusión posterior a la policondensación en fase fundida, la muestra se prepara según este procedimiento antes de someterla al ensayo de la norma ASTM F2013-00. Las 30 muestras de polvo de polímero (molido para que pase por un tamiz de 3 mm) se calientan en un horno a 115 °C al vacío (25-30 pulg. Hg) (84,6-101,6 kPa) con una purga de nitrógeno de 4 SCFH durante al menos 48 horas. Aunque el secado durante la noche sería suficiente por sí mismo para eliminar el agua, que es todo lo necesario para muestras polimerizadas en estado sólido, este tratamiento en horno prolongado también sirve para desorber hasta aproximadamente 1 ppm o menos el AA residual presente en el polvo con VI alta tras la síntesis únicamente en fase 35 fundida previa al ensayo de generación de AA. Si los gránulos no se han despojado previamente de la mayoría del AA residual (objetivo: 1 ppm o menos), es necesario desorber el AA residual de los gránulos. Los gránulos se pueden moler para que pase por un tamiz de 2 mm antes de la eliminación del AA residual en las condiciones descritas anteriormente. Si no se ha realizado molienda, llevaría más tiempo y/o se requeriría una temperatura más alta para desorber el AA residual de los gránulos hasta aproximadamente 1 ppm o menos, debido al mayor tamaño 40 de partícula (mayor longitud del trayecto de difusión). Se puede emplear cualquier técnica de desvolatilización de acetaldehído en las partículas adecuada que reduzca el nivel de acetaldehído libre por debajo de aproximadamente 1 ppm o menos, incluyendo el paso de gas inerte caliente sobre las partículas durante un periodo de tiempo suficiente para reducir el acetaldehído residual al nivel deseado. Preferiblemente, la temperatura de desvolatilización del acetaldehído no debe superar 165 °C, o más preferiblemente, no superar 160 °C, o incluso más preferiblemente, 45 no superar 150 °C. La muestra se carga a continuación en un plastómetro de extrusión Tinius Olsen usando una varilla de acero. El orificio del molde se calibra según la norma ASTM D1238. Una pequeña cantidad de material se purga del fondo que, a continuación, se tapa. El conjunto de vástago y pistón se coloca en la parte superior del cilindro. Se puede colocar un peso de 225 g en la parte superior del vástago del pistón para sujetar el vástago abajo en el interior del cilindro. El polímero se mantiene a 295 °C durante 5 minutos. A continuación, se retira el tapón del 50 orificio del fondo del cilindro. Mediante un gran peso y presión de funcionamiento, el extruido se expulsa del cilindro a un baño de agua helada. El extruido se seca agitándolo suavemente, se sella en una bolsa y se coloca en un congelador hasta que se realiza el ensayo de la norma ASTM F2013-00.

Como alternativa, se usa un instrumento CEAST Modular Melt Flow modelo 7027. Se inicia un programa de 55 generación de AA que mantendrá una temperatura de 295 °C y extruirá el material de PET fundido en 5 minutos a una velocidad de flujo constante como se define en el firmware del instrumento. A medida que el extruido es expulsado del cilindro a un baño de agua helada, se recoge la muestra, se seca agitándola suavemente, se sella en una bolsa y se coloca en un congelador hasta que se realiza en ensayo de la norma ASTM F2013-00.

60 El acetaldehído se puede generar en resinas de poliéster con el instrumento de Ceast Modular Melt Flow modelo

7027 o cualquier plastómetro de extrusión similar. Sin embargo, se prefiere el instrumento Ceast 7027, porque las funciones automatizadas de este instrumento reducen la variabilidad del ensayo manteniendo tiempos de contacto consistentes para el polímero en el interior del cilindro de extrusión. Este modelo concreto de instrumento incluye la carga automatizada de la resina al inicio del procedimiento de ensayo. El instrumento está equipado con una plataforma motorizada que expulsará el material del cilindro hasta que el pistón esté a una altura especificada por encima del fondo del cilindro. A continuación, la plataforma sujetará el vástago del pistón, permitiendo que la resina se caliente y genere acetaldehído. Al final del tiempo de mantenimiento especificado, la plataforma extruye el resto de la resina y lo expulsa del cilindro a medida que se desplaza a una velocidad constante. Estas etapas eliminan la posibilidad de variabilidad en los resultados, desde la carga del material hasta la etapa de extrusión final. La variabilidad en la carga del polímero se reduce con el diseño del cilindro, pero la carga del polímero no está automatizada.

El acetaldehído se puede generar de la manera anterior en un intervalo de temperaturas de 265 °C a 305 °C. Los resultados más consistentes se obtienen entre 275 °C y 295 °C. El tiempo que se mantiene la resina en el interior del cilindro muestra buenos resultados cuando se encuentra entre 2 y 15 minutos. El intervalo de 5 a 10 minutos muestra la mejor repetibilidad y distinción entre materiales. Para las cifras de generación de AA declaradas para la presente invención, se usaron 295 °C y 5 minutos.

El uso de este procedimiento de generación y ensayo de acetaldehído permite el cribado de resinas de poliéster en función de la generación de acetaldehído sin necesidad de grandes cantidades de material para evaluaciones tales como el moldeo de preformas de botella. En este proceso, se puede usar una cantidad tan pequeña de material como 10 gramos, lo que lo hace ideal para ensayar muestras de laboratorio.

En el proceso de la invención, los polímeros de poliéster pueden fabricarse a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, cloruros ácidos de ácidos dicarboxílicos, glicoles, epóxidos y mezclas de los mismos. Los polímeros de poliéster adecuados pueden fabricarse a partir de diácidos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y mezclas de los mismos, y dioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y mezclas de los mismos.

El proceso de la presente invención puede producir poliésteres de tereftalato de polietileno (PET), que incluyen poliésteres «modificados». Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados fabricados por el proceso incluyen homopolímeros y copolímeros de tereftalato de polialquileno modificados con uno o más modificadores en una cantidad de un 40 % molar o menos, menos del 15 % molar, o menos del 10 % molar. A menos que se especifique lo contrario, un polímero incluye sus variantes tanto homopolímero como copolímero. Un ejemplo de un polímero de poliéster especialmente adecuado es un polímero de tereftalato de polialquileno, y se prefieren los polímeros de tereftalato de polietileno. Por «modificado» se entiende que el componente diácido y/o el componente diol están sustituidos en parte con uno o más componentes diácido y/o diol diferentes.

Por ejemplo, el componente diol tal como etilenglicol en el caso del PET puede estar sustituido en parte con uno o más componentes diol diferentes, y/o el componente ácido dicarboxílico tal como ácido tereftálico en el caso del PET puede estar sustituido en parte con uno o más componentes ácido dicarboxílico diferentes. El porcentaje molar para todo el(los) componente(s) diácido suma en total el 100 % molar, y la suma de los porcentajes molares para todos los componentes diol suma en total el 100 % molar.

Por ejemplo, el componente ácido dicarboxílico del poliéster puede estar opcionalmente sustituido con hasta aproximadamente el 20 por ciento molar de uno o más ácidos dicarboxílicos diferentes. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos a incluir con el ácido tereftálico incluyen: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido estilbenodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y mezclas de los mismos. Los poliésteres pueden prepararse a partir de dos o más de los ácidos dicarboxílicos anteriores. Asimismo, de los anteriores ácidos dicarboxílicos, aquellos que pueden existir como estereoisómeros pueden estar en su forma *cis*-, su forma *trans*- o como mezclas de las mismas.

Además, por ejemplo, el componente diol puede estar opcionalmente sustituido hasta aproximadamente un 20 % molar con uno o más dioles aparte de etilenglicol. Tales otros dioles incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de

carbono. Los ejemplos de tales dioles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, hexano-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y mezclas de los mismos. Los poliésteres se pueden preparar a partir de dos o más de los dioles anteriores. Asimismo, de los anteriores dioles, aquellos que pueden existir como estereoisómeros pueden estar en su forma cis-, su forma trans- o como mezclas de las mismas. En este sentido, se debe tener en cuenta que la presencia de residuos de etilenglicol, $-OCH_2CH_2O-$, es fundamental, ya que, en ausencia de tales residuos, la generación de acetaldehído no se produce.

Los polímeros de poliéster de la presente invención pueden contener opcionalmente monómeros polifuncionales, p. ej., comonómeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, ácido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol y similares. Sin embargo, estos no son generalmente preferidos y, cuando se usan, generalmente se usan en cantidades mucho menores.

Los polímeros de poliéster de la presente invención pueden contener opcionalmente ciertos agentes que dan color al polímero. Por ejemplo, se puede añadir un pigmento azulado al fundido con el fin de reducir el b^* del polímero de poliéster resultante. Tales agentes para dar coloración azul incluyen pigmentos azules orgánicos e inorgánicos. Además, también se pueden usar pigmentos rojos para ajustar el color a^* . Los ejemplos de pigmentos incluyen compuestos de cobalto (II), tales como carboxilatos de cobalto (II). Otros ejemplos incluyen pigmentos rojos y azules descritos en las patentes de EE. UU. nº 5.372.864 y 5.384.377). La forma en la que se introducen los pigmentos en el polímero de poliéster no está limitada y la cantidad de pigmento tampoco está limitada.

Los polímeros de poliéster de la presente invención pueden contener opcionalmente aditivos habitualmente usados en los poliésteres. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, colorantes, pigmentos, negro de humo, fibras de vidrio, cargas, modificadores de impacto, antioxidantes, estabilizantes, retardadores de llama, auxiliares de recalentamiento y similares. Otros ejemplos más de aditivos que mejoran las propiedades prestacionales del polímero de poliéster incluyen auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, agentes desmoldeantes, antioxidantes, agentes de absorción de luz ultravioleta, colorantes, agentes nucleantes, aditivos reductores de la pegajosidad en las botellas tales como talco, y cargas.

Las composiciones de poliéster de la invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para llevar a cabo esterificación y policondensación. Los procesos de fabricación en fase fundida de poliéster incluyen la condensación de al menos un ácido dicarboxílico con al menos un diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en una zona de esterificación, seguida de policondensación en presencia de un catalizador de policondensación en una zona de polimerización, que en algunos casos puede estar dividida en una zona de prepolímero y la zona de acabado; o intercambio de éster, normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguida de, en presencia de un catalizador de policondensación, una zona de prepolimerización y una zona de acabado. Cada uno de los polímeros obtenidos pueden polimerizarse opcionalmente en estado sólido según procedimientos conocidos.

Para ilustrar esto adicionalmente, se alimenta una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados formadores de éster de los mismos, y uno o más dioles a un reactor de esterificación o reactor de intercambio de éster operado a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C, habitualmente entre 240 °C y 285 °C para esterificación directa, y a una presión de entre aproximadamente 6,9 kPa y aproximadamente 482,6 kPa. El tiempo de residencia de los reactivos varía habitualmente entre aproximadamente una y cinco horas. La reacción en fase fundida avanza en lotes, semilotes o en modo continuo. Preferiblemente, el proceso de la invención es continuo. Normalmente, el/los ácido(s) dicarboxílico(s) se esterifican directamente con uno o más dioles a presión elevada y a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 270 °C. La reacción de esterificación o reacción de intercambio de éster continúa hasta que se consigue un grado de esterificación de al menos un 70 %, pero más habitualmente hasta que se alcanza un grado de esterificación de al menos un 85 % para fabricar el monómero y/o los oligómeros deseados. La formación de monómero y/o oligómero habitualmente no está catalizada en el proceso de esterificación directa y está catalizada en los procesos de intercambio de éster.

Opcionalmente, se pueden añadir catalizadores de policondensación en la zona de esterificación junto con los catalizadores de esterificación/intercambio del éster. Si el catalizador de policondensación forma una sal insoluble con el o los ácidos dicarboxílicos, el catalizador se puede añadir después de la zona de esterificación. Si después de

la adición del catalizador de policondensación en la zona de esterificación, el resultado es una tasa de producción más lenta, el catalizador se debe añadir después de la zona de esterificación. Si se añade un catalizador de policondensación a la zona de esterificación, este está habitualmente mezclado con uno o más de los componentes diol y se alimenta como una mezcla al reactor de esterificación. Los catalizadores de intercambio de éster habituales que se pueden añadir a la zona o el reactor o reactores de intercambio de éster, y que se pueden usar por separado o en combinación, incluyen alcóxidos de titanio, ésteres de estaño (II) o (IV), metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como litio o calcio, compuestos de manganeso, compuestos de zinc, acetatos o benzoatos de magnesio, y/o otros materiales catalizadores bien conocidos por los expertos en la materia. Además, también pueden estar presentes en la zona de esterificación compuestos que contienen fósforo y algunos colorantes. Los compuestos que contienen fósforo generalmente no se recomienda que estén presentes en una zona de intercambio de éster, ya que los catalizadores de intercambio de éster pueden desactivarse prematuramente, y es aún más deseable que los compuestos que contienen fósforo no se añadan a la zona de esterificación o a la composición de monómero/oligómero producida en la zona de esterificación, tanto si la esterificación es esterificación directa como si es intercambio de éster.

En caso de que el polímero de poliéster sea un polímero de PET, el fundido de oligómero de poliéster resultante formado en la zona de esterificación y/o la zona de intercambio de éster puede incluir monómero de tereftalato de bis(2-hidroxiethyl) (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, dietilenglicol (DEG) y trazas de agua como subproducto de condensación no eliminado en la zona de esterificación, junto con otras trazas de impurezas de las materias primas y/o posiblemente formadas por reacciones laterales catalizadas, y otros compuestos añadidos opcionalmente tales como pigmentos y estabilizantes. Las cantidades relativas de BHET y especies oligoméricas variarán dependiendo de si el proceso es un proceso de esterificación directa, en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas es significativa e incluso están presentes como especies principales, o un proceso de intercambio de éster, en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina sobre las especies oligoméricas. El agua se elimina a medida que avanza la reacción de esterificación con el fin de conducir el equilibrio hacia los productos. El alcohol producido por la materia prima de éster se elimina a medida que avanza la reacción de intercambio de éster con el fin de conducir el equilibrio hacia los productos. En el caso del tereftalato de dimetilo, el alcohol eliminado es metanol. La zona de esterificación habitualmente produce la mezcla de monómero y oligómero continuamente en una serie de uno o más reactores.

Como alternativa, la mezcla de monómero y oligómero podría producirse en uno o más reactores discontinuos. Sin embargo, se entiende que, en un proceso de fabricación de polímeros de naftalato de polietileno (PEN), la mezcla de reacción contendrá la especie monomérica naftalato de bis(2-hidroxiethyl) y sus correspondientes oligómeros, en lugar de BHET y sus correspondientes oligómeros, que estarán presentes cuando se fabrica PET.

En esta etapa del proceso, la V.lt. normalmente no es medible o es inferior a 0,1 dl/g. El grado promedio de polimerización del fundido de oligómero de poliéster es habitualmente inferior a 15 y puede ser inferior a 7,0.

Una vez que se ha completado el grado de esterificación deseado, la mezcla de reacción (es decir, el fundido de oligómero de poliéster) es transportada desde los reactores de esterificación de la zona de esterificación a la zona de policondensación, que puede comprender una zona de prepolímero y una zona de acabado. Las reacciones de policondensación se producen en la fase fundida en la zona de prepolimerización y finalizan en la fase fundida en la zona de acabado, después de la cual el fundido se solidifica para formar el producto, u opcionalmente se solidifica en forma de virutas, gránulos o en cualquier otra forma. Las partículas sólidas se pueden cristalizar opcionalmente antes o después del corte.

Las zonas de prepolimerización y acabado pueden comprender una serie de uno o más vasos de reacción distintos que operan en diferentes condiciones, o las zonas pueden combinarse en un vaso de reacción usando una o más subetapas que operan en diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la zona de prepolimerización puede implicar el uso de uno o más reactores operados de forma continua, uno o más reactores discontinuos, o incluso una o más etapas o subetapas de reacción llevadas a cabo en un único vaso del 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. En cambio, otros diseños de reactor pueden ajustar la proporción de tiempo de residencia en la zona de acabado a tiempo de residencia en la zona de polimerización para que sea aproximadamente un 1,5:1 o superior; una distinción habitual en muchos diseños entre la zona de prepolimerización y la zona de acabado es que esta última zona frecuentemente opera a una temperatura más alta y/o presión más baja que las condiciones de operación en la zona de prepolimerización. Generalmente, cada una de las zonas de prepolimerización y acabado comprende una o una serie de más de un vaso de reacción, y los reactores de prepolimerización y acabado se secuencian en una serie como parte de un proceso continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

En el caso específico en el que el fundido de polímero de poliéster es un tereftalato de polialquileno, o más específicamente un tereftalato de polietileno, la zona de prepolimerización generalmente comprende una serie de uno o más vasos y se opera a una temperatura de entre aproximadamente 260 °C y 300 °C durante un periodo de entre aproximadamente cinco minutos y cuatro horas. En esta zona, la V.lt. de los monómeros y oligómeros que comprenden el fundido de polímero de poliéster al principio de la zona aumenta hasta aproximadamente no más de 0,48 dL/g. A medida que la V.lt. aumenta, el subproducto o subproductos diol se eliminan del fundido de polímero de poliéster aplicando un vacío que varía de (46,7 kPa a 0,03 kPa) con el fin de impulsar el equilibrio hacia los productos. A este respecto, el fundido de polímero de poliéster se puede someter a agitación, por ejemplo, mediante un mecanismo de agitación, para favorecer la eliminación de dioles del fundido. A medida que se alimenta el fundido en vasos sucesivos, el peso molecular y, por tanto, la V.lt. del fundido polimérico aumenta. La presión de cada vaso generalmente puede reducirse para favorecer la evaporación de diol, lo que permite un aumento progresivo de la polimerización en cada vaso sucesivo o en cada zona sucesiva en el interior de un vaso. Como alternativa, para favorecer la eliminación de glicoles, agua, alcoholes, aldehídos y otros productos de reacción, los reactores pueden purgarse con un gas inerte. Gas inerte es cualquier gas que no provoca unas características de reacción o producto no deseadas en las condiciones de reacción. Los gases adecuados incluyen, pero no se limitan a, argón, helio y nitrógeno.

En la zona de prepolimerización, también conocida en la industria como el polimerizador bajo, los monómeros y oligómeros de bajo peso molecular se pueden polimerizar por policondensación para formar prepolímero de poliéster de tereftalato de polietileno (o poliéster de PEN, etc.) en presencia de un catalizador. Si no se añadieron uno o más catalizadores de policondensación en la etapa de esterificación, el catalizador de policondensación puede añadirse en esta zona para catalizar la reacción entre los monómeros y los oligómeros de bajo peso molecular para formar prepolímero y eliminar el diol como un subproducto.

En la técnica se conocen numerosos catalizadores de policondensación. Por ejemplo, la policondensación puede avanzar en presencia de al menos un compuesto de metal catalíticamente activo tal como titanio, aluminio, antimonio, germanio, cobalto, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, magnesio y calcio. En una forma de realización, el polímero de poliéster está desprovisto de compuestos catalíticamente activos de cobalto, germanio, antimonio, calcio, carbón activo y/o magnesio añadidos al proceso de fabricación del polímero de poliéster en fase fundida.

La presente invención usa un catalizador de titanio, preferiblemente en presencia de desde aproximadamente 3 ppm (partes por millón) hasta aproximadamente 35 ppm de titanio del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 4 a 15 ppm de titanio del catalizador y más preferiblemente de 5 a 10 ppm de Ti, en cada caso basadas en el peso de titanio en el fundido de polímero de poliéster.

El catalizador de titanio puede ser un compuesto de titanio que favorezca una velocidad de policondensación razonable. Preferiblemente, el catalizador exhibe al menos la misma tasa de policondensación que se consigue usando triacetato de antimonio o trióxido de antimonio, que son ejemplos de conocidos catalizadores de policondensación usados en la fabricación comercial de PET, y más preferiblemente exhibe una velocidad de policondensación considerablemente mayor en ausencia de compuestos desactivadores tales como ácido fosfórico. Un catalizador de policondensación adecuado tal como un catalizador de titanio puede añadirse en cualquier punto del proceso en fase fundida, tal como en la zona de esterificación o la zona de policondensación. Preferiblemente, el punto de adición elegido no derivará en una reducción de la velocidad de policondensación, que es una reducción del aumento gradual de IV, con respecto a otros posibles puntos de adición. Preferiblemente se añade tras una conversión de al menos el 90 % en la zona de esterificación, o tras completar la esterificación (que incluye intercambio de éster), o entre la zona de esterificación y la zona de policondensación, o al inicio de la zona de policondensación, o durante la zona de prepolimerización, preferiblemente durante la primera mitad de la zona de prepolimerización, y más preferiblemente durante el primer cuarto de la zona de prepolimerización (con respecto al tiempo de residencia en la zona).

Los ejemplos de catalizadores de titanio adecuados para policondensación incluyen, en general, compuestos de titanio (IV) que son alcóxidos, glicolatos, acetatos, oxalatos, etc. Se prefieren los alcóxidos y alcóxidos de glicolato mixtos. El isopropóxido de titanio (IV) es un ejemplo de un catalizador preferido. Muchos de tales catalizadores están disponibles comercialmente, es decir, bajo la marca registrada titanatos Tyzor® de DuPont. Los compuestos de titanio sólidos que sirven como catalizadores heterogéneos también son adecuados, incluyendo los descritos en la patente de EE. UU. n.º 5.656.716. Los óxidos y óxidos hidratados de titanio pueden solubilizarse durante el curso de la polimerización, por ejemplo, mediante formación de complejos y/o reacción con cualquier componente diol. Si los catalizadores permanecen insolubles, al menos en parte, la actividad catalítica sería un problema, ya que se enturbiarían (falta de claridad). Se prefieren los catalizadores solubles, más preferiblemente, aquellos catalizadores

que son solubles al principio de la reacción. El catalizador de titanio se puede introducir en la reacción de cualquier forma conveniente. Se puede usar una solución del catalizador en alcohol o una mezcla sólido-líquido (suspensión) del catalizador en etilenglicol como puede ser, por ejemplo, una solución o suspensión del catalizador en una mezcla oligomérica. El catalizador también se puede añadir por sí solo, y distribuir mediante agitación, por ejemplo, mediante agitación mecánica o mediante el uso de un mezclador estático.

Desde la zona de prepolimerización, una vez que se obtiene una V.lt. de no más de aproximadamente 0,48 dL/g, el producto de fundido de polímero de poliéster de la zona de prepolimerización se alimenta a una zona de acabado de policondensación en la que la policondensación se continúa adicionalmente en uno o más vasos de acabado generalmente, pero no necesariamente, incrementados gradualmente a temperaturas más altas que las presentes en la zona de prepolimerización. Por ejemplo, la temperatura en la zona de acabado se puede elevar a un valor comprendido en el intervalo de 270 °C a 305 °C hasta que la V.lt. del fundido aumenta desde la V.lt. del fundido en la zona de prepolimerización (habitualmente de 0,20 a 0,30 dL/g, pero normalmente no más de 0,48 dL/g) a una V.lt. en el intervalo de aproximadamente 0,54 dL/g a aproximadamente 1,2 dL/g. El vaso final, generalmente conocido en la industria como el «polimerizador alto» o «terminador» se opera normalmente a una presión inferior a la usada en la zona de prepolimerización, p. ej., comprendida en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 y 4,0 torr (0,03 a 0,53 kPa). Aunque la zona de acabado habitualmente implica la misma química básica que la zona de prepolímero, el hecho de que el tamaño de las moléculas y, por tanto, la viscosidad difieran significa que las condiciones de reacción también difieren. Sin embargo, al igual que el reactor de prepolímero, cada vaso o vasos de acabado se operan en presencia de vacío o gas inerte, y cada uno tiene habitualmente el mismo tipo de mezcla o renovación superficial para favorecer la eliminación de polietilenglicol.

Según la presente invención, se añade al menos un compuesto aditivo que comprende un compuesto desactivador de catalizador al fundido de polímero de poliéster después de que dicho fundido de polímero de poliéster haya alcanzado una V.lt. de al menos 0,45 dl/g, o al menos 0,55 dL/g, o al menos 0,55 dl/g, o al menos 0,60 dL/g, o al menos 0,65 dL/g, o al menos 0,68 dL/g, o al menos 0,70 dL/g, o al menos 0,72 dL/g, o al menos 0,74 dL/g, o al menos 0,76 dL/g, o al menos 0,80 dL/. La adición del desactivador de catalizador se produce deseablemente cerca de la descarga de la zona de acabado de policondensación o justo antes de ella, pero antes del corte, aunque la adición del desactivador de catalizador podría producirse en cualquier punto de la fase fundida consistente con un fundido de polímero de poliéster con un valor de V.lt. suficientemente alto.

La estabilización o desactivación del catalizador tardía o cerca del final de un proceso en fase fundida va opcionalmente seguida de un aumento gradual de la V.lt. seguido de la producción de partículas de poliéster tras la solidificación del fundido de polímero de poliéster. Hay muchas características deseables para el fundido de polímero de poliéster y para las posteriores partículas de poliéster sólidas producidas. Por ejemplo, una característica normalmente deseable del poliéster es una baja concentración de AA residual o libre en las partículas de poliéster sólidas y una baja tasa de generación de AA tras la fusión de dichas partículas. Por ejemplo, en las aplicaciones para botellas de bebidas no alcohólicas carbonatadas («CSD») y agua, las partículas de poliéster, y más específicamente los gránulos de poliéster PET, con frecuencia se convierten en preformas de botella. El AA liberado durante la formación de preformas de botella puede impartir un sabor perceptible y posiblemente no deseable a la bebida. Las concentraciones de AA aceptables pueden variar entre las posibles aplicaciones del polímero. Una ventaja de la presente invención es la capacidad de producir polímero de poliéster donde la tasa de generación de AA en los polímeros de tereftalato de polietileno es lo suficientemente baja como para que sea aceptable para aplicaciones para botellas de agua a la vez que tiene la V.lt. requerida para aplicaciones para botellas de CSD, por consiguiente, una resina de uso doble.

Otro ejemplo de una característica normalmente deseable del fundido de polímero de poliéster y cualquiera de las posteriores partículas de poliéster producidas por solidificación del fundido es la de una baja concentración de extremos vinilo. Los extremos vinilo, como se representan por la fórmula: $-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, son conocidos precursores de AA. Un mecanismo habitualmente aceptado por el que se genera AA en el poliéster fundido que contiene residuos de etilenglicol en al menos alguna de las unidades de repetición es la escisión de cadena interna de una cadena de polímero de poliéster para formar un grupo terminal vinilo (VEG) y un grupo terminal ácido carboxílico. El VEG puede reaccionar con un grupo terminal hidroxietilo (HEG) para formar AA residual o libre y un nuevo enlace éster interno. Por tanto, hay una impresión generalizada de que una concentración de extremos vinilo alta no es deseable debido a la capacidad del extremo vinilo para reaccionar y formar AA durante el procesamiento posterior en fundido de las partículas de polímero de poliéster sólidas. Por ejemplo, el AA puede formarse no solo durante el proceso de fabricación en fase fundida de polímeros de poliéster, sino que también puede producirse durante el moldeo por inyección que usa partículas de PET (p. ej., gránulos) para fabricar preformas de botella. Una ventaja de la presente invención es la producción de un polímero de poliéster que elimina la necesidad de adición de un eliminador de AA u otro aditivo reductor de AA antes de, o durante, el moldeo por inyección de preformas de PET o

el procesamiento en fundido para dar otros artículos. Además, hay una tendencia general a realizar los procesos de polimerización de poliéster en fase fundida a bajas temperaturas y bajas velocidades de producción para inhibir la posterior generación de AA en aplicaciones de procesamiento aguas abajo. Otra ventaja de la presente invención es que esta tendencia general ya no es crítica.

5

Además, el documento US5852164 indica que es preferible que se prefiera que la concentración de terminales o grupos terminales olefina, que es la suma de los extremos vinilo, los extremos vinilideno y los extremos metilciclohexeno, sea inferior a 25 eq/t con el fin de mejorar la estabilidad térmica del fundido de los polímeros de poliéster muy modificados, que contienen en casi todos los ejemplos aproximadamente un 33 % molar de 1,4-ciclohexanodimetanol, basado en el contenido total de diol. En general, no es deseable, especialmente en los procesos de moldeo, que la viscosidad intrínseca del polímero se reduzca tras el calentamiento, ya que las propiedades del artículo o pieza resultante se verán afectadas negativamente. Por ejemplo, la producción de botellas y/o preformas que se hace habitualmente sin adición de modificadores (sin modificar) o polímero de poliéster ligeramente modificado, y en particular botellas para bebidas tales como botellas para bebidas no alcohólicas carbonatadas o botellas de agua, se hace a partir de las partículas de la invención y la diferencia de V.lt. entre la V.lt. de las partículas y la V.lt. de las preformas y/o botellas normalmente no es superior a 0,04 dL/g, preferiblemente no superior a 0,03 dL/g y más preferiblemente no superior a 0,02 dL/g. Además, se sabe que los extremos vinilo también pueden polimerizar en condiciones extremas a ésteres de polivinilo que pueden ser responsables de la coloración amarilla del PET.

20

Sin embargo, sorprendentemente, hemos encontrado que la adición de un desactivador de catalizador lleva a la producción de un polímero de poliéster y posteriores partículas de poliéster con una concentración de extremos vinilo en el polímero relativamente alta y una tasa de generación de AA a las temperaturas del fundido comparativamente baja; donde la concentración de extremos vinilo no tiene un impacto negativo apreciable en la calidad del polímero de poliéster. Además, hay una forma de realización, en la que no se necesitan los niveles más bajos de generación de AA o AA de preforma, que permite una menor duración de la policondensación o una velocidad de producción más rápida y crea un producto de V.lt. adecuada sin tratamiento en estado sólido.

25

El polímero de poliéster también puede contener un desactivador de catalizador. Por desactivador de catalizador se entiende un compuesto eficaz para desactivar o inhibir, al menos parcialmente, la actividad del sistema catalizador. Un compuesto es eficaz para desactivar, al menos parcialmente, el sistema catalizador cuando, mediante su adición a un nivel dado, y únicamente para ensayar la eficacia de un compuesto a un nivel dado, se cumplen una o ambas de a) la velocidad de polimerización en estado sólido en las condiciones de operación reales se reduce con respecto al mismo polímero sin el desactivador «caso sin aditivo») y/o b) cuando se añade antes, la velocidad de policondensación en fase fundida en las condiciones de operación reales hasta una V.lt. objetivo constante se reduce, es decir, lleva más tiempo alcanzar la V.lt. objetivo, o la V.lt. del polímero se reduce en un tiempo constante con respecto al caso sin aditivo. Preferiblemente, el desactivador de catalizador también reduce la tasa de generación de AA tras la fusión de las partículas, con respecto al caso sin aditivo, para disminuir la contribución de la generación de AA a niveles de AA en un artículo moldeado, tal como una preforma, con respecto a un caso sin aditivo, y más preferiblemente esta cantidad inferior de AA generado se produce tras la fusión de las partículas de poliéster que tienen una V.lt. de al menos 0,72 dL/g obtenidas de una polimerización en fase fundida.

30

35

40

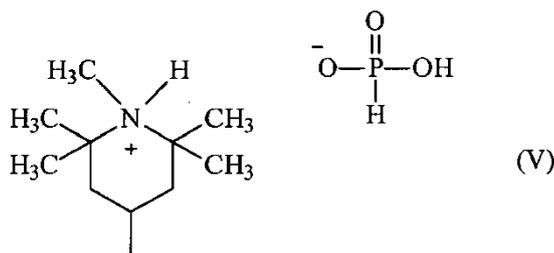
El desactivador de catalizador se añade tarde durante el proceso de fabricación del fundido polimérico con el fin de limitar la actividad del sistema catalizador durante etapas de procesamiento en fundido posteriores, en las que, de lo contrario, el sistema catalizador catalizaría la conversión de los precursores de acetaldehído presentes en las partículas de polímero en acetaldehído y/o catalizaría la formación de más precursores de AA y su posterior conversión a AA. El polímero sin tratar tendría una tasa de generación de acetaldehído alta durante la extrusión o el moldeo por inyección, contribuyendo de ese modo a un aumento de los niveles de AA en artículos fabricados a partir del fundido. El estabilizador o desactivador también puede ayudar a estabilizar térmicamente el fundido polimérico cerca del final de la policondensación en fase fundida y durante la posterior fusión de partículas de poliéster, que se produce, por ejemplo, durante el procesamiento en fundido para dar artículos, sin el cual, es posible que se produzcan más reacciones para escindir las cadenas de polímero en el fundido de gran viscosidad, una vía para formar más precursores de AA y, en última instancia, más AA. Cualquier reacción lateral al menos parcialmente catalizada por el sistema catalizador de la policondensación puede ser un problema menor cuando el sistema catalizador de la policondensación está al menos parcialmente desactivado. El desactivador de catalizador no se añade junto con la adición de compuestos de aluminio o compuestos de metal alcalino o compuestos de metal alcalinotérreo o compuestos alcalinos, ni se añade el inicio de la policondensación, porque inhibiría la actividad catalítica de los catalizadores metálicos y, por consiguiente, la velocidad de policondensación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que no todos los tipos o formas de los compuestos de fósforo son desactivadores y, si no lo son, pueden, si se desea, añadirse junto con el catalizador al inicio de la policondensación.

50

55

60

- Los compuestos desactivadores adecuados son preferiblemente compuestos que contienen fósforo. Los compuestos de fósforo contienen uno o más átomos de fósforo. Se prefieren triésteres de fosfato, compuestos de fósforo ácidos o sus derivados éster, y sales de amina de compuestos que contienen fósforo ácidos.
- 5 Los compuestos de fósforo ácidos tienen al menos un grupo oxiácido, es decir, al menos un átomo de fósforo unido mediante doble enlace a oxígeno y mediante enlace sencillo a al menos un grupo hidroxilo u OH. El número de grupos ácidos aumenta a medida que lo hace el número de grupos hidroxilo, unidos al átomo de fósforo que está unido mediante doble enlace a oxígeno.
- 10 Los ejemplos específicos de compuestos de fósforo incluyen ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, ácidos alquilfosfónicos, derivados del ácido fosfónico, y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluyendo ésteres de fosfato ácidos tales como mono- y diésteres de fosfato y ésteres de fosfato no ácidos (p. ej., triésteres de fosfato) tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), triésteres de fosfato oligoméricos, fosfato de
- 15 triocetilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de (tris)etilenglicol, fosfonoacetato de trietilo, fosfonato de dimetilmetilo, metilnodifosfonato de tetraisopropilo, mono-, di- y triésteres del ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o 2-etilhexanol, o mezclas de cada uno. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritrol, compuestos de mono- y dihidrogenofosfato, compuestos de fosfito, ciertos compuestos de fósforo inorgánicos que son preferiblemente solubles en el fundido polimérico, hidrogenofosfato de poli(etileno), y fosfatos de sililo.
- 20 turbidez en las soluciones de partículas o en piezas moldeadas es un indicio de la falta de solubilidad o la solubilidad limitada de un aditivo en el fundido polimérico. Los aditivos solubles son más propensos a desactivar/estabilizar el sistema catalizador. Además, la turbidez de las piezas moldeadas no es deseable si supera los límites aceptables y/o es perjudicial para el aspecto visual de la pieza moldeada.
- 25 Otros compuestos de fósforo que se pueden añadir incluyen las sales de amina de compuestos de fósforo ácidos. Las aminas pueden ser cíclicas o acíclicas, pueden ser monoméricas, oligoméricas o poliméricas, y se deben seleccionar de forma que minimicen la turbidez y/o maximicen la solubilidad cuando estas son el problema. Los constituyentes orgánicos de la amina pueden ser en principio cualquier grupo orgánico. El amoníaco y compuestos relacionados como el hidróxido de amoníaco son adecuados.
- 30 Los grupos orgánicos adecuados en la amina incluyen alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, heteroarilo, etc. Cada uno de estos tipos de grupos orgánicos puede estar sustituido o sin sustituir, es decir, con grupos hidroxí, carboxi, alcoxi, halo y similares. Los grupos orgánicos también pueden contener uniones carbonato, ceto, éter y tioéter, así como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epoxi y similares. Esta lista es ilustrativa y no limitante.
- 35 Las aminas preferidas son las aminas cíclicas que tienen un anillo de 5 a 7 miembros, preferiblemente un anillo de seis miembros. Estos anillos pueden constituir una única especie «monomérica» o pueden ser parte de un oligómero o polímero más grande.
- 40 Las aminas cíclicas preferidas son aminas impedidas que tienen grupos orgánicos sustituidos en posiciones del anillo adyacentes al nitrógeno del anillo. El propio anillo de nitrógeno también puede estar sustituido, es decir, por alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y otros grupos. Las aminas impedidas también pueden comprender una parte de un resto oligomérico o un resto polimérico.
- 45 Otro tipo de aminas preferidas son los aminoácidos. Los aminoácidos con puntos de descomposición en, o por encima de, las temperaturas de polimerización se prefieren especialmente. Se puede usar el enantiómero L-, el enantiómero D- o cualquier mezcla de los mismos, incluyendo mezclas racémicas. El grupo amina y el grupo ácido carboxílico no tienen que estar unidos al mismo carbono. Los aminoácidos pueden ser alfa, beta o gamma. Se pueden usar aminoácidos sustituidos. Los aminoácidos con algo de solubilidad en agua se prefieren especialmente,
- 50 ya que esto permite que la síntesis de la sal se haga en agua, es decir, sin COV (compuestos orgánicos volátiles).
- Las aminas adecuadas contienen al menos un nitrógeno capaz de formar sales con un ácido que contiene fósforo. En las aminas impedidas que contienen restos piperidinilo N-alquilados, por ejemplo, la formación de sales puede implicar al nitrógeno del piperidinilo, generando especies tales como (pero no limitadas a):
- 55



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

10 El grupo ácido carboxílico del aminoácido abre la posibilidad de que la parte amina de la sal pueda hacerse reaccionar en la cadena de poliéster. La reacción en la cadena de poliéster debería derivar en menos volatilidad y menos extraibilidad. La reacción en la cadena de poliéster también se puede llevar a cabo si la parte amina de la sal contiene un grupo hidroxilo y/o carboxilo. Si solo hay 1 grupo carboxilo o hidroxilo, la sal podría funcionar como un protector de grupos terminales. Si hay un total de 2 o más grupos reactivos (carboxilo o hidroxilo), la sal no siempre puede estar en el extremo de la cadena. La reacción en la cadena de poliéster también es posible para la parte de la sal que contiene fósforo. Por ejemplo, el ácido fosfórico puede reaccionar con compuestos de hidroxilo para formar

15 ésteres de fosfato. El extremo de la cadena de los poliésteres con frecuencia es un grupo terminal hidroxietilo. El ácido fosfórico también puede reaccionar en el medio de una cadena de poliéster.

El precursor para el resto de fósforo de la sal de fósforo puede ser cualquier oxiácido de fósforo, incluyendo, pero no limitado a, ácido hidrofosforoso, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácidos polifosforosos, ácido

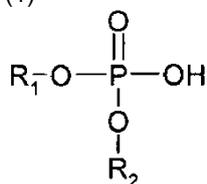
20 pirofosfórico, ácidos fosfónicos, ácidos fosfónicos, monoésteres de fosfato, diésteres de fosfato, monoésteres de fosfonato, monoésteres de pirofosfato, diésteres de pirofosfato, triésteres de pirofosfato, o sales o compuestos que todavía lleven al menos un hidrógeno ácido, etc. El hidrógeno de cualquier grupo OH directamente unido al grupo P=O es ácido. Los compuestos con más de un hidrógeno ácido pueden tener uno o más hidrógenos ácidos sustituidos con grupos orgánicos tales como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc., por oligómeros de poliéter,

25 oligómeros de poliéster, etc. Sin embargo, al menos un hidrógeno ácido formador de sal debe permanecer. Los oxiácidos de fósforo con uno o más hidrógenos unidos directamente al grupo P=O pueden tener uno o más de estos hidrógenos sustituidos con grupos orgánicos tales como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc. Los ejemplos de estos compuestos incluyen, pero no se limitan a, ácidos alquilfosfónicos, ácidos alquilfosfónicos y ácidos dialquilfosfónicos.

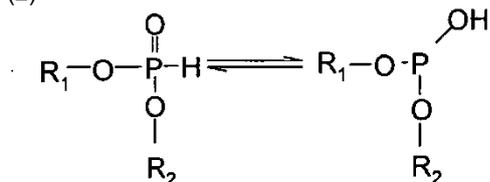
30 Al igual que con las aminas, los grupos orgánicos pueden estar sustituidos.

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

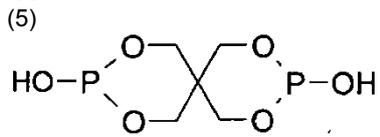
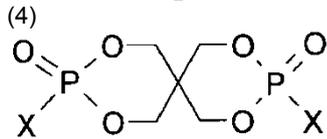
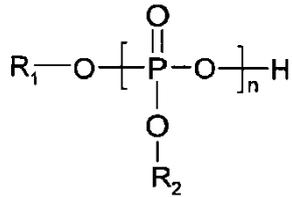
35 (1)



(2)



(3)



5

donde

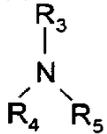
R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquilo C_1-C_{22} sustituido, cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 sustituido, heteroarilo y arilo;

n es de 2 a 500; y

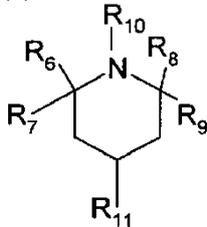
10 X se selecciona de entre hidrógeno e hidroxilo;

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

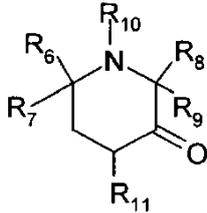
15 (1)



(2)

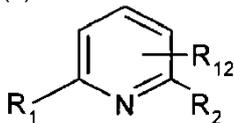


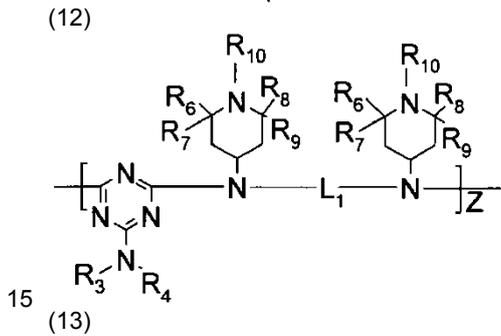
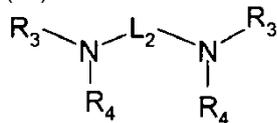
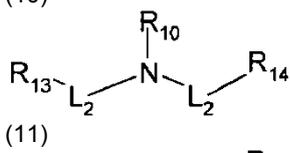
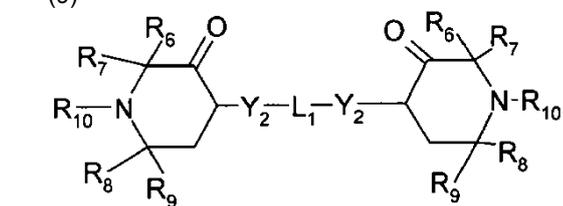
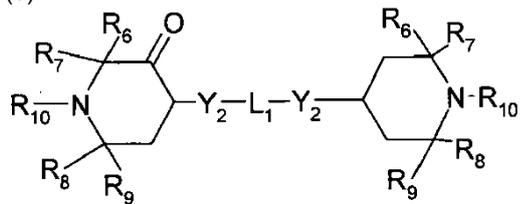
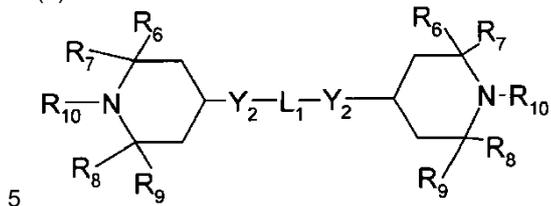
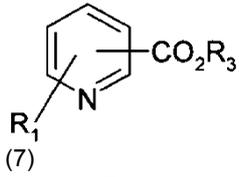
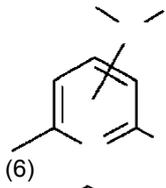
(3)

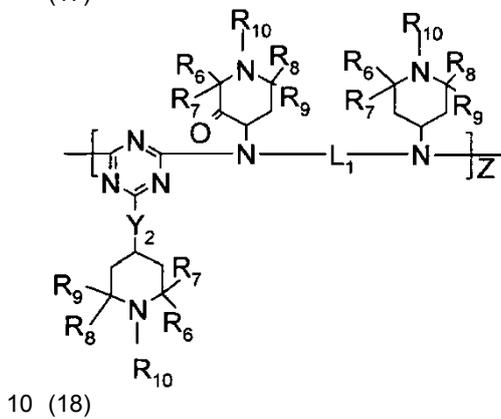
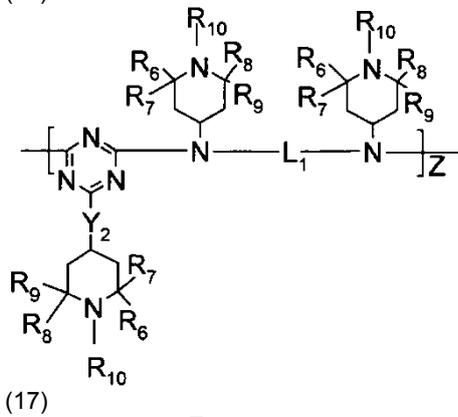
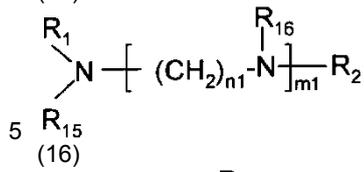
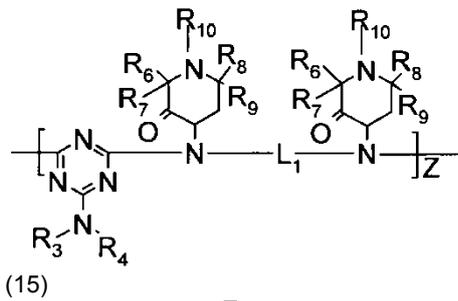
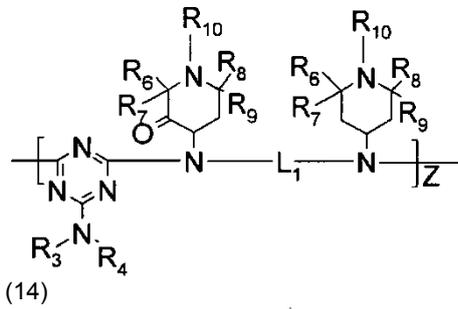


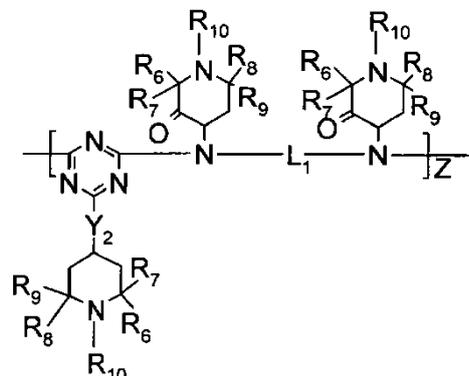
20

(4)

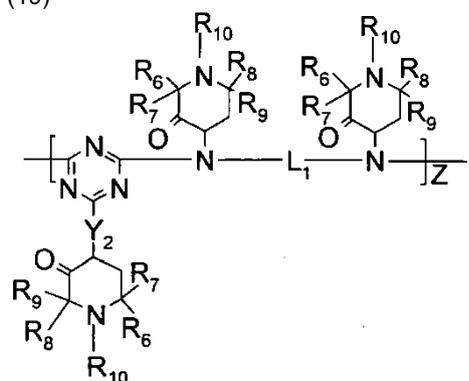




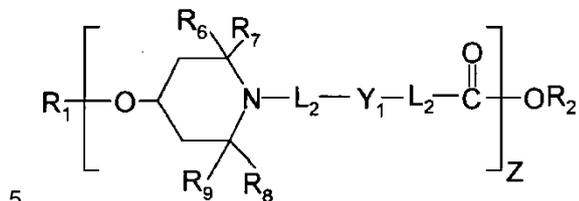




(19)



(20)



donde:

10 R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido, heteroarilo y arilo;

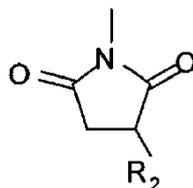
15 Cada uno de los siguientes tipos de grupos orgánicos puede estar sustituido o sin sustituir, es decir, con hidroxilo, carboxi, alcoxi, halo y/o grupos similares, y cualquier combinación de los mismos. Los grupos orgánicos también pueden contener uniones carbonato, ceto, éter y tioéter, así como amida,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

20 R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈ y cicloalquilo C₃-C₈sustituido donde preferiblemente, al menos uno de R₃, R₄ y R₅ es un sustituyente distinto de hidrógeno; sin embargo, en el caso en el que R₃, R₄ y R₅ son todos hidrógeno, el hidróxido de amonio es la forma preferida; R₃ y R₄ o R₄ y R₅ en conjunto pueden representar un grupo divalente que forma un anillo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, p. ej., morfolino, piperidino y similares.

25 R₆, R₇, R₈ y R₉ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido, heteroarilo y arilo;

R₁₀ se selecciona de entre hidrógeno, -OR₆, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido;

R₁₁ se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido, heteroarilo, arilo, -Y₁-R₃ o un grupo succinimido que tiene la fórmula



5

donde

R₁₂ se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido, heteroarilo, arilo y puede estar situado en las posiciones 3, 4 o 5 del anillo aromático;

10 el grupo -N(R₃)(R₄) puede estar situado en las posiciones 3, 4 o 5 del anillo de piridina del compuesto de nitrógeno (5);

los grupos -CO₂R₃ y R₁ pueden estar situados en cualquiera de las posiciones 2, 3, 4, 5 o 6 del anillo de piridina del compuesto de nitrógeno (6);

15 L₁ es un grupo conector divalente seleccionado de entre alquileno C₂-C₂₂; -(CH₂CH₂-Y₁)₁₋₃-CH₂CH₂-; cicloalquileno C₃-C₈; arileno o -CO-L₂-OC-;

L₂ se selecciona de entre alquileno C₁-C₂₂, arileno, -(CH₂CH₂-Y₁)₁₋₃-CH₂CH₂- y cicloalquileno C₃-C₈;

Y₁ se selecciona de entre -OC(O)-, -NHC(O)-, -O-, -S-, -N(R₁)-;

Y₂ se selecciona de entre -O- o -N(R₁)-;

R₁₃ y R₁₄ se seleccionan independientemente de entre -O-R₂ y -N(R₂)₂;

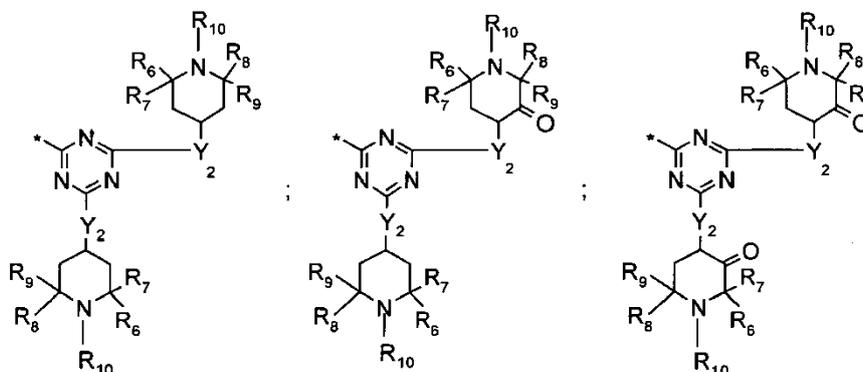
20 Z es un número entero positivo de hasta aproximadamente 20, preferiblemente hasta aproximadamente 6;

m₁ se selecciona de 0 a aproximadamente 10;

n₁ es un número entero positivo seleccionado de 2 a aproximadamente 12;

R₁₅ y R₁₆ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido, heteroarilo, arilo y radical A, donde el radical A se selecciona de entre

25 las estructuras siguientes:



Estructuras del radical A donde * designa la posición de unión.

30

Preferiblemente al menos uno de R₁₅ y R₁₆ es un radical A; y donde la proporción del número de átomos de fósforo en el compuesto que contiene fósforo ácido al número de átomos de nitrógeno básicos en el compuesto orgánico básico es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2, preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,1.

35

El término «alquilo C₁-C₂₂» denota un radical hidrocarburo saturado que contiene de uno a veintidós carbonos y que puede ser de cadena lineal o ramificada. Tales grupos alquilo C₁-C₂₂ pueden ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isopropilo, isobutilo, tercbutilo, neopentilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo y similares. El término «alquilo C₁-C₂₂ sustituido» se refiere a radicales alquilo C₁-C₂₂ como se describió anteriormente que pueden estar

40

sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de entre hidroxilo, carboxilo, halógeno, ciano, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈sustituido, alcoxi C₁-C₆, alcanilo C₂-C₆ y similares.

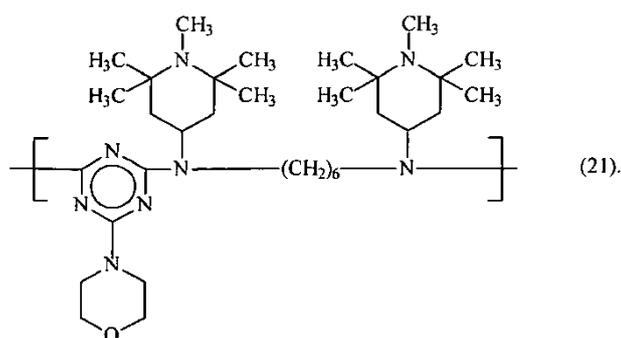
El término «cicloalquilo C₃-C₈» se usa para denotar un radical hidrocarburo cicloalifático que contiene de tres a ocho átomos de carbono. El término «cicloalquilo C₃-C₈ sustituido» se usa para describir un radical cicloalquilo C₃-C₈ como se detalló anteriormente que contiene al menos un grupo seleccionado de entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, 5 hidroxilo, carboxilo, halógeno y similares.

El término «arilo» se usa para denotar un radical aromático que contiene 6, 10 o 14 átomos de carbono en la estructura de anillo aromático conjugado y estos radicales están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos seleccionados de entre alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; fenilo y fenilo sustituido con alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; 10 cicloalquilo C₃-C₈; halógeno; hidroxilo, carboxilo, ciano, trifluorometilo y similares. Los grupos arilo típicos incluyen fenilo, naftilo, fenilnaftilo, antrilo (antraceno) y similares. El término «heteroarilo» se usa para describir radicales cíclicos conjugados que contienen al menos un heteroátomo seleccionado de entre azufre, oxígeno, nitrógeno o una combinación de estos en combinación con de dos a aproximadamente diez átomos de carbono y estos radicales heteroarilo sustituidos con los grupos anteriormente mencionados como posibles sustituyentes en el radical arilo. 15 Los radicales heteroarilo típicos incluyen: 2- y 3-furilo, 2- y 3-tienilo, 2- y 3-pirrolilo, 2-, 3- y 4-piridilo, benzotiofen-2-ilo; benzotiazol-2-ilo, benzoxazol-2-ilo, benzimidazol-2-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, isotiazol-5-ilo, imidazol-2-ilo, quinolilo y similares.

Los términos «alcoxi C₁-C₆» y «alcanoiloxi C₂-C₆» se usan para representar los grupos -O-C₁-C₆-alquilo y -OCOC₁-C₆-alquilo, respectivamente, donde «alquilo C₁-C₆» denota un hidrocarburo saturado que contiene 1-6 átomos de carbono, que puede ser de cadena lineal o ramificada, y que puede estar además sustituido con uno o más grupos seleccionados de entre halógeno, metoxilo, etoxilo, fenilo, hidroxilo, carboxilo, acetiloxilo y propioniloxilo. El término «halógeno» se usa para representar flúor, cloro, bromo y yodo, sin embargo, se prefieren cloro y bromo.

El término «alquileo C₂-C₂₂» se usa para denotar un radical hidrocarburo divalente que contiene de dos a veintidós carbonos y que puede ser de cadena lineal o ramificada y que puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre hidroxilo, carboxilo, halógeno, alcoxi C₁-C₆, alcanoiloxi C₂-C₆ y arilo. El término «cicloalquileo C₃-C₈» se usa para denotar radicales cicloalifáticos divalentes que contienen de tres a ocho átomos de carbono y estos están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁-C₆. El término «arileño» se usa para denotar 30 radicales 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileño y estos opcionalmente sustituidos con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y halógeno.

Las aminas impedidas preferidas contienen restos piperidinilo sustituidos con alquilo y/o restos triazina, más preferiblemente las aminas impedidas en las que al menos un grupo amina está sustituido tanto por un resto triazina como por un resto piperidina sustituido con alquilo. En las aminas impedidas más preferidas, los restos que 35 contienen grupo amino están unidos a un grupo alquileo, preferiblemente un grupo (-CH₂)_n en el que n es de 2 a 12, preferiblemente de 4-10 y más preferiblemente 6 u 8. La amina impedida más preferida es Cyasorb® UV-3529, que contiene unidades repetidas de la fórmula:



40

La sal del componente amina puede prepararse juntando el compuesto que contiene fósforo ácido y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno básico o hidróxido de amonio de una forma adecuada. Una forma adecuada es cualquier procedimiento que implica la puesta en contacto del ácido que contiene fósforo ácido con el compuesto orgánico básico o el hidróxido de amonio. Por ejemplo, el compuesto que contiene fósforo ácido y el compuesto 45 orgánico que contiene nitrógeno básico o el hidróxido de amonio se pueden disolver en disolventes apropiados y mezclar las soluciones, seguido de precipitación del producto de reacción, mezcla del ácido que contiene fósforo y el compuesto orgánico básico o el hidróxido de amonio sin disolvente; y similares.

La proporción del número de grupos ácidos en el compuesto de fósforo ácido al número de átomos de nitrógeno

básicos en el compuesto orgánico básico o el hidróxido de amonio puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2, preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,1. Las composiciones que contienen un exceso grande de compuestos de fósforo ácidos sin reaccionar pueden derivar en corrosión de los equipos del proceso durante la fabricación de poliéster, la fabricación de concentrado (si lo hay) o la fabricación de preforma.

Como el sistema catalizador usado en la invención se puede desactivar, al menos parcialmente, con facilidad, los compuestos de fósforo que anteriormente se encontró que eran menos eficaces con sistemas catalizados por antimonio, tales como los ésteres completos de compuestos de fósforo ácidos, como los triésteres de fosfato, se pueden usar ahora eficazmente en el fundido polimérico y el proceso de la invención. Asimismo, los compuestos de fósforo que se encontró que provocaban un aumento de turbidez con sistemas catalizados por antimonio, tales como el ácido fosforoso, se pueden usar como un desactivador con el sistema catalizador de la presente invención sin que provoquen aumento de la turbidez debido a la reducción a metal que, en el caso de sistemas catalizados por antimonio, imparte un color gris o negro al poliéster.

La cantidad del compuesto de fósforo u otro desactivador de catalizador usados en este proceso es eficaz para reducir la cantidad de AA generado tras la fusión de las partículas de polímero, que se producen mediante un proceso de fabricación en fase fundida, desactivando parcialmente o totalmente la actividad catalítica de la combinación de catalizadores de titanio o de dichos (i) átomos de aluminio y (ii) átomos de metal alcalinotérreo o átomos de metal alcalino o residuos de compuesto alcalino. La cantidad de AA generado tras la fusión que se puede tolerar depende de la aplicación de uso final y con frecuencia del propietario de la marca de bebidas concreta implicado. Las preformas usadas para fabricar botellas de agua con frecuencia tienen especificaciones inferiores en cuanto al AA que las preformas usadas para fabricar botellas de bebidas no alcohólicas carbonatadas (CSD). Por ejemplo, el nivel máximo aceptable de AA en preformas para CSD puede ser de aproximadamente 8 ppm, mientras que el nivel máximo aceptable de AA en algunas preformas para agua puede ser de aproximadamente 3 ppm. Las preformas previstas para uso para los mercados tanto de CSD como de agua, preformas de uso doble, con frecuencia tienen especificaciones en cuanto al AA similares a las preformas usadas únicamente en el mercado del agua. La cantidad de compuesto de fósforo u otro desactivador de catalizador usada depende del objetivo del poliéster, que depende de la aplicación de uso final y/o el fabricante de la marca de bebidas implicado. Por ejemplo, el nivel de fósforo objetivo en el PET será más alto para aplicaciones para agua o uso doble que para aplicaciones para CSD. Como la adición tardía de desactivador de catalizador puede provocar pérdida de V.It., debe añadirse la cantidad mínima posible de desactivador para conseguir el nivel de AA objetivo en la pieza para una aplicación dada. Si el desactivador es corrosivo, esta es otra razón para usar la cantidad mínima posible de desactivador para conseguir el nivel de AA objetivo en la pieza para una aplicación dada.

En el caso de un catalizador de policondensación de titanio, donde el desactivador de catalizador comprende un compuesto de fósforo, el desactivador está presente en una proporción molar P:Ti (de P:Ti) de al menos 0,7:1 o al menos 1:1.

En otra forma de realización, un intervalo deseable de átomos de titanio es de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 ppm basado en el peso del poliéster, o de aproximadamente 4 ppm a aproximadamente 15 ppm, o de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 10 ppm. Como uno de los beneficios de la invención es la facilidad con que el sistema catalizador puede ser desactivado, se debe tener cuidado de no añadir el compuesto de fósforo u otro desactivador demasiado pronto, ya que esto retardaría la velocidad de policondensación. La adición de la cantidad final de fósforo deseado se debe completar solo tras la finalización sustancial de la policondensación y a partir de entonces, y preferiblemente, la cantidad final de compuesto de fósforo deseado no se debe añadir al fundido polimérico en el proceso de fabricación en fase fundida hasta la finalización sustancial de la policondensación o a partir de entonces.

En las formas de realización en las que los compuestos de fósforo se añaden en la polimerización en fase fundida, por la cantidad final de fósforo se entiende la cantidad final de fósforo deseada en el polímero de poliéster que sale del proceso de fabricación en fase fundida o que aparece en un gránulo. Si se desea, se puede añadir una cantidad parcial de compuesto de fósforo de forma temprana en el proceso de fabricación en fase fundida, tal como al inicio de la policondensación, siempre y cuando una parte del fósforo que representa la cantidad final se añada de forma tardía en el curso de la policondensación o a partir de entonces, pero antes de la solidificación tal como se explica con más detalle a continuación. Para maximizar las velocidades de policondensación y/o producción, la mayoría, o preferiblemente el grueso, o más preferiblemente la totalidad del compuesto de fósforo, se añade de forma tardía al proceso de fabricación en fase fundida. Los expertos en la materia saben que los procesos que implican intercambio de éster pueden requerir la adición de un compuesto de fósforo inmediatamente después del intercambio de éster para desactivar el catalizador del intercambio de éster. Si el catalizador del intercambio de éster también se

proporciona como al menos parte de la catálisis en la zona de policondensación, se omite la adición de fósforo tras el intercambio de éster.

5 Para minimizar la pérdida de V.lt. si se añaden grandes cantidades de fósforo, o para minimizar más la pérdida potencial de V.lt. incluso si se añaden cantidades moderadas u óptimas de fósforo, es deseable añadir el compuesto de fósforo puro, es decir, sin dilución adicional, como en el caso de un 85 % o más de ácido fosfórico. Si se utiliza un vehículo, es preferible que ese vehículo no sea reactivo, es decir, que no rompa la cadena del polímero ni aumente las tasas de generación de AA. Se sabe que el agua, los alcoholes, los glicoles y el PET de bajo peso molecular rompen la cadena de polímero. Una vez que se conocen la cantidad mínima del compuesto de fósforo y la pérdida
10 de V.lt. asociada, el proceso en fase fundida se puede llevar a cabo de tal forma que la V.lt., conseguida antes de la desactivación/estabilización, sea superior en la cantidad de pérdida de V.lt. esperada de tal forma que se pueda conseguir la V.lt. objetivo.

Una vez que se ha obtenido la V.lt. deseada en la zona del terminador y se ha añadido el desactivador de catalizador de forma tardía, el fundido generalmente se procesa para convertir el PET fundido en gránulos sólidos amorfos. Habitualmente, el peso de un único gránulo sólido amorfo estará en el intervalo de 0,01 a 10 gramos. Una V.lt. adecuada de la fase fundida puede variar de 0,5 dL/g a 1,2 dL/g. Sin embargo, una ventaja del presente proceso es que la etapa de tratamiento en estado sólido se puede evitar opcionalmente. La polimerización en estado sólido se usa habitualmente para aumentar el peso molecular (y la V.lt.) de los gránulos en el estado sólido,
20 normalmente en al menos 0,05 unidades, y más habitualmente de 0,1 a 0,5 unidades.

El procedimiento y los equipos para la conversión del polímero fundido que sale de los reactores de fase fundida en gránulos no están limitados y cualquier sistema convencional usado para la fabricación de gránulos es adecuado en la puesta en práctica de la invención. Por ejemplo, las hebras del fundido de polímero de poliéster se enfrían al
25 menos superficialmente por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero para formar un polímero de poliéster enfriado, seguido de granulación del polímero de poliéster enfriado para formar gránulos amorfos sólidos. Estos gránulos se pueden cristalizar opcionalmente. Como alternativa, el polímero fundido se puede extruir a través de una matriz y cortar en gránulos prácticamente en el momento antes de que el polímero de poliéster se enfríe por debajo de su temperatura de transición vítrea. Estos gránulos se pueden cristalizar opcionalmente antes de que el
30 polímero se enfríe por debajo de su temperatura de transición vítrea.

Se debe tener en cuenta que, para algunos polímeros de poliéster, la cristalización y/o el «tratamiento en estado sólido» pueden ser muy difíciles. Por ejemplo, el PET que comprende ciclohexanodimetanol (CHDM) copolimerizado en cantidades del 15 por ciento en peso o más del componente diol es amorfo o tiene un porcentaje de cristalinidad
35 bajo (p. ej., inferior al 1 % de cristalinidad o inferior al 5 % de cristalinidad o inferior al 10 % de cristalinidad). Por lo tanto, en una forma de realización de la invención, específicamente en lo que se refiere a partículas de polímero de poliéster sólidas, dichas partículas están limitadas a aquellas combinaciones de materiales copolimerizados (p. ej., diácidos y dioles) que se pueden cristalizar con bastante facilidad, habitualmente con un porcentaje de cristalinidad de al menos el 10 % o al menos el 20 %.

40 En una forma de realización preferida, el proceso en cuestión difiere sustancialmente de los procesos anteriores en los que se puede producir un producto de viscosidad inherente suficientemente alta directamente en la fase fundida, sin implicar necesidad alguna de un tratamiento en estado sólido posterior, normalmente denominada «tratamiento en estado sólido». El hecho de evitar el tratamiento en estado sólido puede incluso permitir también el moldeo
45 directo del fundido. Estas ventajas se consiguen mediante el uso de al menos un catalizador de policondensación junto con desactivador de catalizador, tal como ácido fosfórico o sales de amina de ácidos que contienen fósforo, añadidos de forma tardía en la etapa de policondensación. Sorprendentemente, se ha descubierto que el presente procedimiento puede permitir una reducción del tiempo de policondensación, genera un producto de viscosidad inherente adecuada sin tratamiento en estado sólido y produce un producto sólido que exhibe menor contenido de
50 acetaldehído residual en las partículas de poliéster sólidas, menor generación de acetaldehído tras la fusión y una concentración de extremos vinilo relativamente alta.

Las partículas sólidas producidas en el proceso en fase fundida tienen preferiblemente una tasa de generación de acetaldehído, cuando se mide en un plastómetro de extrusión a 295 °C durante 5 minutos, de 20 ppm o menos, o 18
55 ppm o menos, o 16 ppm o menos, o 13 ppm o menos, u 11 ppm o menos, o 10 ppm o menos, u 8 ppm o menos. El proceso de la invención no requiere la fusión de las partículas a 295 °C durante 5 minutos para la fabricación de artículos moldeados. En el caso de medición de la tasa de generación de acetaldehído en preformas, basta con usar el procedimiento de la norma ASTM F2013-00 como se describió anteriormente sin someter las preformas a una historia de fusión adicional, ya que como consecuencia de la fabricación de una preforma, los gránulos se funden en
60 una extrusora antes del moldeo por inyección. Cuando se alimentan partículas de poliéster a una extrusora, hecho

que es parte de una máquina de moldeo por inyección, las preformas de 567 g fabricadas a partir de las partículas de poliéster sólidas de la invención tienen un nivel de AA de 10 ppm o menos, 8 ppm o menos, 6 ppm o menos, o 5 ppm o menos, o 4 ppm o menos, en todas las condiciones de fabricación, pero con fines de determinación del nivel de generación de AA, el nivel se determina a una temperatura de cilindro de aproximadamente 285 °C y un tiempo de residencia del fundido de aproximadamente 2 minutos.

Las partículas sólidas producidas en el proceso de fabricación en fase fundida tienen preferiblemente una concentración de extremos vinilo de 0,8 µeq/g o más, o 1,0 µeq/g o más, o 2,0 µeq/g o más, o 3,0 µeq/g o más, o 5 µeq/g o más.

Las partículas de la invención se empaquetan directamente o indirectamente a granel en contenedores de transporte y, a continuación, se envían a clientes o distribuidores. Es preferible someter las partículas cristalizadas a cualquier forma de realización del proceso descrita en el presente documento sin polimerización en estado sólido de las partículas en cualquier momento previo al empaquetado de las partículas en contenedores de transporte. Con la excepción de la polimerización en estado sólido, las partículas pueden someterse a numerosas etapas de procesamiento adicionales entre cualquiera de las etapas expresadas.

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

Los contenedores de transporte contienen partículas de polímero de poliéster a granel. Las partículas a granel ocupan un volumen de al menos 3 metros cúbicos. En formas de realización preferidas, las partículas a granel en los contenedores de transporte ocupan un volumen de al menos 5 metros cúbicos, o al menos 10 metros cúbicos. Habitualmente, el peso de una única partícula de polímero de poliéster acabada estará en el intervalo de 0,01 a 10 gramos.

En una forma de realización, se proporcionan partículas de polímero de poliéster acabadas que tienen una V.It. promedio de al menos 0,68 dL/g, o 0,70 dL/g, o 0,72 dL/g, o 0,74 dL/g, o 0,76 dL/g, o 0,80 dL/g, obtenidas en una polimerización en fase fundida y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o menos o de 5 ppm o menos; donde dichas partículas comprenden un nivel de aluminio en una cantidad de al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 8 ppm, o al menos 11 ppm, o al menos 15 ppm, basado en el peso de los polímeros. Preferiblemente, las partículas de poliéster en el contenedor de transporte también tienen una concentración de extremos vinilo de al menos 0,8 µeq/g o más, o 1,0 µeq/g o más, o 2,0 µeq/g o más, o 3,0 µeq/g o más, o 5 µeq/g o más. Preferiblemente, las partículas de poliéster en el contenedor de transporte también tienen un grado de cristalinidad de al menos un 20 %, preferiblemente al menos un 30 %; y las partículas también contienen un nivel distinto de cero de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino, junto con un nivel distinto de cero de fósforo. Más preferiblemente, la generación de AA de tales partículas es inferior a 20 ppm, o inferior a 18 ppm, o inferior a 16 ppm, o inferior a 14 ppm, o inferior a 12 ppm, o inferior a 10 ppm, y las partículas tienen un brillo L* de al menos 55, o al menos 60, o al menos 65, al menos 70, o al menos 73, o al menos 76 y carecen de eliminadores de AA. Las partículas se colocan preferentemente en un contenedor de transporte. Más preferiblemente, las partículas no se han polimerizado en estado sólido. Por partículas «acabadas» se entiende partículas que se han sometido por parte del fabricante de partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula lista para ser alimentada en tolvas de secado asociadas a una máquina de moldeo o directamente a una máquina de moldeo usada para convertir las partículas en artículos, sin etapas de procesamiento posteriores realizadas por el fabricante de partículas.

Los productos moldeados pueden formarse a partir de los productos en fase fundida mediante cualquier técnica convencional conocida por los expertos en la materia. Por ejemplo, los productos en fase fundida, opcionalmente polimerizados en estado sólido, que se cristalizan hasta un grado de cristalización de al menos un 10 %, son alimentados a una máquina para extrusión del fundido y moldeo por inyección del fundido en formas tales como preformas adecuadas para moldeo por estiramiento-soplado a recipientes para bebidas o alimentos, o una máquina para moldeo por inyección, o una máquina para simplemente extruir a otras formas tales como láminas. Se conocen los procesos adecuados de formación de los productos e incluyen extrusión, moldeo por extrusión-soplado, colada continua, moldeo por inyección, un proceso de fundido a molde, moldeo por estiramiento-soplado (SBM, por su sigla en inglés), termoconformado y similares.

Los ejemplos de las clases de productos moldeados que se pueden formar a partir de los productos en fase fundida y la composición de polímero de poliéster de la invención incluyen láminas, películas, envases y recipientes tales

- como preformas, botellas, frascos y bandejas; varillas; tubos; tapas; filamentos y fibras. Las botellas para bebidas fabricadas a partir de tereftalato de polietileno adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y las botellas para bebidas termofijadas adecuadas para contener bebidas que se llenan en caliente en las botellas, son ejemplos de los tipos de botellas que se fabrican a partir de las partículas cristalizadas de la invención. Los ejemplos de bandejas son las que son para horno tradicional y microondas y otras bandejas de CPET. En otra forma de realización, el artículo moldeado carece preferiblemente de un eliminador de acetaldehído orgánico. Preferiblemente, los ingredientes añadidos a las partículas de poliéster sólidas en la etapa de procesamiento en fundido no incluyen eliminadores de acetaldehído orgánicos.
- 5
- 10 Como se describió anteriormente, los desactivadores de catalizador se añaden de forma tardía en el curso de la policondensación o a partir de entonces, pero antes de la solidificación. También es posible añadir una pequeña cantidad de desactivador de forma más temprana en el proceso de fabricación en fase fundida cuando se añade el grueso del desactivador de forma tardía en la fabricación en fase fundida. Además de la forma de realización en la que la cantidad total de desactivador se añade durante el proceso de fabricación del polímero de poliéster en fase fundida, en otra forma de realización, una parte de la cantidad total de desactivador se añade al polímero de poliéster en al menos dos etapas, una en el proceso de fabricación del polímero de poliéster en fase fundida y otra vez en cualquier punto posterior a que el polímero de poliéster se haya solidificado y antes que se forme el artículo a partir del polímero de poliéster, tal como durante el procesamiento en fundido del polímero de poliéster hecho en una extrusora o una máquina de moldeo por inyección para la fabricación del artículo. En otra forma de realización adicional, la cantidad total de desactivador se añade tras la solidificación y antes de la fabricación del artículo.
- 15
- 20

La adición parcial o total del compuesto de fósforo tras la solidificación de un proceso de fabricación en fase fundida puede realizarse combinando en fundido el desactivador de catalizador con las partículas de polímero de poliéster para formar un concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster que contienen un compuesto o compuestos desactivadores de catalizador dispersos aleatoriamente, tras lo cual, el concentrado se alimenta a la zona de procesamiento del fundido para la fabricación de un artículo junto con una corriente de alimentación de partículas de poliéster; o se puede añadir una corriente de compuestos desactivadores de catalizador directamente como una corriente pura, o en una suspensión o dispersión hecha con un vehículo líquido, junto con una corriente de las partículas de polímero de poliéster a la zona de procesamiento en fundido para fabricar los artículos. Por tanto, se proporciona una forma de realización en la que los polímeros de poliéster cristalinos se producen a partir de un proceso en fase fundida sin adición tardía de desactivador de catalizador, seguido de mezcla del desactivador de catalizador con el polímero de poliéster mediante una extrusión de la mezcla o en la parte de la extrusora del proceso de moldeo por inyección tal como la usada para mezclar en fundido ingredientes sólidos, líquidos o fundidos en una corriente de polímero de poliéster en una extrusora, o la usada para fabricar un artículo moldeado mediante una extrusión en el proceso de moldeo por inyección, o mezclando en cualquier otro dispositivo.

25

30

35

En esta forma de realización, el dispositivo de mezclado en el que se introduce el desactivador de catalizador puede ser parte del proceso de moldeo por inyección, o puede ser una etapa independiente previa al moldeo por inyección. El desactivador de catalizador se puede introducir puro, en un vehículo líquido o mediante un concentrado polimérico. Se prefiere la introducción pura o en un vehículo líquido, ya que la reacción del desactivador de catalizador con el catalizador en el vehículo polimérico puede reducir la eficacia. Si el desactivador de catalizador es un líquido y se añade puro o en un vehículo líquido, se puede usar una mezcladora en condiciones ambientales para recubrir los gránulos con el aditivo líquido antes de su entrada en una extrusora. Si se usa la vía del concentrado polimérico, los gránulos de concentrado se pueden mezclar en seco en condiciones ambientales con los gránulos fabricados exclusivamente en la fase fundida para fabricar una mezcla de tipo «sal y pimienta». Estos mismos comentarios y estrategias también se pueden aplicar a la mezcla en fundido del desactivador de catalizador con gránulos sometidos a tratamiento en estado sólido.

40

45

Esta forma de realización es particularmente útil si los gránulos se han polimerizado en estado sólido. En algunos casos, la incorporación del desactivador de catalizador en la fase fundida reduce la velocidad del tratamiento en estado sólido. Si se desea polimerizar en estado sólido los gránulos de poliéster, es conveniente añadir el desactivador de catalizador después de que los gránulos hayan experimentado un proceso de polimerización en estado sólido.

50

La presente invención se puede ilustrar además con los ejemplos adicionales de formas de realización de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

55

Ejemplos

60

El oligómero de PET usado como material de partida en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 1 tiene una conversión de aproximadamente un 94 a un 96,5 % mediante RMN de protón. El nivel de concentración de ácido isoftálico es de aproximadamente un 2,0 a un 2,2 % molar. El nivel de concentración de dietilenglicol es de aproximadamente un 4,6 a un 4,8 % molar.

5

El ajuste del agitador y el matraz puede afectar al tiempo de terminador requerido durante ciclos terminados con torque. Se selecciona un agitador de palas para que tenga un ajuste típico con el matraz usado. Antes del ciclo, se pone pasta de dientes en el matraz, que a continuación se equipa con un agitador de palas, cabeza polimérica, tubo de teflón tapado y manguera. El matraz se invierte a medida que el agitador es empujado hacia arriba y girado a

10

mano. Se miden las áreas claras a ambos lados del centro. La anchura de las áreas claras debe sumar un total de entre 1,7 y 2,7 cm. El matraz se enjuaga con agua y acetona antes de su uso. Para la policondensación, el oligómero molido (103 g) se pesa en un matraz de medio litro de fondo redondo y una sola boca seleccionado para el párrafo anterior. Se añade la solución o mezcla de catalizador al matraz. El matraz está equipado con un agitador de palas de acero inoxidable de 316 L seleccionado para el párrafo anterior y una

15

cabeza polimérica de vidrio equipada con tubo de teflón tapado y manguera. Tras fijar la cabeza polimérica a un brazo lateral y una manguera de purgado, se realizan dos purgas de nitrógeno a 0,5 torr. Los discos poliméricos fabricados en el laboratorio se enfrían desde el exterior (donde el polímero se encuentra con el matraz) hacia el interior (donde el polímero se encuentra con la varilla agitadora; la parte más profunda del disco

20

está en el centro de la posición de la varilla agitadora). Mientras los discos poliméricos fabricados en el laboratorio están enfriando, se puede producir algo de generación de AA. En un ambiente de producción para fabricación industrial, las hebras fundidas o los glóbulos de fundido que se convierten en partículas o gránulos son mucho más finas y se enfrían mucho más rápidamente que los discos relativamente grandes o se someten activamente a enfriamiento rápido. El porcentaje de reducción de AA libre todavía resulta interesante como punto de comparación

25

Ejemplo comparativo 1:

El oligómero y procedimiento usados se describen en los párrafos anteriores de la sección ejemplos. Se fabrica una

30

solución de Sb al 0,94 % p/p a partir de triacetato de antimonio en etilenglicol. Se calientan el isopropóxido de aluminio, hidróxido de litio y etilenglicol hasta 125 °C en una botella abierta, que está equipada con una purga de nitrógeno, una barra agitadora magnética y un termopar. La mezcla se calienta durante

35

aproximadamente 3,5 h una vez que se alcanzan 125 °C. El nivel de Al objetivo es un 0,3 % en peso y la proporción Li:Al objetivo es 1, 3 o 5. Por ICP-OES, la mezcla con la proporción molar Li:Al de 1 tiene un 0,33 % en peso de Al y un 0,084 % en peso de Li. Por ICP-OES, la mezcla con la proporción molar Li:Al de 3 tiene un 0,33 % en peso de Al y un 0,28 % en peso de Li. Por ICP-OES, la mezcla con la proporción molar Li:Al de 5, que se calienta durante aproximadamente 3 horas, tiene un 0,38 % en peso de Al y un 0,45 % en peso de Li.

40

El reactor de polimerización se opera con control mediante un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar el siguiente conjunto de condiciones experimentales. Para los controles de Sb, las temperaturas de las etapas 5-12 son 280 °C. Para los ciclos experimentales, la temperatura indicada en la Tabla 8 es la única usada en el conjunto de condiciones para las etapas 5-12. El objetivo de aluminio es 10, 25 o 40 ppm. La proporción molar Li:Al objetivo es 1, 3 o 5.

45

Etapa	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vacío (torr)	Agitación (rpm)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200

Etapas	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Vacío (torr)	Agitación (rpm)
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	500#	285	0,5	30

• = rampa; # = terminación con torque

El sistema de agitación se calibra automáticamente en par de torsión entre las etapas 4 y 5. La etapa del terminador (n.º 12) se termina cuando el objetivo de par de torsión del terminador se alcanza o se supera en tres ocasiones independientes. No se añade compuesto de fósforo a ninguno de los ciclos del ejemplo.

5

Muestra	Temp. (°C)	Tiempo de finalización (min)	ICP prom. Al (ppm)	ICP prom. Li (ppm)	ICP prom. PM Li:Al (ppm)	V.lh. (dL/g)	V.lt. (dL/g)
184	275	278,24	11,8	2,65	0,87	0,847	0,899
185	285	182,83	11,7	2,65	0,88	0,88	0,936
186	285	170,02	11,35	2,55	0,87	0,882	0,939
199*	275	167,72	37,1	9,9	1,04	0,897	0,956
5	285	73,02	39,25	9,8	0,97	0,879	0,935

*Los datos de ICP presentados en -199 son de una única medición.

Muestra	ICP prom. Al (ppm)	ICP prom. PM Li:Al (ppm)	VEG (ídem)	GEN AA 295/5 (ppm)
184	11,8	0,87	1,1	18,12
185	11,7	0,88	2,3	22,11
186	11,35	0,87	2,1	21,89
199	37,1	1,04	0,2	26,14
5	39,25	0,97	0,2	25,04

- 10 En ausencia de un desactivador de catalizador, los niveles relativamente bajos de Al combinados con proporciones molares Li:Al relativamente bajas deriva en concentraciones de grupo terminal vinilo de 0,8 $\mu\text{eq/g}$ o superiores y generación de AA a 295 °C durante 5 min (Gen AA 295/5) inferior o igual a 22 ppm o muy próxima a ella. Por ejemplo, véanse las muestras 184, 185 y 196 en la Tabla 1. A la temperatura de policondensación más alta de 285 °C (Muestras 185 y 196), hay más grupos terminales vinilo (VEG) y más generación de AA; sin embargo, los
- 15 extremos vinilo aumentan más en forma de porcentaje que la generación de AA. En los tres casos (muestras 184, 185 y 196), se puede teorizar que el bajo nivel de Al y la baja proporción molar Li:Al no confieren actividad catalítica suficiente para convertir los extremos vinilo en AA; sin embargo, la teoría no es vinculante. Para otras muestras sin desactivador de catalizador (muestras 199 y 5), hay niveles de Al y Li más altos, que podrían derivar en actividad catalítica suficiente para convertir más VEG en AA; por lo tanto, las cifras de VEG son inferiores a 0,8 $\mu\text{eq/g}$, y las
- 20 cifras de Gen AA 295/5 son superiores a 22 ppm. Los tiempos de terminador más cortos respaldan la mayor actividad catalítica de las muestras fabricadas con niveles de Al y Li superiores. Para polímeros calentados a 275 °C, la muestra fabricada con niveles de Al y Li superiores (muestra 199) tiene un tiempo de terminador aproximadamente 111 minutos más corto que el de la muestra fabricada con niveles de Al y Li inferiores (muestra 184). Para polímeros calentados a 285 °C, la muestra fabricada con niveles de Al y Li superiores (muestra 5) tiene
- 25 un tiempo de terminador aproximadamente 103 minutos más corto de media que los de las muestras fabricadas con niveles de Al y Li inferiores (muestras 185 y 196).

Ejemplo 1:

- 30 El oligómero y procedimiento usados se describen al inicio de la sección ejemplos. La solución de antimonio y las mezclas de litio/aluminio usadas se describen en el ejemplo comparativo 1. El objetivo de aluminio es 10, 25 o 40 ppm. La proporción molar Li:Al objetivo es 1, 3 o 5. La proporción molar de fósforo a metales (PM P:M) objetivo es 0, 0,5 o 1, donde los moles de metales del denominador son la suma de los moles de Li más los moles de Al.

ES 2 674 359 T3

Cuando la PM P:M es distinta de cero en la Tabla 2, se añade un 85 % de ácido fosfórico en la etapa 14 del siguiente conjunto de condiciones de polimerización. Dependiendo del objetivo de fósforo, se añade un 85 % de ácido fosfórico sin dilución para los objetivos superiores o como una solución 50:50 o 1:1 de ácido fosfórico al 85 % y agua Millipore para los objetivos inferiores. Una excepción es la Muestra 12, en la que se usa una solución 75:25 de ácido fosfórico (85 %):agua Millipore.

El reactor de polimerización se opera con control mediante un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar el siguiente conjunto de condiciones. La temperatura indicada en la tabla 2 es la única usada en las etapas 5 a 16 del conjunto de condiciones. Los tiempos de terminador de la etapa 12 están basados en los 10 tiempos de terminador determinados de una forma análoga a los mostrados en el ejemplo comparativo 1.

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

• = rampa

El sistema de agitación se calibra automáticamente en par de torsión entre las etapas 4 y 5. Calibración en par de torsión significa que el par de torsión de base, que es el par de torsión antes de que el polímero empieza a acumularse considerablemente, se determina y sustrae del par de torsión medido a medida que aumenta el peso molecular del polímero.

Tabla 2

Muestra	Proporción molar Li:Al	Temp. (°C)	Proporción molar P:M	Tiempo de terminador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP PM Li:Al	ICP P (ppm)	ICP PM P:M
21	1	275	0	274	9,2	2,4	1,01	0	0,0
71	1	275	1	274	10,6	2,5	0,92	21,1	0,9
10	1	285	0	174	9,6	2,5	1,01	3,4	0,2
39	1	285	1	174	10,8	2,5	0,9	12,9	0,5
49	3	280	0,5	182	9	8	3,46	26,7	0,6
50	5	275	0	189	10,9	11,4	4,07	2	0,0

ES 2 674 359 T3

Muestra	Proporción molar Li:Al	Temp. (°C)	Proporción molar P:M	Tiempo de terminador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP PM Li:Al	ICP P (ppm)	ICP PM P:M
72	5	275	1	189	13,4	11,9	3,45	55,4	0,8
25	5	285	0	90	11,4	11,1	3,78	1,9	0,0
67	5	285	1	90	9,5	11,1	4,54	62,4	1,0
66	1	280	0,5	143	26,3	6	0,89	29,8	0,5
26	3	280	0	114	21,2	17,2	3,15	1,8	0,0
1	3	280	0,5	114	23,2	19,3	3,23	50,2	0,4
2	3	280	0,5	114	24,6	19,6	3,1	61,6	0,5
3	3	280	0,5	114	24,8	19,5	3,06	59,5	0,5
27	3	280	0,5	114	24,7	18,5	2,91	46,3	0,4
28	3	280	0,5	114	22	17,7	3,13	44,7	0,4
29	3	280	0,5	114	22,8	18,3	3,12	55,3	0,5
57	3	280	0,5	114	23	18,3	3,09	43,7	0,4
58	3	280	0,5	114	22,8	18,9	3,22	51,3	0,5
59	3	280	0,5	114	24,5	18,5	2,94	54,4	0,5
73	3	285	0,5	64	24	18,6	3,01	47,6	0,4
69	5	280	0,5	84	25	28,4	4,42	85,4	0,5
20	1	275	0	163	36,7	9,2	0,97	0	0,0
48	1	285	0	63	37,6	9,7	1	2	0,0
47	1	285	1	63	40,4	9,95	0,96	123,4	1,3
76	1	285	1	63	37,8	9,9	1,02	99,4	1,1
51	5	275	0	129	35,3	44,8	4,93	2	0,0
56	5	285	0	29	37,7	45,7	4,71	2	0,0
77	5	285	1	29	36,8	42,85	4,53	299,4	1,3
6		280		100					
7		280		100					
8		280		100					
31		280		100					
32		280		100					
33		280		100					
60		280		100					
61		280		100					
64		280		100					
Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Temp. (°C)	XRF Sb (ppm)	XRF P (ppm)	V.lh. (dL/g)	V.lt. (dL/g)	
21	9,2	2,4	0	275			0,784	0,828	

ES 2 674 359 T3

Muestra	Proporción molar Li:Al	Temp. (°C)	Proporción molar P:M	Tiempo de terminador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP PM Li:Al	ICP P (ppm)	ICP PM P:M
71	10,6	2,5	21,1	275				0,775	0,818
10	9,6	2,5	3,4	285				0,86	0,914
39	10,8	2,5	12,9	285				0,823	0,872
49	9	8	26,7	280				0,895	0,953
50	10,9	11,4	2	275				0,876	0,932
72	13,4	11,9	55,4	275				0,781	0,825
25	11,4	11,1	1,9	285				0,87	0,925
67	9,5	11,1	62,4	285				0,775	0,818
66	26,3	6	29,8	280				0,843	0,894
26	21,2	17,2	1,8	280				0,889	0,947
1	23,2	19,3	50,2	280				0,869	0,924
2	24,6	19,6	61,6	280				0,824	0,873
3	24,8	19,5	59,5	280				0,83	0,88
27	24,7	18,5	46,3	280				0,813	0,861
28	22	17,7	44,7	280				0,813	0,861
29	22,8	18,3	55,3	280				0,82	0,868
57	23	18,3	43,7	280				0,812	0,859
58	22,8	18,9	51,3	280				0,841	0,892
59	24,5	18,5	54,4	280				0,818	0,866
73	24	18,6	47,6	285				0,822	0,871
69	25	28,4	85,4	280				0,773	0,816
20	36,7	9,2	0	275				0,855	0,908
48	37,6	9,7	2	285				0,835	0,885
47	40,4	9,95	123,4	285				0,714	0,75
76	37,8	9,9	99,4	285				0,723	0,76
51	35,3	44,8	2	275				0,89	0,948
56	37,7	45,7	2	285				0,804	0,85
77	36,8	42,85	299,4	285				0,658	0,688
6				280	238,6	74,5		0,728	0,766
7				280	242,1	72,1		0,746	0,786
8				280	226,4	65,8		0,763	0,804
31				280	229,8	92,8		0,708	0,743
32				280	238	57,2		0,769	0,811
33				280	234,9	65,3		0,764	0,806
60				280	241,8	110,4		0,758	0,799

ES 2 674 359 T3

Muestra	Proporción molar Li:Al	Temp. (°C)	Proporción molar P:M	Tiempo de terminador (min)	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP PM Li:Al	ICP P (ppm)	ICP PM P:M
61				280	245,9	119,2	0,792	0,837	
64				280	245,3	104,2	0,776	0,819	
Muestra	ICP Al (ppm)	Proporción molar Li:Al	ICP Li (ppm)	Temp. (°C)	Proporción molar P:M	ICP P (ppm)	% de crist.		
21	9,2	1	2,4	275	0	0	39,6		
71	10,6	1	2,5	275	1	21,1	37,1		
10	9,6	1	2,5	285	0	3,4	34,4		
39	10,8	1	2,5	285	1	12,9	34,8		
49	9	3	8	280	0,5	26,7	34,3		
50	10,9	5	11,4	275	0	2	32,7		
72	13,4	5	11,9	275	1	55,4	33,9		
25	11,4	5	11,1	285	0	1,9	39,3		
67	9,5	5	11,1	285	1	62,4	38,9		
66	26,3	1	6	280	0,5	29,8	36,5		
26	21,2	3	17,2	280	0	1,8	50,4		
1	23,2	3	19,3	280	0,5	50,2	38		
2	24,6	3	19,6	280	0,5	61,6	35,2		
3	24,8	3	19,5	280	0,5	59,5	35,1		
27	24,7	3	18,5	280	0,5	46,3	40,4		
28	22	3	17,7	280	0,5	44,7	41,9		
29	22,8	3	18,3	280	0,5	55,3	32,6		
57	23	3	18,3	280	0,5	43,7	30,9		
58	22,8	3	18,9	280	0,5	51,3	41,9		
59	24,5	3	18,5	280	0,5	54,4	40,3		
73	24	3	18,6	285	0,5	47,6	36,3		
69	25	5	28,4	280	0,5	85,4	37,1		
20	36,7	1	9,2	275	0	0	30,8		
48	37,6	1	9,7	285	0	2	36,4		
47	40,4	1	9,95	285	1	123,4	39,4		
76	37,8	1	9,9	285	1	99,4	49,2		
51	35,3	5	44,8	275	0	2	38,8		
56	37,7	5	45,7	285	0	2	39,2		
77	36,8	5	42,85	285	1	299,4	36,8		
6				280			40,4		
7				280			38,3		
8				280			39,6		

ES 2 674 359 T3

Muestra	ICP Al (ppm)	Proporción molar Li:Al	ICP Li (ppm)		Temp. (°C)	Proporción molar P:M		ICP P (ppm)	% de crist.
31					280				37,3
32					280				38,2
33					280				37,3
60					280				39,6
61					280				41,3
64					280				37,2
Muestra	ICP Al (ppm)	ICP Li (ppm)	ICP P (ppm)	Temp. (°C)	AA residual (ppm)	GEN 295/5 (ppm)	AA 275/10 (ppm)	Gen AA (ppm)	VEG (µeq/g)
21	9,2	2,4	0	275	21,0	18,5	15,4	0,5	
71	10,6	2,5	21,1	275	11,8	9,4	7,3	1,4	
10	9,6	2,5	3,4	285	37,7	22,7	22,9	1,4	
39	10,8	2,5	12,9	285	18,1	12,7	10,5	2,9	
49	9	8	26,7	280	17,6	8,7	6,0	0,7	
50	10,9	11,4	2	275	25,6	22,1	16,9	0,2	
72	13,4	11,9	55,4	275	11,0	10,0	6,6	0,7	
25	11,4	11,1	1,9	285	38,0	22,9	20,0	0,3	
67	9,5	11,1	62,4	285	21,8	12,7	9,8	1,4	
66	26,3	6	29,8	280	17,0	9,5	6,0	1,4	
26	21,2	17,2	1,8	280	35,9	25,6	17,5	0,2	
1	23,2	19,3	50,2	280	4,9	9,8	6,7	0,6	
2	24,6	19,6	61,6	280	4,1	8,1	6,1	0,9	
3	24,8	19,5	59,5	280	4,1	9,7	5,7	0,9	
27	24,7	18,5	46,3	280	12,8	9,7	7,2	0,4	
28	22	17,7	44,7	280	15,1	9,3	7,4	0,4	
29	22,8	18,3	55,3	280	16,5	9,0	9,6	0,4	
57	23	18,3	43,7	280	15,4	10,5	8,2	0,4	
58	22,8	18,9	51,3	280	16,6	8,7	5,8	0,8	
59	24,5	18,5	54,4	280	12,8	8,5	7,9	0,9	
73	24	18,6	47,6	285	22,9	10,3	7,3	1	
69	25	28,4	85,4	280	21,7	9,4	6,2	0,7	
20	36,7	9,2	0	275	24,0	23,0	18,9	0,2	
48	37,6	9,7	2	285	44,7	27,6	21,0	0,2	
47	40,4	9,95	123,4	285	35,5	21,7	20,6	0,8	
76	37,8	9,9	99,4	285	30,7	17,5	15,8	1,1	
51	35,3	44,8	2	275	26,2	34,2	22,6	0,2	
56	37,7	45,7	2	285	65,4	41,0	25,7	0,2	

ES 2 674 359 T3

Muestra	ICP Al (ppm)	Proporción molar Li:Al	ICP Li (ppm)		Temp. (°C)	Proporción molar P:M	ICP P (ppm)	% de crist.
77	36,8	42,85	299,4	285	41,6	18,6	13,8	1,4
6				280	22,9	31,7		0,9
7				280	30,1	33,4	25,0	1
8				280	29,4	33,3	23,6	1,1
31				280	28,2	28,2	20,8	1,2
32				280	34,2	34,1	26,9	0,7
33				280	36,6	34,9	18,2	0,5
60				280	25,6	31,0	22,5	1,2
61				280	33,6	33,7	15,9	1
64				280	31,3	34,4	22,2	1
Muestra	AA residual (ppm)		GEN AA 295/5 (ppm)		Gen AA 275/10 (ppm)			
CB-12	0,8		17,6		14,7			
CB-12	0,7		16,9		14,7			
CB-12	0,7		16,0		14,2			
CB-12	0,9		18,2		19,3			
CB-12	0,8		16,5		14,2			
CB-12					14,8			
CB-12					14,7			
CB-12	0,8		17,3		14,9			
CB-12			18,8		16,0			

El poliéster comercializado por Eastman Chemical Company como CB-12 se presenta cuando se hace el ensayo de generación de AA sobre muestras experimentales.

- 5 Las muestras 21, 10, 50, 25, 26, 20, 48, 51 y 56 no tienen desactivador añadido de forma tardía. Se ven bajos niveles de extremos vinilo (0,2-0,3 $\mu\text{eq/g}$) para todas estas muestras, excepto la -21 y -10. Ausencia de desactivador significa que el catalizador es activo tanto para la policondensación como para la conversión de grupos terminales vinilo (VEG) en acetaldehído (AA). Los bajos niveles de VEG en esta situación indican que el catalizador ha convertido la mayoría de VEG en AA. Si querer ceñirnos a ninguna teoría, se generan y están disponibles para su
- 10 conversión en AA más VEG a medida que aumenta la temperatura de policondensación en circunstancias comparables. De nuevo, sin querer ceñirnos a ninguna teoría, la presencia de más catalizador, en forma de niveles de Al superiores y proporciones molares (PM) Li:Al superiores, aumenta la conversión de VEG en AA. La muestra 56 tiene un objetivo de Al de 40 ppm, una PM Li:Al de 5 y una temperatura de policondensación de 285 °C; por lo tanto,
- 15 se espera que la generación de AA tras el procesamiento en fundido a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión sea la más alta vista para los polímeros catalizados por Li/Al. La muestra 51 tiene un objetivo de Al de 40 ppm, una PM Li:Al de 5 y una temperatura de policondensación de 275 °C; por lo tanto, se espera que la generación de AA sea la segunda más alta vista para los polímeros catalizados por Li/Al. La siguiente generación de AA más alta se ve para la muestra 48 cuando la temperatura de policondensación es 285 °C y el objetivo de Al permanece a 40 ppm pero la PM Li:Al se reduce a 1 (es decir, el nivel de Li cae desde ~45 ppm hasta ~10 ppm).
- 20 La tasa de generación de AA más baja sin adición de desactivador se ve para la muestra 21, que está a la temperatura de policondensación más baja (275 °C), el objetivo de Al más bajo (10 ppm) y la PM Li:Al más baja (1). Los VEG comienzan a acumularse (0,5 $\mu\text{eq/g}$) debido a los bajos niveles de catalizador (9,2 ppm de Al y 2,4 ppm de Li mediante ICP), y la generación de AA cae a medida que menos VEG se convierten en AA. Supuestamente,
- 25 baja actividad catalítica para la conversión de VEG en AA está respaldada por la baja velocidad de policondensación o el tiempo de terminador más largo (274 min o ~4,5 horas). La muestra 10 también tiene el objetivo de Al más bajo

(10 ppm) y la PM Li:Al más baja (1); sin embargo, tiene una temperatura de policondensación más alta (285 °C). A la temperatura más alta se generan más VEG y los bajos niveles de catalizador no derivan en tanta conversión en AA; por lo tanto, los niveles de VEG aumentan considerablemente (1,4 µeq/g) con una generación de AA tan solo algo superior (22,7 ppm).

5

Las muestras 39 y 67 son ejemplos de PET catalizado por litio/aluminio con adición tardía de desactivador que tienen bajos niveles de generación de AA (< 15 ppm de AA en el plastómetro de extrusión Ceast tras 5 min a 295 °C) y altas concentraciones de grupos terminales vinilo (> 1 µeq/g). Aunque la alta temperatura de policondensación y las cargas de catalizador inferiores son similares a la muestra 10, los VEG son incluso superiores en la muestra 39 debido a la presencia del desactivador, que reduce adicionalmente la actividad del catalizador para la conversión de VEG en AA y, por consiguiente, la acumulación de VEG más (2,9 µeq/g). La muestra 67 es similar a la 39 en términos de nivel de Al y temperatura de policondensación; sin embargo, la PM Li:Al es muy superior. El Li adicional presente deriva en un tiempo de terminador mucho más corto para la 67 que para la 39. Un tiempo de terminador más corto deriva en una velocidad de producción más rápida y, por consiguiente, en más gramos de polímero por

15

Las muestras 71 y 66 son ejemplos de PET catalizado por litio/aluminio con adición tardía de desactivador que tienen muy bajos niveles de generación de AA (< 10 ppm de AA en el plastómetro de extrusión Ceast tras 5 min a 295 °C) y altas concentraciones de grupos terminales vinilo (> 1 µeq/g). Aunque ambas muestras tienen una PM Li:Al de 1, la muestra 66 tiene un tiempo de terminador mucho más corto que la 71, porque tiene □26 ppm de Al en lugar de ~10 ppm y una temperatura de policondensación de 280 °C en lugar de 275 °C.

20

Se realizaron nueve ciclos con idénticos objetivos: Al (~24 ppm), proporción molar Li:Al de 3 (~19 ppm de Li), una temperatura de policondensación de 280 °C y una proporción molar de fósforo a metales (Li + Al) de 0,5. La totalidad de los nueve ciclos tuvo una cantidad de AA generado muy baja (de 8,1 a 10,5 ppm) tras el procesamiento en un plastómetro de extrusión a 295 °C durante 5 minutos. Cuatro de estos nueve ciclos también tuvieron una concentración de grupos terminales vinilo (VEG) de, o por encima de, 0,8 µeq/g Muestras 2, 3, 58 y 59. Un ciclo (Muestra 1) tuvo VEG de 0,6 µeq/g. Siendo la desviación estándar del ensayo de VEG de 0,11 µeq/g en el nivel de 0,76 µeq/g, el intervalo de confianza del 95 % para un único ensayo es $0,8 \pm 0,22$ µeq/g o de 0,58 a 1,02 µeq/g. Con la variabilidad del ensayo, la Muestra 1 puede tener una concentración de VEG de 0,8 µeq/g. Las muestras 27, 28, 29 y 57 tienen una concentración de VEG de 0,4 µeq/g. También hay algo de variabilidad en la preparación de la muestra. Una combinación de la variabilidad en la preparación de la muestra y en el ensayo de VEG puede explicar estas bajas cifras de VEG.

25

30

Las muestras 49, 72 y 69 son muestras ilustrativas de PET catalizado por litio/aluminio con adición tardía de desactivador que tienen muy bajos niveles de generación de AA (< 10 ppm de AA o menos en el plastómetro de extrusión Ceast tras 5 min a 295 °C) y 0,7 µeq/g de grupos terminales vinilo. Con la variabilidad del ensayo, estas muestras pueden tener una concentración de VEG de 0,8 µeq/g o más.

35

La muestra 77 es ilustrativa de PET catalizado por litio/aluminio con adición tardía de desactivador que tiene un nivel de generación de AA moderado (> 15 ppm y < 22 ppm de AA en el plastómetro de extrusión Ceast tras 5 min a 295 °C) y concentraciones de grupos terminales vinilo superiores (> 1,0 µeq/g). Fabricado con los mismos objetivos de catalizador y las mismas condiciones, el PET sin desactivador (muestra 56) tuvo alta Gen AA (41 ppm) y baja concentración de VEG (0,2 µeq/g). La adición tardía del desactivador redujo la Gen AA en aproximadamente un 55 % y aumentó los VEG 7 veces.

45

Para las muestras de PET específicas ensayadas, hay una PM P:M óptima. En el laboratorio en el que se fabricaron estas muestras, la óptima es de entre PM P:M de aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,8, estando el área más plana generalmente entre aproximadamente 0,6 y 0,7. Como para la muestra 77 se usó la PM P:M de 1, la tasa de generación de AA puede reducirse más si se usa una PM P:M cercana al nivel óptimo. La PM P:M óptima también puede depender del procedimiento de adición del desactivador de catalizador, entre otras cosas. Una estrategia de corriente deslizante, fabricando un concentrado in situ, puede tener una PM P:M óptima más alta que la estrategia de adición más directa usada en aquí.

50

Ejemplo comparativo 2

55

Se empleó una muestra de oligómero de PET preparada a partir de ácido tereftálico y etilenglicol, que también contenía aproximadamente un 1,5 por ciento molar de 1,4-ciclohexanodimetanol de aproximadamente 35 % cis/65 % trans en la policondensación. El oligómero también contiene aproximadamente un 1,2 por ciento en peso de dietilenglicol, que se generó durante la esterificación. Este oligómero tiene aproximadamente un 95 % de conversión de grupos ácidos mediante RMN/valoración de grupos ácidos, una M_n de aproximadamente 766 g/mol y una M_w de

60

1478 g/mol.

Antes de que experimente policondensación, se pesa oligómero molido (103 g) en un matraz de medio litro de fondo redondo y una sola boca. El catalizador empleado es tetrabutóxido de titanio y se añade al matraz. Se fijó un agitador de palas de acero inoxidable de 316 L y cabeza polimérica de vidrio al matraz. Tras fijar la cabeza polimérica a un brazo lateral y una manguera de purgado, se completan dos purgas de nitrógeno. El reactor de polimerización se opera con control mediante un sistema de automatización CAMILE™, programado para implementar el siguiente conjunto de condiciones.

Etapa	Tiempo	Temperatura	Vacío	Velocidad de agitación	Potencia	Banderas
	(minutos)	(°C)	(torr)	(rpm)	(kg-cm)	
1	0,1	270	730	0		
2	10	270	730	150*		
3	2	270	140*	300*		
4	1	270	140	300		Calibrar
5	10	270	25*	300		
6	10	270	25	300		
7	1	270	140*	300		
8	2	270	140	300		Catalizador (P)
9	1	270	25*	300		
10	10	270	25	300		
11	2	270	2*	30*		
12	1	270	0,2*	30		Vacío
13	500#	270	0,2	30	objetivo	Potencia

* = rampa; # = terminación con torque cuando la temperatura = 300 °C, cambiar todos los 270 a 300 (lo mismo para 285). cuando el vacío = (0,3 kPa), cambiar todos los 0,2 a 2 (lo mismo para (0,15 kPa)).

10

Un baño fundido de metal Belmont se eleva para que rodee el matraz y se implementa el conjunto de condiciones CAMILE™. La temperatura usada para una muestra dada se indica en la tabla 3. En este conjunto de condiciones, una «rampa» se define como un cambio lineal de vacío, temperatura o velocidad de agitación durante el tiempo de etapa especificado. El sistema de agitación se calibra automáticamente entre las etapas 4 y 5. Una vez finalizada la etapa 6, el nivel de vacío se incrementó gradualmente hasta (18,7 kPa) y, a continuación, comienza una etapa de adición de fósforo (etapa 8) de 2 minutos. A los controles de Sb solo se les añade un compuesto de fósforo, un triéster de fosfato oligomérico. La etapa de terminador (13) se finaliza cuando el torque del agitador es tal que alcanza el objetivo (predeterminado para una temperatura y equipo polimérico dados) tres veces. El tiempo de la etapa de terminador se denomina «tiempo para alcanzar VI». Tras el final del conjunto de condiciones o preparación en laboratorio, el polímero se enfría durante aproximadamente 15 min, se separa del matraz de vidrio, se enfría durante aproximadamente 10 min y, a continuación, se coloca inmediatamente en nitrógeno líquido. El polímero se muele criogénicamente para que pase por un tamiz de 3 mm.

Se analiza la tasa de generación de AA (Gen AA), la viscosidad inherente y la concentración de VEG del polímero molido. Los datos pueden verse en la tabla 3. La Gen AA promedio de la producción de gránulos de PET, CB-12, ensayada al mismo tiempo fue 25,5 ppm. (Ninguno de estos son objeto de los Ejemplos de la invención; todos ellos son ejemplos comparativos).

Tabla 3

Ej.	Objetivo de Ti (ppm)	Temp. (°C)	Vacío (torr)	Tiempo para alcanzar VI (min)	V.lh. (dL/g)	Grupos terminales vinilo (µeq/g)	Gen AA 295/5 (ppm)
Control ¹		285	1,1	103,32	0,805	0,9	29,35
C1	10	285	1,1	45,38	0,796	0,2	37,565
C2	15	270	2	158,97	0,803	0,1	41,255
C3	10	285	1,1	57,12	0,838	0,1	38,93
C4	15	300	0,2	9,47	0,791	0,6	40,805
C5	5	270	0,2	123,64	0,795	1,2	28,34
C6	5	300	2	54,77	0,831	5,4	38,52
C7	10	285	1,1	56,5	0,829	0,2	39,93
Control		285	1,1	91,46	0,771	0,7	34,405
Control		285	1,1	93,04	0,789	0,9	30,97
C8	5	270	2	223,17	0,781	0,7	23,96
C9	5	300	0,2	30,08	0,805	4,2	38,465
C10	15	270	0,2	51,43	0,766	0	40,72
C11	15	300	2	16,22	0,771	0,4	46,15
C12	10	285	1,1	49,39	0,834	0,4	28,13
Control		285	1,1	106,01	0,807	0,8	32,415
C13	10	285	1,1	43,4	0,792	0,3	38,005
C14	10	285	1,1	51,92	0,852	0,8	28,21

¹Los controles tuvieron objetivos de 220 ppm de Sb y 17 ppm de P

En la tabla 3, todos los PET con un catalizador de Ti y sin adición tardía de desactivador tienen tasas de generación de AA superiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómero de extrusión. Las dos muestras (C6 y C9) con la concentración de VEG más alta tienen un nivel de Ti bajo y una temperatura de policondensación alta. La alta temperatura (300 °C) deriva en más degradación térmica del PET y, por consiguiente, más VEG que se pueden convertir en AA por el bajo nivel de Ti (5 ppm). Cuando el nivel de Ti es superior a la temperatura alta (C4 y C11), el nivel de VEG se reduce y la generación de AA aumenta.

10 Ejemplo 2

Para fabricar las sales de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529, se usaron dos moles de ácido fosforoso por mol de Cyasorb UV 3529 y se hicieron reaccionar por el procedimiento siguiente. Las sales se pueden fabricar según la descripción de la solicitud de patente de EE. UU. en tramitación de n.º de serie 10/392.575.

- 15 Se añadieron 411,76 g de Cyasorb UV 3529 y 945 g de tolueno a un matraz de 5 L de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, termopar y una manta calefactora. Cyasorb UV 3529 es un estabilizador de luz de amina impedida polimérica que se cree que conforma generalmente a los compuestos de amina de fórmula (12) presentados previamente, donde $R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = \text{metilo}$; L_1 es hexametileno y $(R_3)(R_4)N-$ en conjunto representa un grupo morfolino (véase también la fórmula 21). La suspensión se calienta a 60 °C y se agita hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade alcohol isopropílico (370 g) al vaso de reacción. Se añade una solución de 115,46 g (1,41 moles) de ácido fosforoso disuelto en 370 g de alcohol isopropílico en una corriente continua pequeña (goteo rápido) mediante un embudo de adición a la solución de Cyasorb UV 3529 con agitación rápida durante aproximadamente 30 minutos. Se obtiene una solución homogénea y se agita durante 15 minutos una vez que la adición se ha completado.

25

La mezcla de reacción se bombeó a aproximadamente 5 mL/min a un vaso de reacción de 12 L que contenía

aproximadamente 7 L de heptano agitado rápidamente (4768 g) durante un periodo de aproximadamente 50 minutos. La velocidad de alimentación de la mezcla de reacción al vaso que contiene heptano tiene algún efecto sobre el tamaño de partícula del producto final. Las alimentaciones lentas tienden a producir un polvo más fino, mientras que las velocidades de alimentación más altas derivarán en una partícula más grande que casi parece estar aglomerada. Esto necesita ser equilibrado por la tendencia de la sal a pegarse en el vaso de inmersión si la velocidad de alimentación es demasiado rápida. Una vez que se completó la adición, la suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 60 minutos. El precipitado se recogió mediante filtración por succión. La torta del filtro se lavó dos veces con 137 g de heptano y, a continuación, se secó por succión sobre el papel de filtro durante la noche. El sólido se colocó en un recipiente metálico y se secó durante la noche en un horno de vacío a 50 °C con una ligera entrada de nitrógeno seco. El producto seco pesó aproximadamente 531,8 g (101 % teórico). La densidad aparente típica de la sal seca fue de entre 0,4 y 0,6 g/mL.

Para ensayar las sales de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529, la mezcla en fundido en un matraz de vidrio consigue una distribución uniforme de aditivo en el polímero que simula aproximadamente a la mezcla de un aditivo cerca del final del, o después del, reactor de policondensación final.

Este ejemplo utilizó 100 g de PET modificado con aproximadamente un 2,6 % molar de ácido isoftálico y aproximadamente un 4,2 % molar de dietilenglicol. Este PET se produjo en una línea a escala de producción con 10 ppm de Ti y 0 ppm de P. Los gránulos se molieron para que pasaran por un tamiz de 2 mm. Los ejemplos precedidos por la letra «C» son ejemplos comparativos.

Los polvos de poliéster se pesan en matraces de fondo redondo de 500 mL. Los polvos se secan a 120 °C con vacío total durante la noche (aproximadamente 16 horas) en un horno de vacío. Tras enfriar el matraz hasta aproximadamente la temperatura ambiente en un desecador (aproximadamente 1,5 horas), se pesa el aditivo en el matraz. El objetivo del aditivo era un nivel de un 0,1 % en peso. Los parámetros de mezcla se presentan en la tabla siguiente.

Para la mezcla de las sales de amina con los polímeros, se fijó una cabeza polimérica con agitador y se purgó el matraz dos veces con nitrógeno. El sistema de automatización CAMILE™ se programa para el siguiente conjunto de condiciones, como se presenta en la tabla siguiente.

Etapa	Tiempo (min.)	Temp. (°C)	Vacío (torr)	Agitación (rpm)	Potencia (kg-cm)	Tiempo estimado	final
1	.1	270	730	0	0	10:23:59	
2	5	270	730	0	0	10:28:59	
3	5	270	730	0	0	10:33:59	
4	5	270	730	15*	0	10:38:59	
5	4	270	730	35*	0	10:42:59	
6	2	270	730	75*	0	10:44:59	
7	5	270	730	75	0	10:49:59	
* = rampa							

Se empleó una purga de nitrógeno moderada en todas las ocasiones. Durante las etapas 2 y 3, se giró el agitador lentamente a mano. Después del final del conjunto de condiciones, el polímero se enfrió, se picó y se molió para que pasara a través de un tamiz de 3 mm. Se analizó la tasa de generación de AA, la concentración de grupo terminal vinilo y la viscosidad inherente del polímero molido. Los resultados se muestran en la tabla 4, en la que la quinta columna desde la izquierda es la cantidad de aditivo añadido en gramos, donde el aditivo es la sal de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529.

Tabla 4

40

Ejemplo	Aditivo	Ti	P	Aditivo añadido	VI	GEN AA 295/5 (ppm)	Reducción (%)	VEG
		(ppm)	(ppm)	(g)	(dL/g)	(ppm)	En GEN AA	µeq/g

Ejemplo	Aditivo	Ti	P	Aditivo añadido	VI	GEN AA 295/5 (ppm)	Reducción (%)	VEG
		(ppm)	(ppm)	(g)	(dL/g)	(ppm)	En GEN AA	µeq/g
C15	Ninguno	10	0	0	0,797	36,285	-1,7	
C16	Ninguno	13	5	0	0,752	33,94	4,9	0,4
C17	Ninguno	10	2	0	0,842	36,82	-3,2	0,5
15	Cyosorb UV 3529-H3PO3	12	54	0,106	0,734	9,325	73,9	1
16	Cyosorb UV 3529-H3PO3	10	56	0,1	0,77	8,465	76,3	1

El % de reducción de la generación de AA tras el procesamiento en fundido en un plastómetro de extrusión a 295 °C durante 5 minutos (GEN AA 295/5) se calculó como se indica a continuación: 1) se calculó que una Gen AA promedio para los ciclos sin aditivo era 35,68 ppm, 2) la Gen AA para un ciclo dado se dividió por 35,68 ppm, 3) el cociente se multiplicó por 100 y 4) el producto se restó de 100. Como se puede ver en la tabla 5, el % de reducción de Gen AA 295/5 fue de alrededor del 75 % para alrededor de 55 ppm de P de las sales de ácido fosforoso de Cyosorb UV 3529 («Cyosorb UV 3529-H3PO3»). La Gen AA promedio de producción de gránulos de PET CB-12 ensayada al mismo tiempo fue 23,5 ppm, mucho más alta que las 8,5-9,3 ppm de los ejemplos de la presente invención. El nivel de VEG del PET tras la mezcla en fundido con las sales de ácido fosforoso de Cyosorb UV 3529 es aproximadamente el doble que aquella sin desactivador presente. El aditivo ha desactivado, al menos parcialmente, el catalizador de forma que los VEG se acumulan y se genera menos AA, ya que menos VEG se convierten en AA, ya que esta conversión está muy catalizada. De media, las viscosidades inherentes cayeron moderadamente (< 0,05 dL/g) a los niveles de aditivo ensayados.

15 Las muestras 15 y 16 son muestras de PET catalizado por titanio, con adición tardía de desactivador, que tienen tasas de generación de AA muy inferiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores a 0,8 µeq/g.

Ejemplo 3

20 Este ejemplo usa el procedimiento de mezclado por fusión, el polímero de partida, la elaboración de producto y la sal de ácido fosforoso de CYASORB UV 3529 descritos en el ejemplo 2. Además, tras moler criogénicamente los poliésteres, las muestras de AA residual se mantuvieron congeladas hasta su ensayo.

25 Se preparó una serie de polímeros empleando diversos niveles de la sal de ácido fosforoso de CYASORB UV 3529. Los resultados se presentan en la tabla 5, donde la quinta columna desde la izquierda es la viscosidad inherente (V.lh.) en dL/g.
Tabla 5

Muestra	Cant. de Cyosorb UV 3529-H3PO3 (g)	Ti (ppm)	P (ppm)	V.lh. (dL/g)	AA residual (ppm)	AA residual reducido (%)	GEN AA 295/5 (ppm)	Gen AA reducida (%)	VEG µeq/g
17	0	10	1	0,744	17,21	0,00	35,32	0,00	0,3
18	0,02	10	16	0,716	4,45	74,14	10,07	71,49	0,8
19	0,04	10	29	0,723	8,07	53,11	9,27	73,75	1
20	0,06	10	39	0,72	6,11	64,50	10,28	70,89	1,1
21	0,08	10	46	0,714	4,14	75,94	7,4	79,05	0,8
22	0,1	10	61	0,687	4,32	74,90	7,61	78,45	0,9

30 La tabla 5 indica que incluso a una concentración muy baja del aditivo, objetivo del 0,02 % en peso para el aditivo, o 16 ppm de P, las sales de ácido fosforoso de Cyosorb UV 3529 posibilitan una disminución (> 70 % de reducción

con respecto a la ausencia de aditivo) tanto de acetaldehído residual como de acetaldehído generado tras la fusión. Incluso a la concentración más baja del aditivo, la concentración de VEG es más del doble con respecto al caso en ausencia de aditivo.

- 5 Las muestras 18, 19, 20, 21 y 22 son muestras de PET catalizado por titanio, con adición tardía de desactivador, que tienen niveles de generación de AA muy inferiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores o iguales a 0,8 µeq/g.

Ejemplo 4:

10

Para fabricar las sales de ácido fosfórico de Cyasorb UV 3529, se usaron dos moles de ácido fosfórico por mol de Cyasorb UV 3529 y se hicieron reaccionar según el procedimiento siguiente.

- 15 Se añaden 41,18 g de Cyasorb UV 3529 y 94,51 g de tolueno a un matraz de 500 mL de fondo redondo equipado con una barra agitadora mecánica, termopar y una manta calefactora. Cyasorb UV 3529 es un estabilizador de luz de amina impedida polimérica que se cree que conforma generalmente a los compuestos de amina de fórmula (12) presentados previamente, donde R₆ = R₇ = R₈ = R₉ = R₁₀ = metilo; L₁ es hexametileno y (R₃)(R₄)N- en conjunto representa un grupo morfolino (véase también la fórmula 21). La suspensión se calienta a 60 °C y se agita hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade una solución de 16,23 g (0,141 moles) de ácido fosfórico disuelto en 20 37,01 g de alcohol isopropílico en una corriente continua pequeña (goteo moderado) mediante un embudo de adición a la solución de Cyasorb UV 3529 con agitación rápida durante aproximadamente 100 minutos. Si la adición es demasiado rápida, se forman trozos de sólidos grandes y esto dificulta la agitación. Se obtiene una solución de sólidos ligeramente coloreados y se agita durante 15 minutos una vez que la adición es completa. El precipitado es una mezcla de un polvo blanco fino y glóbulos ámbar pegajosos cubiertos de polvo blanco y se recoge mediante 25 filtración por succión. La torta del filtro se lava con siete porciones de 40 mL de heptano y, a continuación, se seca por succión sobre un papel de filtro durante 2 h. El sólido se coloca en un recipiente metálico y se seca durante el fin de semana a 50 °C con una ligera entrada de nitrógeno seco. El producto seco pesa aproximadamente 36,48 g (66 % teórico; no se aislaron los finos del filtrado).

- 30 Se preparó una serie adicional de polímeros empleando la sal de ácido fosfórico de CYASORB UV 3529 («Cyasorb UV 3529-H3PO4»). Este ejemplo usa el procedimiento de mezclado por fusión, el polímero de partida y la elaboración de producto descritos en el ejemplo 3. Para la muestra 23, la sal de ácido fosforoso de CYASORB UV 3529 es una descrita en el ejemplo 2. Los resultados se muestran en la tabla 6, en la que la sexta columna desde la izquierda contiene la viscosidad inherente, V.lh., en dL/g.

35

Tabla 6

Ejemplo	Aditivo	Aditivo	Ti	P	V.lh.	FN AA	GEN AA	VEG
		Cantidad (g)	(ppm)	(ppm)	(dl/g)	(ppm)	295/5 (ppm)	µeq/g
23	Cyasorb UV 3529-H3PO3	0,102	10	66	0,741	3,1	7,8	1
24	Cyasorb UV 3529-H3PO4	0,105	10	83	0,725	3,6	7,19	0,9
25	Cyasorb UV 3529-H3PO4	0,106	10	99	0,732	3,34	7,69	0,5

- Los ciclos con la sal de ácido fosfórico resultaron tener un nivel de P algo superior. Según la tabla 5, el estudio de nivel con las sales de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529 no indicó un gran impacto del nivel sobre el comportamiento del AA. La tabla 6 indica que los niveles de AA residual en los polvos y el AA generado tras la fusión eran muy similares tanto para las sales de ácido fosfórico de Cyasorb UV 3529 como para las sales de ácido fosforoso de Cyasorb UV 3529. La Gen AA promedio de la producción de gránulos de PET C-12, ensayada al mismo tiempo fue 22,6 ppm.

45

Las muestras 23 y 24 son muestras de PET catalizado por titanio, con adición tardía de desactivador, que tienen niveles de generación de AA muy inferiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de

extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores a 0,8 $\mu\text{eq/g}$. La muestra 25 es PET catalizado por titanio, con adición tardía de desactivador, que tiene niveles de generación de AA muy inferiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores a 0,8 $\mu\text{eq/g}$. Como la muestra 25 es una repetición de la 24, una combinación de la variabilidad en la preparación de la muestra y en el ensayo de VEG puede explicar la baja cifra de VEG para la muestra 25.

Ejemplo 5:

También se emplearon otros aditivos: la sal de ácido fosforoso de N-metilpiperidina («NMP- H_3PO_3 »), la sal de ácido fosforoso de amoníaco («Amoniaco- H_3PO_3 ») y la sal de ácido fosfórico de N-metilpiperidina («NMP- H_3PO_4 »).

Para fabricar las sales de ácido fosforoso de N-metilpiperidina, se usó un mol de ácido fosforoso por mol de N-metilpiperidina y se hicieron reaccionar según el procedimiento siguiente.

15 Se añaden 7,0 g de 1-metilpiperidina (0,0704 moles) y 94,5 g de tolueno a un matraz de 500 mL de fondo redondo equipado con una barra agitadora mecánica, termopar y una manta calefactora. La suspensión se calienta a 60 °C y se agita hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade una solución de 5,8 g (0,0704 moles) de ácido fosforoso disuelto en 37 g de alcohol isopropílico en una corriente continua pequeña (goteo rápido) mediante un embudo de adición a la solución de 1-metilpiperidina con agitación rápida durante aproximadamente 55 minutos. La mezcla de reacción se bombeó a aproximadamente 5 mL/min durante un periodo de aproximadamente 40 minutos a un vaso de reacción de 2 L, equipado con un agitador mecánico, que contenía aproximadamente 700 mL de heptano agitado rápidamente (476,8 g). Una vez que se completó la adición, la solución resultante se agitó durante aproximadamente 50 minutos. Se inició la filtración por succión y, a continuación, se detuvo cuando se determinó que el producto era un aceite amarillo que contenía sólidos blancos finos. El disolvente se rotoevaporó usando una bomba de vacío y un baño de agua a 55 °C. El papel de filtro y el matraz se enjuagaron con heptano. El disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio. El aceite se secó durante la noche y, a continuación, durante aproximadamente 5 horas a aproximadamente 50 °C con una ligera entrada de nitrógeno seco. El producto pesó 7,5 g (12,75 g teóricos).

30 Para fabricar las sales de ácido fosforoso de amoníaco, se usa un mol de ácido fosforoso por mol de amoníaco y se hacen reaccionar según el procedimiento siguiente.

Se añaden 8,5 g de hidróxido de amonio al 28-30 % y 94,5 g de tolueno a un matraz de 500 mL de fondo redondo equipado con una barra agitadora mecánica, termopar y una manta calefactora. La suspensión se calienta a 60 °C y se agita hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade una solución de 5,8 g (0,0704 moles) de ácido fosforoso disuelto en 37,1 g de alcohol isopropílico en una corriente continua pequeña (goteo rápido) mediante un embudo de adición a la solución de hidróxido de amonio con agitación rápida durante aproximadamente 25 minutos. La solución se agita durante 15 min una vez que la adición es completa. La mezcla de reacción se bombeó a aproximadamente 5 mL/min durante un periodo de aproximadamente 35 minutos a un vaso de reacción de 2 L, equipado con un agitador mecánico, que contenía aproximadamente 700 mL de heptano agitado rápidamente (476,8 g). Una vez que se completó la adición, la solución resultante se agitó durante aproximadamente 60 minutos. El disolvente se rotoevaporó usando una bomba de vacío y un baño de agua a 55 °C. Una vez que se eliminó todo el disolvente, se veían semisólidos blancos. El matraz se enjuagó con heptano, alcohol isopropílico y agua Millipore. Los disolventes se eliminaron en un evaporador rotatorio. El sólido blanco se seca durante la noche a 50 °C con una ligera entrada de nitrógeno seco. El producto pesó 7,3 g.

Para fabricar las sales de ácido fosfórico de N-metilpiperidina, se usa un mol de ácido fosfórico por mol de N-metilpiperidina y se hacen reaccionar según el procedimiento siguiente.

50 Se añaden 7,0 g de 1-metilpiperidina y 94,5 g de tolueno a un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con una barra agitadora mecánica, termopar y una manta calefactora. La suspensión se calienta a 60 °C y se agita hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade una solución de 8,1 g (0,0704 moles) de ácido fosfórico al 85 % disuelto en 37 g de alcohol isopropílico en una corriente continua pequeña (goteo rápido) mediante un embudo de adición a la solución de 1-metilpiperidina con agitación rápida durante aproximadamente 50 minutos. Se obtiene un líquido amarillo con un anillo blanco de sólidos y se agita durante 15 min una vez que la adición se ha completado. Tras raspar los sólidos pegajosos del matraz, se recogió el precipitado mediante filtración por succión. La torta del filtro se lava con ocho porciones de 40 mL de heptano y, a continuación, se seca por succión sobre el papel de filtro durante 3 h. El sólido se coloca en un recipiente metálico y se seca durante la noche y la mayor parte del día siguiente a 50 °C con una ligera entrada de nitrógeno seco. El producto pesó 12,1 g.

60

Este ejemplo usa el procedimiento de mezclado por fusión, el polímero de partida y la elaboración de producto descritos en el ejemplo 3.

Tabla 7

5

Ej.	Aditivo	Cantidad	XRF	XRF	V.lh.	AA	Reducción de AA	GEN AA	Reducción de	VEG
		añadida al matraz (g)	Ti (ppm)	P (ppm)	(dL/g)	residual (ppm)	residual (%)	295/5 (ppm)	GEN AA (%)	µeq/g
C18	Ninguno	0	9	3	0,804	21,25	-9,8	30,54	-2,2	0,3
C19	Ninguno	0	10	5	0,79	17,45	9,8	29,25	2,2	0,6
C20	Cyasorb 3529	0,099	10	1	0,817	17,43	9,9	25,71	14	0,4
26	Cyasorb UV 3529-H3PO3	0,101	10	57	0,747	4,57	76,4	11,96	60	0,8
27	Cyasorb UV 3529-H3PO3	0,103	10	59	0,757	3,53	81,8	12,4	58,5	1
28	NMP-H3PO3	0,048	10	66	0,768	7,18	62,9	20,73	30,7	1,1
29	NMP-H3PO3	0,052	9	85	0,754	13,87	28,3	18,88	36,8	0,8
30	NMP-H3PO4	0,053	10	78	0,746	13,94	28	20,35	31,9	1,2
31	Amoniaco-H3PO3	0,028	10	63	0,754	6,78	65	19,33	35,3	0,9

Las muestras 26, 27, 28, 29, 30 y 31 son muestras de PET catalizado por titanio, con adición tardía de desactivador, que tienen una cantidad de AA generado inferior a 22 ppm, como se mide cuando se funden a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores o iguales a 0,8 µeq/g.

10

De las sales mostradas en la tabla 7, las que tienen las bases orgánicas más sencillas y pequeñas tuvieron aproximadamente la mitad de reducción de la generación de AA que la de la sal Cyasorb UV 3529-H3PO3. Las sales más sencillas también son mucho menos caras. Algunas aplicaciones y situaciones pueden requerir menos reducción de la generación de AA que otras, y las sales más sencillas proporcionarían una solución económica en estos casos. La Gen AA promedio de la producción de gránulos de PET CB-12 ensayada al mismo tiempo fue 22,0 ppm.

15

Además, también se realizó un ciclo para investigar el uso de un aditivo de amina por sí mismo, no su sal. Los resultados se presentan como ejemplo C20 en la tabla 7. El Cyasorb UV 3529 no redujo mucho el AA residual; sin embargo, hubo una leve reducción de la generación de AA (10-15 %). La Gen AA es superior a 22 ppm y el nivel de VEG es inferior a 0,8 µeq/g. Las aminas por sí solas son mucho menos eficaces en la reducción de acetaldehído que las sales de amina fabricadas con un ácido que contiene fósforo.

20

Mientras que la parte amina de la sal puede eliminar algo de AA como se mostró en el ejemplo C20 de la tabla 8, se cree que el mecanismo predominante de reducción de AA residual y Gen AA para las sales es la desactivación del catalizador, sin querer ceñirnos a ninguna teoría.

25

Ejemplo 6:

La elección de un aminoácido como la base orgánica ofrece la posibilidad de que el grupo ácido carboxílico del aminoácido pueda reaccionar en la cadena de PET.

30

Para fabricar las sales de ácido fosfórico de L-histidina, se usan dos moles de ácido fosfórico por mol de L-histidina y se hacen reaccionar según el procedimiento siguiente.

35

Se añaden 10,94 g de L-histidina y 143,97 g de agua Millipore a un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con una barra agitadora mecánica, termopar y una manta calefactora. La suspensión se calienta a 60 °C y se agita

- hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade una solución de 16,397 g de ácido fosfórico disuelto en 37 g de agua Millipore en una corriente continua pequeña (goteo rápido) mediante un embudo de adición a la solución de L-histidina con agitación rápida durante aproximadamente 35 minutos. La solución se agita durante aproximadamente 35 min una vez que la adición es completa. La solución clara se transfirió a un matraz de 500 mL de fondo redondo y una sola boca. El disolvente acuoso se eliminó mediante secado por congelación. El líquido se congeló mientras se rotaba manualmente en un baño de hielo seco/acetona. Se usó un liofilizador durante 3 días, 4 horas y 17 min. El sólido blanco pesó 24,829 g (24,722 g teóricos). Mediante XRF, el % p/p de P en el sólido blanco fue el 17,17 % (17,6 % teórico).
- 10 Para fabricar las sales de ácido fosfórico de L-alanina, se usa un mol de ácido fosfórico por mol de L-alanina y se hacen reaccionar según el procedimiento siguiente.

- Se añaden 6,275 g de L-alanina y 94,5 g de agua Millipore a un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con una barra agitadora mecánica, termopar y una manta calefactora. La suspensión se calienta a 60 °C y se agita hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade una solución de 8,201 g de ácido fosfórico disuelto en 37,01 g de agua Millipore en una corriente continua pequeña (goteo rápido) mediante un embudo de adición a la solución de L-alanina con agitación rápida durante aproximadamente 17 minutos. La solución se agita durante al menos 15 min una vez que la adición es completa. La solución clara se transfirió a un matraz de 500 mL de fondo redondo y una sola boca. El disolvente acuoso se eliminó mediante secado por congelación. El líquido se congeló mientras se rotaba manualmente en un baño de hielo seco/acetona. Se usó un liofilizador durante 1 día, 19 horas y 15 min. El aceite viscoso y claro pesó 14,808 g (13,17 g teóricos). Mediante XRF, el % p/p de P en el aceite claro fue el 11,92 % (16,6 % teórico).

- Se preparó una serie adicional de polímeros, empleando la sal de ácido fosfórico de L-histidina, la sal de ácido fosfórico de L-alanina, ambas descritas anteriormente en este ejemplo, y la sal de ácido fosfórico de CYASORB UV 3529 («Cyasorb UV 3529-H3PO4») descrita en el ejemplo 4. Estos ejemplos usan el procedimiento de mezclado por fusión, el polímero de partida y la elaboración de producto descritos en el ejemplo 3.

Tabla 8

30

Ej.	Aditivo	Cantidad	XRF	XRF	V.lh.	AA	Reducción de AA	GEN AA	Reducción de	VEG
		<i>añadida al matraz (g)</i>	<i>Ti (ppm)</i>	<i>P (ppm)</i>	<i>(dL/g)</i>	<i>residual (ppm)</i>	<i>residual (%)</i>	<i>295/5 (ppm)</i>	<i>Gen AA (%)</i>	<i>µeq/g</i>
C21	Ninguno	0	9	2	0,781	11,5	0	28,7	0	0,3
32	Cyasorb UV 3529-H3PO4	0,108	9	90	0,745	1,5	86,8	7,2	74,8	0,9
33	Histidina-H3PO4	0,047*	10	63	0,756	1,9	83,2	10,0	65,1	0,8
34	Alanina-H3PO4	0,057*	10	64	0,736	2,5	78,7	9,7	66,1	1,1

* = objetivos

Las muestras 32, 33 y 34 son muestras de PET catalizado por titanio, con adición tardía de desactivador, que tienen niveles de generación de AA muy inferiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores o iguales a 0,8 µeq/g.

35

- La tabla 8 indica que las dos sales de aminoácido de ácido fosfórico reducen el AA residual en un 79-83 % y la generación de AA tras la fusión en un 65-66 %. La sal CYASORB UV 3529 de ácido fosfórico reduce el AA residual en aproximadamente un 87 % y la generación de AA tras la fusión en aproximadamente un 75 %. Mientras que el porcentaje de reducción de la generación de AA es aproximadamente un 10 % inferior para las sales de aminoácido (aproximadamente 64 ppm de P) que para la sal de Cyasorb UV 3529 (aproximadamente 90 ppm de P), los aminoácidos son menos caros, copolimerizables (menos extraibilidad esperada) y solubles en agua (ausencia de COV durante la preparación de la sal). La sal de ácido fosfórico de L-alanina es un aceite, que puede hacerla más económica de añadir que una sal sólida como la sal de ácido fosfórico de L-histidina.

40

Aunque se han ilustrado y descrito formas de realización de la invención, no se pretende que estas formas de realización ilustren y describan todas las formas posibles de la invención. Más bien, los términos usados en la memoria descriptiva son términos descriptivos más que limitantes, y se entiende que se pueden hacer diversas modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

5

Ejemplo comparativo 3:

El oligómero, catalizador, procedimiento y conjunto de condiciones de polimerización se describen en el ejemplo comparativo 2, y el triéster de fosfato oligomérico, únicamente añadido durante las etapas de prepolímero a los controles de Sb en el ejemplo comparativo 2, ahora se añade durante las etapas de prepolímero a un ciclo catalizado por Ti. Una vez finalizada la etapa 6, el nivel de vacío se incrementó gradualmente hasta 140 torr y, a continuación, comienza una etapa de adición de fósforo (etapa 8) de 2 minutos. Las muestras de AA residual o libre se manipulan como se describió en el ejemplo 3.

15 Tabla 9

Muestra	Temp. (°C)	Vacío (torr)	PM P/Ti objetivo	XRF P (ppm)	Tiempo para alcanzar VI (min)	VI (dL/g)	Grupos terminales vinilo (µeq/g)	AA residual (ppm)	Gen AA 295/5 (ppm)
C22	270	0,2	0	1,9	59,55	0,749	0,20	9,98	28,06
C23	270	0,2	1,6	9	302,82	0,769	4,10	7,76	13,32

20 Cuando el desactivador se añade de forma temprana, es decir, antes de la etapa de terminador, el tiempo de terminador aumenta considerablemente con respecto al tiempo de terminador sin adición de aditivo. Aunque la muestra C23 es PET catalizado por titanio, que tiene niveles de generación de AA inferiores a 22 ppm tras la fusión a 295 °C durante 5 min en un plastómetro de extrusión y niveles de grupo terminal vinilo superiores o iguales a 0,8 µeq/g, el tiempo de terminador muy largo es negativo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación de un polímero de poliéster, que comprende:
- a) policondensar un polímero de poliéster en presencia de uno o más catalizadores de policondensación;
 - 5 b) añadir al menos un compuesto aditivo que comprende un compuesto desactivador de catalizador a dicho polímero de poliéster después de que dicho polímero de poliéster ha alcanzado una viscosidad intrínseca (V.It.) de al menos 0,45 dl/g, siendo dicha V.It. determinada a 25 °C en fenol al 60 % y 1,1,2,2-tetracloroetano al 40 % a una concentración de 0,25 g/50 ml usando un viscosímetro según la norma ASTM D4603 o ASTM D5225; y
 - c) aumentar adicionalmente la V.It. de dicho polímero de poliéster hasta una V.It. de al menos 0,72 dl/g produciendo
 - 10 de ese modo un polímero de poliéster con una concentración de extremos vinilo de al menos 0,8 µeq/gramo y una tasa de generación de acetaldehído (AA) inferior a 22 ppm, estando el procedimiento de medición de la concentración de extremos vinilo definido en la descripción y siendo la tasa de generación de AA determinada a 295 °C durante 5 min usando la norma ASTM F2013-00, donde la preparación de la muestra para la medición de la concentración de extremos vinilo y la tasa de generación de AA se define en la descripción, respectivamente;
 - 15 donde dicho catalizador de policondensación comprende titanio y dicho desactivador de catalizador comprende átomos de fósforo y está presente en una cantidad tal que la proporción molar de fósforo a titanio es de al menos 0,7 a 1.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde la adición de dicho compuesto desactivador de catalizador se
- 20 realiza después de que dicho polímero de poliéster ha alcanzado una V.It. de al menos 0,68 dl/g.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho catalizador de policondensación comprende un alcóxido de titanio y donde dicho alcóxido de titanio está presente en una cantidad tal que el polímero de poliéster contiene
- 25 de 3 ppm a 35 ppm de titanio, basadas en el peso del polímero de poliéster.
4. El proceso de la reivindicación 3, donde dicho catalizador de policondensación comprende un triacetato de antimonio o trióxido de antimonio y donde dicho triacetato de antimonio o trióxido de antimonio está presente en una cantidad tal que hay de 20 ppm a 300 ppm de antimonio en el polímero de poliéster, basadas en el
- 30 peso del polímero de poliéster.
5. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho catalizador de policondensación comprende al menos un compuesto de aluminio que comprende carboxilatos de aluminio, carboxilatos de aluminio básicos, alcóxidos de aluminio o una combinación de los mismos, donde dicho compuesto de aluminio está presente en una cantidad que
- 35 varía de 2 ppm a 150 ppm basada en el peso de aluminio con respecto al peso del polímero de poliéster.
6. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho desactivador de catalizador comprende átomos de fósforo en la cantidad de 3 ppm a 250 ppm basada en el peso de fósforo con respecto al peso del polímero de
- 40 poliéster.
7. El proceso de la reivindicación 6, donde dichos átomos de fósforo se obtienen a partir de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados del ácido fosfónico, o cada una de sus sales y ésteres y derivados.
8. El proceso de la reivindicación 1, donde se obtiene un producto moldeado se obtiene a partir de dicho
- 45 polímero de poliéster, donde dicho producto moldeado es una preforma de botella.
9. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho polímero de poliéster comprende un tereftalato de polietileno, donde dicho poliéster de tereftalato de polietileno no contiene más de un 10 por ciento molar de residuos diol que no son residuos de etilenglicol y no contiene más de un 10 por ciento molar de residuos diácido que no son residuos de
- 50 ácido tereftálico, donde el porcentaje molar de residuos diol está basado en el 100 por ciento molar de residuos diol totales en el poliéster y donde el porcentaje molar de residuos diácidos está basado en el 100 por ciento molar de residuos diácido totales en el poliéster.
10. Una composición de polímero de poliéster que comprende polímeros de poliéster que comprenden
- 55 unidades de arilato de alquileo, teniendo dicho polímero una viscosidad intrínseca (V.It.) de al menos 0,72 dl/g, siendo dicha V.It. determinada a 25 °C en fenol al 60 % y 1,1,2,2-tetracloroetano al 40 % a una concentración de 0,25 g/50 ml usando un viscosímetro según la norma ASTM D4603 o ASTM D5225, una concentración de extremos vinilo de al menos 0,8 µeq/g y una tasa de generación de acetaldehído (AA) inferior a 20 ppm, estando el procedimiento de medición de la concentración de extremos vinilo definido en la descripción y siendo la tasa de
- 60 generación de AA determinada a 295 °C durante 5 min usando la norma ASTM F2013-00, donde la preparación de

la muestra para la medición de la concentración de extremos vinilo y la generación de AA se define en la descripción, respectivamente; donde dicho catalizador de policondensación comprende titanio y dicho desactivador de catalizador comprende átomos de fósforo y está presente en una cantidad tal que la proporción molar de fósforo a titanio es de al menos 0,7 a 1.

- 5
11. La composición de la reivindicación 10, donde dicho poliéster tiene una tasa de generación de AA de 18 ppm o menos.
12. La composición de la reivindicación 11, donde dicho polímero tiene una concentración de extremos vinilo de 1,0 $\mu\text{eq/g}$ o más.
- 10
13. La composición de la reivindicación 10, donde dicho polímero tiene una tasa de generación de AA de 10 ppm o menos.
- 15
14. La composición de la reivindicación 11, donde dicho polímero tiene una V.It. de al menos 0,76 dL/g en el proceso de polimerización en fase fundida.
15. La composición de la reivindicación 11, donde la composición contiene además átomos de aluminio en una cantidad que varía de 2 ppm a 150 ppm basada en el peso del polímero de poliéster, o átomos de titanio en la cantidad que varía de 3 ppm a 35 ppm basada en el peso del polímero de poliéster.
- 20
16. Una preforma de botella obtenida a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15.