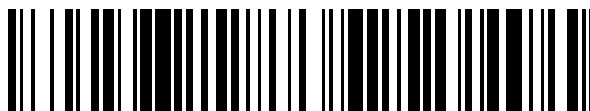


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 784**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08G 63/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2006 PCT/US2006/034543**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2007 WO07035250**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2006 E 06802967 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 1924433**

54 Título: **Poliésteres que contienen nitruro de titanio, aluminio y un metal alcalino/alcalinotérreo que tienen recalentamiento, color y claridad mejorados**

30 Prioridad:

16.09.2005 US 229238

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

05.04.2019

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:

**QUILLEN, DONNA, RICE;
ARMENTROUT, RODNEY, SCOTT;
JERNIGAN, MARY, THERESE;
STAFFORD, STEVEN, LEE y
XIA, ZHIYONG**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 707 784 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

Poliésteres que contienen nitrato de titanio, aluminio y un metal alcalino/alcalinotérreo que tienen recalentamiento, color y claridad mejorados

5

1. Campo de la invención

La invención se refiere a polímeros de poliéster que tienen tasas de recalentamiento mejoradas, claridad y color, y más particularmente a polímeros de poliéster catalizados por aluminio y uno o más de metales alcalinotérreos o metales alcalinos o compuestos a los cuales se les agregan átomos de titanio para aumentar la tasa de recalentamiento y neutralizar la tonalidad amarilla del polímero sin que ello aumente la opacidad del polímero.

2. Antecedentes de la invención

15 Sigue existiendo una necesidad continua de composiciones de resina de poliéster que tengan un color y una claridad excelentes y que también tengan mejores tasas de recalentamiento en el procedimiento de recalentamiento por soplado. Existen diversas razones por las que las resinas de poliéster y el politereftalato de polietileno (PET) en particular, presentan un color y una claridad deficientes. En primer lugar, los compuestos absorbentes de infrarrojos que se utilizan normalmente para aumentar la tasa de recalentamiento de la resina, como el negro de carbón, el metal de antimonio, el óxido de hierro negro, el óxido de hierro rojo, los compuestos de hierro inertes, los pigmentos de espinela y las tintas absorbentes infrarrojas, tienden a afectar negativamente el aspecto visual de los envases de PET, al aumentar el nivel de opacidad y/o hacer que el artículo tenga un aspecto oscuro (es decir, un valor de L^* reducido). En segundo lugar, los compuestos de antimonio que se utilizan típicamente como catalizadores de policondensación para el PET tienden a formar complejos de antimonio insolubles que degradan el color y la claridad de la resina o se reducen a formas metálicas que le confieren un color gris. En tercer lugar, los catalizadores que se utilizan para preparar PET también pueden catalizar las reacciones de degradación dentro del polímero, lo que produce impurezas residuales que aumentan el color amarillento del polímero (es decir, un valor b^* más alto).

La cantidad de compuesto absorbente que se puede agregar a un polímero está limitada por su impacto en las propiedades visuales del polímero, como el brillo, que se puede expresar como un valor L^* y el color, que se mide y se expresa como un valor a^* , un valor b^* y una opacidad, como se describe más detalladamente abajo.

Para mantener un nivel aceptable de brillo y color en la preforma y en los artículos soplados resultantes, la cantidad de aditivo de recalentamiento puede disminuir, lo que a su vez disminuye las tasas de recalentamiento. Por lo tanto, el tipo y la cantidad de aditivo de recalentamiento que se agrega a una resina de poliéster se puede ajustar para lograr el equilibrio deseado entre el aumento de la tasa de recalentamiento y la conservación de niveles aceptables de brillo y color.

Por razones estéticas, a veces se desea una tinta azul en los recipientes de bebidas de poliéster, especialmente en los recipientes para aplicaciones de agua. Los artículos de polímero con una tinta azul tienden a ser más atractivos para el ojo humano y, por lo tanto, se prefieren generalmente en estas aplicaciones. La amarillez, que se puede medir como un valor b^* en el sistema de color CIE, puede ser, por lo tanto, un color particularmente indeseable en los envases para el consumidor, y se han utilizado agentes de azulado como el cobalto y los matizadores orgánicos para aumentar la tonalidad azul de los envases para el consumidor, lo que ha hecho que el valor b^* pase de amarillo a azul (o de un valor mayor a un valor menor de b^*), con lo que se crea un envase más atractivo. Sería ideal aumentar simultáneamente la tasa de recalentamiento y disminuir la tasa a la que se degradan el color y el brillo, por ejemplo, por el aumento de la amarillez, a medida que aumenta la concentración del aditivo de recalentamiento en una composición termoplástica.

50 US 2003/045673 describe un catalizador de polimerización para poliésteres, que no contiene ningún compuesto de germanio o antimonio como componente principal; poliésteres producidos con el catalizador; y un procedimiento para producir poliésteres. El catalizador de polimerización contiene como primer componente que contiene metales al menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio y compuestos de aluminio y que da tereftalato de polietileno (PET) con un parámetro de estabilidad térmica (TS) que cumple la relación: (1) $TS < 0,3$.

55

US 2003/045673 trata, entre otros, las siguientes solicitudes como antecedentes: patente japonesa n.º 2666502 (se evita la formación de partículas negras insolubles en PET mediante el uso de trióxido de antimonio, un compuesto de bismuto y un compuesto de selenio como catalizador de policondensación); solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 9-291141 (se evita la precipitación de un metal de antimonio cuando se utiliza trióxido de antimonio que contiene óxidos de sodio y de hierro como catalizador de polimerización); solicitud de patente japonesa

60

abierta a inspección pública n.º 6-279579 (mejora de la transparencia mediante la determinación de la proporción de compuestos de antimonio y fósforo utilizados); solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-36495 (procedimiento para producir poliéster de excelente transparencia, que incluye el uso de trióxido de antimonio, ácido fosfórico y un compuesto de ácido sulfónico); la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 55-116722 propone un procedimiento de utilización simultánea de titanato de tetraalcoxi, en combinación con una sal de cobalto y una sal de calcio. Además, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 8-73581 propone un procedimiento para utilizar el titanato de tetraalcoxi con un compuesto de cobalto como catalizador de policondensación y, simultáneamente, utilizar un blanqueador óptico; la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-259296 describe un procedimiento para agregar un compuesto tipo fósforo después de la polimerización del poliéster en presencia del compuesto de titanio como catalizador.

Los catalizadores altamente activos que mejoran la tasa de reacción son problemáticos porque también aceleran las reacciones de degradación que producen amarillez. Los catalizadores de policondensación a base de titanio se conocen típicamente por ser altamente activos y por darle un tono amarillo al polímero. Para controlar el tono amarillo, se producen polímeros de poliéster utilizando pequeñas cantidades de catalizadores de titanio a temperaturas de reacción bajas. Incluso con estas precauciones, el tono amarillo del polímero aumenta en cierta medida. Las resinas de poliéster catalizadas con catalizadores de litio y aluminio también son altamente activas, pero normalmente le dan un tono amarillo al polímero.

Sería deseable proporcionar una resina de poliéster con un tono amarillo bajo o un color b* más neutro, opacidad baja, con buenas tasas de recalentamiento y hecha con catalizadores altamente activos.

3. Resumen de la invención

La composición de poliéster de la invención comprende polímeros de poliéster y:

- a) átomos de aluminio; y
- b) átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos; y
- c) partículas que comprenden átomos de titanio,

caracterizados porque las partículas comprenden nitruro de titanio.

Se describe una composición que comprende polímeros de poliéster que se obtienen mediante el agregado de partículas que comprenden:

- (i) metales elementales de transición,
- (ii) aleaciones de metales de transición,
- (iii) compuestos de metales de transición de boro, carbono o nitrógeno, o
- (iv) combinaciones de estos,

a un procedimiento de fase de fusión para la fabricación del polímero de poliéster o en cualquier momento posterior, donde los metales de transición en las partículas comprenden átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos, y donde el polímero de poliéster se obtiene mediante policondensación de un polímero de poliéster fundido en presencia de átomos de aluminio y al menos uno de átomos de metales alcalinotérreos o de átomos de metales alcalinos o de compuestos alcalinos.

También se describe un procedimiento para la fabricación de una resina de poliéster que comprende la policondensación de un polímero de poliéster fundido en presencia de átomos de aluminio y al menos uno de átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o compuestos alcalinos, y antes, durante o después de la policondensación el agregado de partículas que comprenden átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel o combinaciones de estos.

4. Descripción detallada de la invención

La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención, y a los ejemplos proporcionados.

Debe comprenderse que esta invención no está limitada a los procedimientos y condiciones específicos descritos, porque los procedimientos específicos y las condiciones del procedimiento para procesar artículos de plástico pueden variar. Además, se entiende que aunque las diversas realizaciones pueden lograr una o más ventajas, la invención

reivindicada no se limita a estas ventajas, ni es necesario que se obtengan todas las ventajas en cada caso.

Como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, las formas singulares «un», «una», «el/la» y «metal» incluyen las referencias plurales, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia

5 procesar una «preforma», «contenedor» o «botella» termoplásticos está indicada para que incluya multitud de preformas, artículos, contenedores o botellas termoplásticos. El procesamiento a una temperatura o el uso de un catalizador incluye una o múltiples temperaturas o catalizadores. Una partícula que contiene un metal incluye una partícula que contiene uno o más metales.

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

15 Por «átomos», como se usa junto con un metal de transición se refiere al átomo de metal de transición que ocupa cualquier estado de oxidación, cualquier estado morfológico, cualquier estado estructural, y cualquier estado químico, ya esté añadido o presente en el polímero o composición de materia.

De acuerdo como se usa en la presente, un «tamaño de partícula d_{50} » es el diámetro mediano, donde el 50 % del volumen está compuesto por partículas más grandes que el valor de d_{50} establecido y el 50 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que el valor de d_{50} establecido. De acuerdo con se usa en la presente, el tamaño de partícula mediano es el mismo que el tamaño de partícula de d_{50} .

Los valores de viscosidad intrínseca (It.V.) descritos en la presente descripción se establecen en unidades dL/g tal

25 como se calculan a partir de la viscosidad inherente (Ih.V.) medida a 25 °C en 60/40 peso/peso de fenol/tetracloroetano. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para Ih.V. y de Ih.V. a It.V.

30
$$\eta_{inh} = [\ln (t_s/t_o)]/C$$

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

ln = Logaritmo natural

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

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

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

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

40 la siguiente ecuación:

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

donde η_{int} = viscosidad intrínseca

45 η_r = Viscosidad relativa = t_s/t_o

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

La calibración de los instrumentos implica el ensayo por triplicado de un material de referencia estándar y después la aplicación de las ecuaciones matemáticas adecuadas para producir los valores Ih.V. «aceptados». Los tres valores

50 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 = Ih.V. aceptado del material de referencia / promedio de determinaciones triplicadas

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

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

donde P_2 = La presión en capilares P_2

P_1 = La presión en capilares P_1

\ln = Logaritmo natural

- 5 K = Constante de viscosidad obtenida de la lectura de referencia
 C = Concentración de polímero en gramos por 100 mL de disolvente

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

10 **lh.V. corregida = lh.V. calculada x Factor de calibración**

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

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

Alternativamente, la lt.V. se puede medir utilizando los disolventes y las concentraciones indicadas anteriormente calculadas de acuerdo con ASTM D 5225-98 utilizando un viscosímetro diferencial para medir IV.

20 Cuando decimos que las composiciones de poliéster de la invención tienen propiedades de recalentamiento, queremos decir que las composiciones que contienen la partícula en cuestión se recalientan más rápido (aumento de la tasa de recalentamiento), o con menos energía de recalentamiento (aumento de la eficiencia de recalentamiento), o ambas cosas, en comparación con la misma composición de polímero de poliéster sin la partícula en cuestión cuando se expone, por ejemplo, a un calentamiento infrarrojo similar o a radiación. Una medida conveniente de la tasa de recalentamiento es la temperatura de mejora del recalentamiento (RIT). La RIT se determina midiendo la temperatura de la superficie de una muestra con el aditivo de recalentamiento restado por la temperatura de la superficie de una muestra dirigida a la misma composición, excepto que sin un aditivo de recalentamiento después de la exposición a una fuente de energía en las mismas condiciones.

30 Cuando decimos que las composiciones de poliéster de la invención tienen una reducción de la amarillez, o que las partículas de nitrato de titanio actúan como un agente de azulado, nos referimos a que las composiciones resultantes parecen ser menos amarillas, o más azules, o ambas cosas, o que el valor b^* , de acuerdo con se midió utilizando la escala triestímulo CIE $L^*a^*b^*$ como se describe adicionalmente en la presente, es más bajo que lo que podría ser sin las partículas de nitrato de titanio de la invención. Por ejemplo, el valor b^* se puede reducir en al menos 1 unidad o al menos 2 unidades o al menos 3 unidades.

35 Cuando decimos que las composiciones de poliéster de la invención tienen efecto de bloqueo de UV, queremos decir que las composiciones proporcionan una mayor resistencia del contenido a los efectos de la luz ultravioleta. Este fenómeno se puede determinar mediante la inspección visual de contenidos tales como tintas que se degradan con el tiempo en presencia de luz UV. Alternativamente, el efecto de bloqueo de UV de las composiciones de poliéster de la invención se puede medir mediante mediciones de UV-VIS, por ejemplo utilizando un Espectrómetro de matriz de diodos visible ultravioleta HP8453, realizado desde una longitud de onda que oscila entre 200 nm y 460 nm, o el extremo inferior de la luz visible. Una medida de comparación efectiva que utiliza este equipo sería una reducción en el porcentaje de tasa de transmisión de UV a 370 nm, las composiciones de poliéster de la invención que obtienen típicamente una reducción de al menos el 5 %, o al menos el 10 % o al menos el 20 % en comparación con las composiciones de poliéster sin las partículas de nitrato de titanio de la invención. Por ejemplo, si el polímero no modificado presenta una tasa de transmisión de aproximadamente el 80 %, y el polímero modificado presenta una tasa de transmisión de aproximadamente el 60 %, la reducción sería una reducción del 25 %. También se puede utilizar cualquier otra medida adecuada de la capacidad de las composiciones de poliéster para bloquear una parte de la luz UV que incide sobre las composiciones. Un grosor de muestra adecuado, con el fin de calcular el grosor aproximado de la pared lateral de una botella, podría ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,012 pulgadas de grosor, o de aproximadamente 0,008 a aproximadamente 0,020 pulgadas de grosor.

55 El «polímero de poliéster» es cualquier polímero termoplástico de poliéster. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención se distinguen de los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles en que los polímeros termoplásticos no presentan una estructura ordenada apreciable mientras que en la fase (de fusión) líquida, se pueden volver a fusionar y a moldear en un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles no son adecuados para las aplicaciones previstas como embalaje o para estiramiento en un molde para crear un contenedor.

60 Es deseable que el polímero de poliéster sea un polímero aleatorio de forma que las unidades de monómeros en la

cadena del polímero estén organizadas de forma aleatoria en lugar de organizadas en bloque.

El polímero de poliéster puede ser PET, PEN o copolímeros o mezclas de estos. Un polímero de poliéster preferido es tereftalato de polietileno. Tal como se usa en la presente, un polímero de tereftalato de polialquileno o un polímero de naftalato de polialquileno significa un polímero que tiene unidades de tereftalato de polialquileno o unidades de naftalato de polialquileno en una cantidad de al menos el 60 % molar en función de la cantidad de moles totales de unidades en el polímero, respectivamente. Por lo tanto, el polímero puede contener unidades de tereftalato o naftalato de etileno en una cantidad de al menos el 85 % molar, o al menos el 90 % molar, o al menos el 92 % molar, o al menos el 96 % molar, de acuerdo con lo medido por el % molar de los ingredientes agregados a la mezcla de reacción. Por lo tanto, un polímero de tereftalato de polietileno puede comprender un copoliéster de unidades de tereftalato de etileno y otras unidades derivadas de un alquilenglicol o arilglicol con un ácido dicarboxílico de arilo o alifático.

Mientras que se hace referencia en ciertos casos al tereftalato de polietileno, se debe entender que el polímero también puede ser un polímero de naftalato de polialquileno.

El tereftalato de polietileno se puede fabricar mediante la reacción de un componente de diácido o diéster que comprende al menos el 60 % molar de ácido tereftálico o dialquiltereftalato C₁-C₄, o al menos 70 % molar, o al menos 85 % molar, o al menos 90 % molar, y para muchas aplicaciones al menos 95 % molar, y un componente de diol que comprende al menos 60 % molar de etilenglicol, o al menos 70 % molar, o al menos 85 % molar, o al menos 90 % molar, y para muchas aplicaciones, al menos 95 % molar. Se prefiere que el componente de diácido sea ácido tereftálico y el componente de diol sea etilenglicol. El porcentaje molar para todos los componentes de diácido es de 100 % molar, y el porcentaje molar para todos los componentes de diol es de 100 % molar.

Las composiciones de aglomerados de poliéster pueden incluir mezclas de tereftalatos de polialquileno, PEN o mezclas de estos, junto con otros polímeros termoplásticos, como policarbonatos y poliamidas. Se prefiere en muchos casos que la composición de poliéster comprenda una mayoría de un polímero de tereftalato de polialquileno o polímero de PEN, o en una cantidad de al menos el 80 % en peso, o al menos el 95 % en peso, en función del peso de los polímeros (excluyendo los rellenos, compuestos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores del impacto u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). Además de las unidades derivadas de ácido tereftálico, el componente de ácido del presente poliéster se puede modificar o reemplazar por unidades derivadas de uno o más ácidos dicarboxílicos diferentes, como los ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferentemente entre 8 y 14 átomos de carbono, los ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente entre 4 y 12 átomos de carbono, o los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferentemente entre 8 y 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos de unidades de ácido dicarboxílico útiles para el componente ácido son unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares, siendo ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico los preferidos.

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

Además de las unidades derivadas de etilenglicol, el componente de diol del presente poliéster se puede modificar o reemplazar por unidades de dioles adicionales que incluyen dioles cicloalifáticos, que tienen preferentemente entre 6 y 20 átomos de carbono y dioles alifáticos, que tienen preferentemente entre 2 y 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos de dichos dioles incluyen dietilenglicol (DEG); trietilenglicol (TEG); 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM); 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 3-metil-2,4-pentanodiol; 2-metil-1,4-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; 2-etil-1,3-hexanodiol; 2,2-dietil-1,3-propanodiol; 1,2-hexanodiol; 1,5-hexanodiol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,3-hexanodiol; 1,4-(2-hidroxi-etoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Los polímeros de poliéster se pueden modificar con ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o combinaciones de estos, en una cantidad de más de cero a 15 % molar o menos, o 10 % molar o menos u 8 % molar o menos. El componente de diol se puede modificar con dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o combinaciones de estos en una cantidad de no más de 15 % molar, o no más de 10 % molar, o no más de 8 % molar, o no más de 5 % molar.

El polímero de poliéster contiene de forma deseable unidades repetidas de arilalquileno, tales como unidades repetidas de tereftalato de alquileno o naftalato de alquileno en la cadena del polímero. Los ejemplos más específicos de estas unidades repetidas incluyen tereftalato de etileno, naftalato de etileno y tereftalato de trimetileno. Los más preferidos son polímeros de poliéster que comprenden:

(i) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80, o al menos un 90, o al menos un 95 % molar de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, y

5 (ii) un componente de hidroxilo que comprende al menos un 80, o al menos un 90, o al menos un 94 % molar de residuos de etilenglicol o propanodiol,

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

10

La composición de poliéster de la invención comprende polímeros de poliéster y:

a) átomos de aluminio; y

b) átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos; y

15 c) partículas que comprenden átomos de titanio,

donde dichas partículas comprenden nitruro de titanio.

También se describe una composición que comprende polímeros de poliéster que se obtienen mediante el agregado de partículas que comprenden:

20

(i) metales elementales de transición,

(ii) aleaciones de metales de transición,

(iii) compuestos de metales de transición de boro, carbono o nitrógeno, o

25 (iv) combinaciones de estos,

a un procedimiento de fase de fusión para la fabricación del polímero de poliéster o en cualquier momento posterior, donde los metales de transición en las partículas comprenden átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos, y donde el polímero de poliéster se obtiene mediante policondensación de un polímero de poliéster fundido en presencia de átomos de aluminio y al menos uno de átomos de metales alcalinotérreos o de átomos de metales alcalinos o de compuestos alcalinos.

30

Las partículas mejoran las propiedades de recalentamiento de las composiciones de poliéster en las cuales están distribuidas. Las partículas de recalentamiento en la composición de la invención comprenden preferentemente compuestos de metales de transición que contienen los átomos de boro, carbono y nitrógeno; metales elementales de transición y aleaciones de metales de transición, donde el átomo de transición comprende átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos.

35

Una partícula tal como se usa aquí se define en términos generales como un metal de transición incluido en el grupo de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro y níquel, cuya presencia se puede detectar de forma analítica, como mediante análisis elemental (técnicas AA o ICP) o espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF).

40

En una primera realización, las partículas proporcionan composiciones de poliéster que se recalientan más rápido (mayor tasa de recalentamiento), con menos energía de recalentamiento (mayor eficiencia de recalentamiento), hasta una temperatura superior en un tiempo determinado que la que se lograría de otro modo, en comparación con la misma composición elaborada sin las partículas. Estas partículas proporcionan una distinción útil contra las partículas que tienen el mismo átomo de metal de transición, pero que están en un estado que no proporciona una mejora significativa en la tasa de recalentamiento. Normalmente, no se sabe si los catalizadores de titanio proporcionan una mejora en las tasas de recalentamiento.

45

50

En una realización preferida, las partículas tampoco provocan un aumento de It.V. de un polímero fusionado durante la policondensación de más de 0,10 dL/g, más preferentemente de más de 0,075 dL/g o de más de 0,05 dL/g. En una realización más preferida, las partículas no provocan ningún aumento estadísticamente significativo en la It.V. de un polímero fusionado cuando se agrega al principio de una reacción de policondensación para elaborar el polímero de poliéster. Un aumento estadísticamente significativo de la It.V. del polímero se puede observar mediante un aumento de 0,04 dL/g en dos mediciones por muestra de polímero (considerando una desviación estándar de la prueba de 0,006, $\alpha=0,05$ y $\beta=0,90$).

55

En otra realización, las partículas presentes en la composición de polímero de poliéster son los residuos obtenidos del

60

agregado de un metal elemental de transición, aleaciones de metales de transición o los compuestos de metales de transición de los átomos de carbono, nitrógeno o boro (p. ej., los carburos, nitruros o boruros de los metales de transición) a un procedimiento de polimerización de fase de fusión.

- 5 Estas partículas agregadas al procedimiento de fase de fusión pueden ser catalíticas o no y, preferentemente, no son catalíticas en el sentido de que la It.V. de la fusión de polímero no aumenta en más de 0,10 dL/g. Un aumento en la It.V. de menos de 0,04 dL/g en dos mediciones por muestra de polímero no es estadísticamente significativo (considerando una desviación estándar de la prueba de 0,006, $\alpha=0,05$ y $\beta=0,90$)
- 10 La palabra «metal», como se usa en la presente, no implica un estado de oxidación y un metal puede ocupar cualquier estado de oxidación. Sin embargo, «elemental» significa que el metal de transición ocupa un estado de oxidación cero. Al menos una parte de uno de los metales en una «aleación» ocupa igualmente un estado de oxidación cero. La cantidad y la naturaleza del material de aleación no es especialmente fundamental, siempre que la aleación proporcione capacidades de recalentamiento a la composición de polímero. Aunque tradicionalmente se ha definido
- 15 que la expresión «elemento de transición» incluye los elementos de 21 a 29, de 39 a 47, de 57 a 79 y todos los elementos conocidos de 89 en adelante, los metales de transición de la presente se definirán como aquellos del grupo de: átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos. Los metales de transición preferidos son titanio, tungsteno, molibdeno, níquel y circonio, y se prefiere especialmente el titanio elemental, aleaciones de titanio, compuestos de titanio y níquel elemental,
- 20 tungsteno y molibdeno. El titanio y las aleaciones de titanio incluyen las que se describen en la entrada «Titanium and Titanium Alloys» de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 24, 4.º ed., (1997) págs. 186-224.

Las partículas útiles de acuerdo con la invención reivindicada pueden comprender mayoritariamente, en términos de porcentaje en peso, el metal de transición junto con impurezas típicas. Preferentemente, la cantidad molar acumulada

25 de uno o más de los metales de transición es mayor que un 50 % basándose en la partícula. Se incluyen las aleaciones que producen mezclas de alfa-aleación, beta-aleación o alfa-beta aleación. Por lo tanto, las aleaciones útiles de acuerdo con la invención pueden estar en forma de una aleación de fase única o una aleación de múltiples fases. Los elementos de aleación estabilizadores de α incluyen, por ejemplo, aluminio, estaño y circonio, y los elementos de aleación intersticial oxígeno, nitrógeno y carbono. Los elementos de aleación estabilizadores de β importantes incluyen

30 vanadio, molibdeno, tántalo y niobio (todos β -isomorfos) y manganeso, hierro, cromo, cobalto, níquel, cobre y silicio (todos β -eutectoides).

Además, la fase o las fases presentes en las partículas de aleación de titanio metálicas de acuerdo con la invención pueden ser en forma de una fase amorfa, una fase de solución sólida, o una solución sólida de fase de compuesto

35 intermetálico, y por lo tanto se pueden distinguir de las composiciones compuestas mayoritariamente por compuestos de metales de transición como aquellos en los cuales el titanio tiene un mayor estado de oxidación, si bien las aleaciones pueden, por supuesto, incluir los compuestos de los metales de transición que resulten del procedimiento de aleación, nuevamente en la medida en que las aleaciones conserven de manera sustancial sus propiedades metálicas.

40 Las aleaciones útiles de acuerdo con la invención por lo tanto incluyen aquellas en las que uno de los metales de transición y uno o más metales diferentes o no metales u otros metales de transición se mezclan íntimamente, como cuando se funden, de modo que se funden y se disuelven entre sí para formar, al menos en parte, una solución sólida. Por supuesto que no pretendemos excluir las aleaciones que tienen cantidades medibles de carburos, nitruros u óxidos

45 presentes, hasta aproximadamente un 50 % en peso, siempre y cuando dichas aleaciones conserven propiedades metálicas sustanciales y, en cualquier caso, el metal de transición presente conserve sustancialmente sus propiedades metálicas, a pesar de la presencia de compuestos en la aleación.

Los metales que se pueden alea con los metales de transición en cantidades de hasta el 25 %, o hasta menos del 50

50 % en peso, incluyen cualquiera de los metales de transición combinados entre sí, y/o uno o más de aluminio, estaño, manganeso, germanio, hierro, cromo, tungsteno, molibdeno, cobalto, níquel, paladio, rutenio o cobre, y especialmente aluminio, estaño o circonio en combinación con titanio. El aluminio, cuando está presente, puede estar en una cantidad de hasta aproximadamente 7,5 % en peso, por ejemplo, o hasta aproximadamente 27 % en peso, o entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 7,5 % en peso, o entre aproximadamente 0,5 % en peso y

55 aproximadamente 27 % en peso. Las aleaciones de titanio adecuadas para uso con la invención incluyen las que se describen en ASTM B265 «Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate» que se incorpora a la presente mediante esta referencia.

Como aleación, los metales y los no metales que pueden estar presentes en cantidades menores, por ejemplo, hasta

60 aproximadamente 10 % en peso, o más, incluyen uno o más de: oro, plata, cobre, carbono, oxígeno, nitrógeno o silicio.

Por lo tanto, las aleaciones son adecuadas para su uso de acuerdo con la invención, siempre que dichas aleaciones comprendan al menos 20 % en peso, o al menos 30 % en peso, o al menos 50 % en peso, o al menos 60 % en peso, o al menos 90 % en peso, o al menos 95 % en peso de uno de los metales de transición, especialmente titanio, de acuerdo con lo determinado, por ejemplo, mediante análisis elemental.

5

También se proporcionan metales de transición con átomos de carbono, nitrógeno o boro. En estos compuestos de metales de transición, se piensa que los átomos de metales de transición relativamente grandes actúan como una red anfitriona, donde los átomos no metálicos más pequeños ocupan los intersticios de los átomos de metales de empaquetamiento cerrado. A diferencia de los compuestos iónicos o covalentes, la estequiometría ideal generalmente no se encuentra en estos compuestos de metales de transición. La composición de dichos compuestos depende de las disposiciones de empaque geométrico, más que de la unión por valencia. Estos compuestos se caracterizan, en general, por una gran dureza, puntos de fusión altos y estabilidad química, y típicamente son metálicos en sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Sin embargo, los compuestos de metales de transición de boro, nitrógeno y carbono también incluyen los compuestos unidos por enlace covalente.

10

Algunos de los compuestos de metales de transición útiles de acuerdo con la invención reivindicada se describen adicionalmente en «Transition Metal Carbide and Nitrides» por L. E. Toth, Academic Press, 1971, especialmente las págs. 1-28. Los nitruros de metales de transición también se describen en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 17, 4.ª ed., (1996) págs. 108 - 127, y especialmente págs. 108 - 114. Los carburos de metales de transición también se describen en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 4, 4.ª ed., (1992) págs. 841 - 848, y especialmente págs. 844 - 847. Los boruros de metales de transición también se describen en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 4, 4.ª ed., (1997) págs. 423 - 430.

15

Los metales de transición de la invención pueden estar y típicamente están recubiertos con una capa fina de recubrimiento de óxido de metal, y son útiles de acuerdo con la invención siempre que el recubrimiento de óxido no afecte sustancialmente la capacidad de las partículas de aumentar la tasa de recalentamiento de las composiciones de polímeros.

20

Las partículas que contienen los metales de transición se pueden distinguir de los compuestos no metálicos agregados a un procedimiento de fase de fusión, como aquellos en los cuales los metales de transición están presentes mayoritariamente en un mayor estado de oxidación, incluidos los compuestos de titanio (II), titanio (III) y titanio (IV) o los complejos que se utilizan comúnmente como catalizadores y forman enlaces iónicos. Por ejemplo, los compuestos de titanio que se pueden utilizar como catalizadores de condensación, por ejemplo, alcóxidos de titanio, se pueden distinguir de los metales elementales, aleaciones o el compuesto de carbono, nitrógeno y boro.

30

Los compuestos de metales de transición, proporcionados con sus fórmulas empíricas aproximadas, por lo tanto incluyen los nitruros de titanio (TiN , Ti_2N), boruros de titanio (TiB , TiB_2 , Ti_2B , Ti_2B_5), carburos de titanio (TiC), nitruros de vanadio (VN , V_2N), boruros de vanadio (VB , VB_2 , V_2B_3 , V_3B_2), carburos de vanadio (VC , V_2C), nitruros de circonio (ZrN , Zr_3N_4), boruros de circonio (ZrB , ZrB_2 , ZrB_{12}), carburo de circonio (ZrC), nitruros de niobio (NbN , Nb_2N , Nb_4N_3 , Nb_3N_6 , Nb_4N_5), boruros de niobio (NbB , NbB_2), carburos de niobio (NbC , Nb_2C), nitruros de hafnio (HfN , Hf_3N_2 , Hf_4N_3), boruros de hafnio (HfB , HfB_2), carburo de hafnio (HfC), nitruros de tántalo (TaN , Ta_2N , Ta_3N_5 , Ta_5N_6 , Ta_4N_5), boruros de tántalo (TaB , Ta_3B_4 , Ta_3B_2), carburos de tántalo (TaC , Ta_2C), nitruros de molibdeno (MoN , Mo_2N), boruros de molibdeno (MoB , Mo_2B , MoB_2 , Mo_2B_5), carburos de molibdeno (MoC , Mo_2C), nitruros de tungsteno (WN , W_2N), boruros de tungsteno (WB , WB_2 , W_2B , W_2B_5), carburo de tungsteno (WC , W_2C), nitruros de cromo (CrN , Cr_2N), boruros de cromo (CrB , CrB_2 , Cr_5B_3 , Cr_2B , Cr_3B_4 , CrB_4), carburos de cromo (Cr_3C_2 , Cr_7C_3), nitruros de hierro (Fe_4N , Fe_2N), boruros de hierro (FeB , Fe_2B), carburo de hierro (Fe_3C), nitruros de níquel (NiN , Ni_4N , Ni_3N , Ni_3N_2), boruros de níquel (NiB , Ni_2B , Ni_3B , Ni_4B_3) y carburo de níquel (Ni_3C).

35

De acuerdo con la presente invención, los compuestos de metales de transición por lo tanto comprenden uno o más de los nitruros de titanio. El nitruro de titanio se considera comúnmente como un compuesto de titanio y nitrógeno en el que existe aproximadamente una correspondencia uno a uno entre los átomos de titanio y los átomos de nitrógeno. Sin embargo, se conoce en la técnica de la metalúrgica que el nitruro de titanio, que tiene una estructura de $NaCl$ cúbica, es estable en una amplia gama de deficiencias de aniones y cationes, por ejemplo, en cantidades relativas de entre aproximadamente $TiN_{0,42}$ y aproximadamente $TiN_{1,16}$, los cuales compuestos se encuentran dentro del alcance de la invención. En una realización de nitruro de titanio, las partículas comprenden mayoritariamente nitruro de titanio, en peso, y el resto de las partículas pueden ser titanio elemental, o titanio con cantidades pequeñas de nitrógeno disuelto, de modo que la cantidad promedio de nitrógeno en las partículas puede ser, en peso, incluso inferior que la que se presenta en las fórmulas empíricas.

40

Las partículas de nitruro de titanio se pueden utilizar para obtener una o más de las siguientes ventajas: mejorar las

60

propiedades de recalentamiento de las composiciones de poliéster en las que se distribuyen; como agente de azulado para aumentar la tonalidad azul de las composiciones de poliéster en las que se distribuyen; o mejorar las propiedades de bloqueo de UV de las composiciones de poliéster en las que se distribuyen. Por supuesto que las composiciones de poliéster de la invención pueden tener ventajas adicionales más allá de las que se acaban de mencionar, y la invención también pretende abarcar dichas ventajas adicionales.

En otra realización, los compuestos de metales de transición comprenden uno o más de los boruros de titanio. La fase más común del boruro de titanio es TiB_2 , que es un sólido cristalino gris con una estructura cristalina hexagonal. Sin embargo, el boruro de titanio es estable en una amplia gama de deficiencias de aniones o cationes, los cuales compuestos se encuentran dentro del alcance de la invención. De hecho, siempre que las partículas de acuerdo con la invención comprendan mayoritariamente boruro de titanio, en peso, el resto de las partículas pueden ser titanio elemental, o titanio con cantidades pequeñas de boro disuelto, de modo que la cantidad promedio de boro en las partículas puede ser, en peso, incluso inferior que la que se presenta en las fórmulas empíricas.

De modo similar, los compuestos de metales de transición pueden comprender carburo de titanio, que se sabe que tiene una estructura cristalina de $NaCl$ cúbica de caras centradas (fcc) donde los átomos de carbono ocupan los intersticios octaédricos de la red de átomos de titanio. Puede haber espacios libres en los sitios intersticiales y los sistemas con estequiometrías de $TiC_{1,0}$ a $TiC_{0,47}$ son estables. Una vez más, como con todos los compuestos de metales de transición útiles de acuerdo con la invención, siempre que las partículas de acuerdo con la invención comprendan mayoritariamente el compuesto de metal de transición en peso, el resto de las partículas puede ser el metal de transición elemental, con pequeñas cantidades del no metal disuelto de manera que la cantidad promedio del no metal en las partículas puede ser, en peso, incluso inferior que la cantidad que se proporciona en las fórmulas empíricas.

El nitruro de titanio puede tener cantidades relativas de titanio, carbono y nitrógeno dentro de un intervalo amplio. El nitruro de titanio puede corresponder a la fórmula $Ti_xC_yN_z$, donde x oscila entre 1-2, y oscila entre 0,0 y 0,08, z oscila entre 0,1 y 1,0. Las estequiometrías relativas entre carbono y nitrógeno oscilan entre aproximadamente $TiC_{0,5}N_{0,5}$ y aproximadamente $TiC_{0,8}N_{0,2}$, o hasta aproximadamente $TiC_{0,7}N_{0,3}$. Los compuestos de nitruro de titanio útiles de acuerdo con la invención reivindicada se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 24, 4.ª ed., (1997) págs. 225 - 349, y especialmente las págs. 231-232.

Los compuestos de nitruro de titanio, carburo de titanio y boruro de titanio se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 24, 4.ª ed., (1997) págs. 225 - 231.

En otra realización, el metal de transición es vanadio. El vanadio también es capaz de llevar átomos de los átomos de carbono, nitrógeno y boruro no metálicos a su estructura de red de metales, para formar así los compuestos de metales de transición de la invención. No es necesario que se rellenen todos los sitios de redes vacíos posibles, de modo que las especies subestequiométricas sean posibles. Por ejemplo, el contenido de nitrógeno en el nitruro de vanadio puede oscilar entre $VN_{0,71}$ y $VN_{1,00}$. En el boruro de vanadio, los átomos de boro intersticiales están unidos en una capa de hexágonos. Los compuestos de nitruro de vanadio de acuerdo con la invención reivindicada se describen en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 24, 4.ª ed., (1997) pág. 801. Las partículas de los compuestos de vanadio pueden contener asimismo cantidades de vanadio elemental, así como el no metal libre, como se describió anteriormente.

Asimismo, los metales elementales, aleaciones, y nitruros, carburos, y boruros de zirconio, molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, níquel y tántalo son útiles de acuerdo con la invención, y también pueden presentar un intervalo de estequiometrías, dependiendo de la cantidad de vacíos intersticiales que se llenan con los átomos de nitrógeno, carbono o boro no metálicos. Las propiedades y la composición del circonio, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 25, 4.ª ed., (1998) págs. 872-873. El tántalo, sus aleaciones y sus compuestos útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 23, 4.ª ed., (1997) pág. 676. Las propiedades y la composición del cromo, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 6, 4.ª ed., (1998) págs. 228-311. Las propiedades y la composición del tungsteno, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 24, 4.ª ed., (1998) págs. 573-601. Las propiedades y la composición del molibdeno, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 16, 4.ª ed., (1998) págs. 925-962. Las propiedades del hierro, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 14, 4.ª ed., (1998) págs. 829-902. Las propiedades y la composición del níquel, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles

en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 17, 4.^a ed., (1998) págs. 1-42.

5 En otras realizaciones, el metal de transición puede ser niobio o hafnio. Estos metales de transición también son capaces de llevar átomos de carbono, nitrógeno y boruro no metálicos a sus estructuras de redes de metales, para formar así los compuestos de metales de transición de la invención. No es necesario que se rellenen todos los sitios de redes vacíos posibles, de modo que las especies subestequiométricas sean posibles. Las propiedades y la composición del niobio, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 17, 4.^a ed., (1998) págs. 43-67. Las propiedades y la composición del hafnio, sus aleaciones y sus nitruros, carburos y boruros útiles en la invención se describen adicionalmente en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 12, 4.^a ed., (1998) págs. 863-881.

15 Las partículas de los compuestos de metales de transición útiles de acuerdo con la invención reivindicada pueden comprender cantidades significativas de un recubrimiento de óxido, siempre que las partículas de compuestos de metales de transición estén compuestas mayoritariamente por el compuesto de metal de transición mismo, y siempre que la cantidad total de compuesto de metal de transición sea al menos aproximadamente 50 % en peso, por ejemplo, o al menos 60 % en peso, o al menos 75 % en peso.

20 Las partículas útiles de acuerdo con la invención para la mejora del recalentamiento y el color en las composiciones de poliéster incluyen aquellas que tienen un intervalo de tamaños de partículas y distribuciones de tamaño de partículas, aunque hemos descubierto que determinados tamaños de partícula y distribuciones de tamaño de partícula relativamente estrechos son especialmente adecuados en determinadas aplicaciones. Por ejemplo, en algunas realizaciones, especialmente aquellas en las cuales el poliéster comprende PET, las partículas de recalentamiento que tienen un tamaño de partícula mediano de aproximadamente 0,05 micrones (μm) y una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha, son convenientes.

30 Las partículas de acuerdo con la invención reivindicada pueden incluir otro u otros metales o impurezas que no están identificados en la presente, como estaño, manganeso, germanio, paladio, rutenio, cobalto, cobre, oro, plata, silicio e hidrógeno, así como oxígeno.

35 Preferentemente, las partículas de la invención comprenden una cantidad acumulativa de al menos 50 % en peso del metal de transición, o al menos 75 % en peso del metal de transición, o al menos 90 % en peso del metal de transición, o al menos 95 % en peso del metal de transición, en función de la cantidad de los metales presentes en la partícula.

40 Las partículas también pueden estar recubiertas con una capa fina de un recubrimiento de óxido. Asimismo, las partículas pueden ser esferas huecas del compuesto de metal de transición o esferas recubiertas con el compuesto de metal de transición, en las cuales el núcleo puede estar comprendido por el metal de transición, de mezclas del metal de transición con otros materiales, o de otros materiales sustancialmente sin el compuesto de metal de transición. El grosor del recubrimiento puede ser de entre aproximadamente 0,005 μm y aproximadamente 10 μm , o entre 0,01 μm y 5 μm , o entre 0,10 μm y 0,5 μm . Dichos recubrimientos también pueden comprender cantidades pequeñas de otros materiales, como se describió anteriormente.

45 La cantidad de las partículas presentes en las composiciones de poliéster de acuerdo con la invención puede variar dentro de un intervalo amplio, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 1000 ppm, o entre 1 ppm y 750 ppm, o entre 5 ppm y 500 ppm, o entre 5 ppm y 250 ppm. Por lo tanto, las partículas pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad de al menos 0,5 ppm, o al menos 1 ppm, o al menos 5 ppm, hasta aproximadamente 1000 ppm, o hasta aproximadamente 750 ppm, o hasta aproximadamente 500 ppm, o hasta aproximadamente 250 ppm. Los concentrados termoplásticos de acuerdo con la invención pueden tener, por supuesto, cantidades mayores que estas, como se describe adicionalmente en otras partes de la presente.

55 Cabe destacar que las partículas de los diversos compuestos de metales útiles de acuerdo con la invención pueden ser producidas por diversas técnicas de metalúrgica de polvo, como las que se describen para los nitruros y los carburos en «Transition Metal Carbides and Nitrides» por L.E. Toth, Academic Press, 1971, pág. 12, y para los boruros en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 4, 4.^a ed., (1992) pág. 426. Las partículas de compuestos de metales de acuerdo con la invención por lo tanto se pueden producir a través de cualquier medio conocido, sin limitación.

60 En el caso de los nitruros (de acuerdo con la invención), los métodos incluyen, entre otros, los siguientes: (1) la nitruración del polvo metálico o del hidruro metálico con nitrógeno o amoníaco, (2) la nitruración de los polvos de óxido

metálico en presencia de carbono, (3) la reacción de cloruros metálicos con amoníaco y (4) la precipitación de la fase gaseosa mediante la reacción del haluro metálico en una atmósfera de nitrógeno/hidrógeno.

5 En el caso de los carburos, los métodos incluyen, entre otros, los siguientes: (1) la reacción directa del polvo metálico o del hidruro metálico con carbono en una atmósfera protegida o al vacío, (2) la reacción directa del óxido metálico y el exceso de carbono en una atmósfera protectora o reductora, (3) la reacción del metal con un gas carburizante, y (4) la precipitación de la fase gaseosa mediante la reacción del haluro metálico o el carbonilo metálico en hidrógeno.

10 En el caso de los boruros, los métodos incluyen la combinación directa del boro con los elementos a temperaturas en el intervalo de 1100 - 2000 °C, o mediante reacción de fase de vapor o electrólisis.

15 Las formas de las partículas que se pueden utilizar en esta invención incluyen, entre otras, las siguientes: polvo acicular, polvo angular, polvo dendrítico, polvo equiaxial, polvo en escamas, polvo fragmentado, polvo granular, polvo irregular, polvo nodular, polvo plaquetario, polvo poroso, polvo redondeado y polvo esférico. Las partículas pueden tener una estructura de filamento, donde las partículas individuales pueden ser agregados sueltos de partículas más pequeñas unidas para formar una estructura tipo perla o cadena. El tamaño general de las partículas puede ser variable, debido a una variación en la longitud de la cadena y el grado de ramificación.

20 El tamaño de las partículas puede variar dentro de un intervalo amplio dependiendo del procedimiento de producción, y los valores numéricos de los tamaños de partículas pueden variar de acuerdo con la forma de las partículas y el procedimiento de medición. Los tamaños de partículas útiles de acuerdo con la invención pueden ser de entre aproximadamente 0,001 µm y aproximadamente 100 µm, o entre 0,01 µm y 45 µm, o entre 0,01 µm y 10 µm, o entre 0,01 µm y 5 µm. Cuando la composición de poliéster comprende PET, esperamos que los tamaños de partículas de entre 0,01 µm y 5 µm sean especialmente adecuados.

25 Las partículas útiles de acuerdo con la invención, que tienen un tamaño de partícula promedio adecuado para la invención, pueden tener formas irregulares y formar estructuras tipo cadena, aunque es posible que se prefieran partículas aproximadamente esféricas. El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula se pueden medir a través de métodos como los descritos en la entrada de Medición de tamaño de partículas de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tomo 22, 4.ª ed., (1997) págs. 256 - 278. Por ejemplo, el tamaño de partícula y las distribuciones de tamaño de partícula se pueden determinar utilizando un Medidor de subnivel Fisher o un Analizador de tamaño de partículas Microtrac fabricado por Leeds and Northrop Company, o mediante técnicas microscópicas, como microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión.

35 Un intervalo de distribuciones de tamaño de partícula puede ser útil de acuerdo con la invención. La distribución del tamaño de partícula, de acuerdo con se utiliza en la presente, se puede expresar mediante «rango (S),» donde S se calcula mediante la siguiente ecuación:

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

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

Por lo tanto, las distribuciones de tamaño de partícula en las cuales el rango (S) es de entre 0 y 50, o entre 0 y 5, o entre 0,01 y 2, por ejemplo, se pueden utilizar de acuerdo con la invención.

50 Se prefieren particularmente las partículas de nitruro de titanio. Las partículas que contienen nitruro de titanio tiene la capacidad de mejorar las tasas de recalentamiento, el color, el bloqueo de UV o una combinación de dos o tres de estas propiedades en las composiciones de poliéster. Hemos descubierto que determinados tamaños de partícula y distribuciones de tamaño de partícula relativamente estrechos son especialmente adecuados para determinadas aplicaciones. Por ejemplo, en algunas realizaciones, especialmente aquellas en las cuales el poliéster comprende PET, partículas de nitruro de titanio que tienen un tamaño de partícula mediano de entre aproximadamente 0,005 µm y aproximadamente 0,3 µm (micrones), o entre aproximadamente 0,015 µm y aproximadamente 0,25 µm, y una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha, son especialmente ventajosos como agentes de azulado

y aditivos de recalentamiento. Nuevamente, sin pretender limitarse por ninguna teoría, se considera que es probable que el efecto de las partículas que son efectivas como agentes de azulado se debe a las propiedades de absorción exclusivas de dichas partículas, especialmente con tamaños en el intervalo de entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 60 nm. La absorbancia del aditivo en el intervalo de entre 360 y 500 nm es inferior que la absorbancia en el intervalo de entre 500 y 700 nm, que produce como consecuencia un cambio hacia el aspecto azul del poliéster (cuya magnitud depende de la concentración del aditivo y la amarillez del polímero sin el aditivo). Cabe destacar que las partículas más grandes, de escala de micrones proporcionan un efecto de azulado mucho menor que las partículas a escala de submicrones o nanómetro descritas arriba.

- 10 La pureza de las partículas que tienen una composición química indicada comprende preferentemente una pureza de al menos 50 % en peso, o al menos 75 % en peso, o al menos 90 % en peso, o al menos 95 % en peso con respecto a la composición indicada.

En una realización preferida, la carga de partículas en la composición de poliéster oscila entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 20 ppm, o entre 4 y aproximadamente 15 ppm, o entre 4 y aproximadamente 10 ppm en función del átomo de metal con respecto al peso del polímero de poliéster. Cuando se desea un efecto de azulado en el caso del nitruro de titanio, lo adecuado son cantidades que oscilan entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 50 ppm. Cuando se desea una protección de bloqueo de UV significativa, como en los recipientes de zumos, la carga oscila entre 1 ppm y aproximadamente 100 ppm, o incluso mayor, cuando se utiliza como el agente de bloqueo de UV primario o único. Los concentrados termoplásticos de acuerdo con la invención pueden tener, por supuesto, cantidades mucho mayores que estas, como se describe adicionalmente en otras partes de la presente.

25 Cuando se desean efectos de bloqueo de UV, las partículas se pueden combinar con uno o más absorbentes de UV conocidos. Cuando se utiliza combinado con absorbentes de UV conocidos, la necesidad de absorbentes de UV convencionales se podría reducir. Además, como los absorbentes de UV conocidos tienden a teñir de amarillo los polímeros en los cuales se utilizan, el efecto de azulado de las partículas de nitruro de titanio sería un beneficio agregado cuando se utilizan combinadas con dichos absorbentes de UV, lo que da lugar a una menor necesidad de agentes de azulado adicionales.

30 Una desventaja conocida de algunos aditivos de recalentamiento convencionales en la técnica es su inestabilidad en el procedimiento de fabricación de PET. Por ejemplo, se sabe que el aditivo de recalentamiento de metal de antimonio sufre oxidación al óxido de antimonio (que es ineficaz para aumentar la tasa de recalentamiento) si se expone a oxígeno durante la fase de fusión o los procedimientos de fabricación de reformulación de sólidos de la elaboración de PET. Además, el antimonio se puede oxidar en el procedimiento de moldeo de inyección que se utiliza para realizar las preformas. Debido a las propiedades de los compuestos de metales, no se espera que las composiciones de poliéster de la presente invención sufran el problema de la oxidación en presencia de fugas de oxígeno durante los procedimientos de fabricación y moldeo. Por lo tanto, esperamos que la tasa de recalentamiento tienda a ser menos variable con las partículas descritas, y que se necesiten menos ajustes para las configuraciones de la lámpara de recalentamiento durante el procedimiento de moldeo por soplado de recalentamiento.

40 El momento en el que las partículas se incorporan a la composición del poliéster no se encuentra limitado. Las partículas se pueden agregar al sistema de reactivos poliméricos, durante o después de la polimerización, al polímero fundido, o al polvo de moldeo o los aglomerados o el poliéster fundido en la zona de procesamiento de fusión posterior para la fabricación de un artículo. Se pueden agregar en ubicaciones que incluyen, entre otras, cerca de la entrada a un reactor de esterificación, cerca de la salida de un reactor de esterificación, en un punto entre la entrada y la salida de un reactor de esterificación, en cualquier parte a lo largo de un bucle de recirculación, cerca de la entrada de un primer o único reactor de policondensación, cerca de la salida de un primer reactor de policondensación, en un punto entre la entrada y la salida de un primer reactor de policondensación, cerca de la entrada a un segundo reactor de policondensación que se utiliza típicamente para terminar la reacción de policondensación o en un punto entre la entrada y la salida de un segundo reactor de policondensación, o en un punto entre la salida de un reactor de policondensación y un troquel para formar aglomerados, láminas, fibras, preformas de botellas o similares. Preferentemente, las partículas se agregan después de la finalización sustancial de la esterificación, o después de una conversión de al menos 90 % de ácido tereftálico o sus derivados de éster (DMT), o entre la esterificación y el comienzo de la policondensación, o en cualquier punto a partir de entonces, como cuando la lt.V. del monómero es de al menos 0,1 dL/g, o al menos 0,2 dL/g, o al menos 0,45 dL/g, o al menos 0,50 dL/g, o en un punto cerca de la salida del reactor de policondensación final y cualquier punto posterior hasta el troquel para solidificar la fusión del poliéster.

Si las partículas son susceptibles de disolución en etilenglicol caliente, como en el caso de las partículas metálicas de titanio y de nitruro de titanio, preferentemente las partículas se agregan una vez finalizada la etapa de esterificación,

ya que, en ese momento, el contenido de etilenglicol libre es lo suficientemente bajo como para impedir la disolución de las partículas.

La forma en que se agregan las partículas tampoco está limitada. Las partículas se pueden agregar a un polímero de poliéster, como PET, y alimentar a una máquina de moldeo por inyección a través de cualquier procedimiento, incluido alimentar las partículas al polímero fundido en la máquina de moldeo por inyección, o combinando las partículas con una alimentación de PET a la máquina de moldeo por inyección, ya sea mediante mezclado por fusión o por aglomerados de mezcla en seco. Las partículas se pueden suministrar puras o en forma concentrada en un polímero como PET o como una dispersión en un vehículo líquido o sólido. Algunos ejemplos de vehículos adecuados incluyen, entre otros, polietilenglicol de diversos pesos moleculares en forma líquida o sólida, aceite mineral, aceite de ricino hidrogenado, monoestearato de glicerol, ésteres de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos etoxilados, aceites de parafina, alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, aceite de silicona, aceite de ricino hidrogenado, ésteres de ácido esteárico de pentaeritritol y aceite de soja.

Las partículas se pueden agregar a un reactor de esterificación, como con y a través de la alimentación de etilenglicol a un reactor de prepolímero, a un reactor de policondensación, o a gránulos sólidos en un reactor para la reformulación de sólidos, o en cualquier punto intermedio entre cualquiera de estas etapas. En cada uno de estos casos, las partículas se pueden combinar con PET o sus precursores puros, como un concentrado que contiene PET o se pueden diluir con un vehículo. El vehículo puede ser reactivo a PET o puede ser no reactivo. Las partículas, ya sean puras o en un concentrado o en un vehículo, y el poliéster en bruto, se pueden secar antes de mezclarse. Estas partículas se pueden secar en una atmósfera de aire seco u otro gas inerte, como nitrógeno, y si se desea, a presión subatmosférica.

Como se indicó anteriormente, las partículas se pueden agregar a un procedimiento de fase de fusión o posteriormente en cualquier forma, por ejemplo, a partir de un concentrado sólido que contenga niveles altos de partículas. Los concentrados se pueden desprender o combinar junto con el polímero de poliéster en el procedimiento de la fase de fusión, o en una extrusora u otra zona de procesamiento de fusión adecuada en cantidades suficientes para proporcionar una composición de poliéster final y en última instancia un artículo como una preforma o botella que tenga partículas en una cantidad que oscila entre 0,5 ppm y 1000 ppm. Por lo tanto, se proporciona un concentrado sólido que comprende un polímero de poliéster que tiene dispersas allí las partículas de recalentamiento en una cantidad que oscila entre más de 1000 ppm (0,1 % en peso), o al menos 2000 ppm (0,2 % en peso), o al menos 4000 ppm (0,4 % en peso), o al menos 1 % en peso, o al menos 1,5 % en peso, o al menos 2 % en peso y hasta aproximadamente 10 % en peso, o hasta aproximadamente 5 % en peso. Preferentemente, la lt.V. del poliéster en el concentrado es similar a la lt.V. de la composición de poliéster a la cual se le agrega el concentrado. Por ejemplo, la coincidencia de la lt.V. se encuentra dentro de aproximadamente +/- 0,2, o +/-0,1, o +/- 0,07, o +/- 0,05. Además, el polímero de poliéster en el concentrado preferentemente es del mismo tipo de polímero que el polímero de poliéster a granel.

El concentrado se puede producir mezclando partículas con un polímero como un policarbonato, un poliéster, una poliolefina o mezclas de estos, en una extrusora de husillo individual o doble, y opcionalmente formando un compuesto con otros aditivos de recalentamiento. Un policarbonato adecuado es policarbonato de bisfenol A. Las poliolefinas adecuadas incluyen, entre otras, polietileno y polipropileno, y copolímeros de estos. Las temperaturas de fusión deben ser al menos tan altas como el punto de fusión del polímero. Para un poliéster como PET, las temperaturas de fusión se encuentran típicamente en el intervalo de 250-310 °C. Preferentemente, la temperatura de formación de compuesto de fusión se mantiene lo más baja posible. El extruido se puede retirar de cualquier forma, como por ejemplo en forma de hebra, y se puede recuperar de la forma habitual, como por ejemplo mediante el corte.

El concentrado se puede preparar en un poliéster similar al utilizado en el artículo final. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso utilizar otro polímero en el concentrado, como una poliolefina. En el caso de que un concentrado de poliolefina/partícula se mezcle con el poliéster, la poliolefina se puede incorporar como un aditivo nucleador para el poliéster a granel.

En lugar de un concentrado, las partículas se pueden agregar en un vehículo líquido como lodo o dispersión en la misma concentración que se indica con respecto al concentrado sólido.

La ubicación de las partículas de recalentamiento dentro de las composiciones de poliéster no está limitada. Las partículas se pueden desechar en cualquier lugar o dentro del polímero de poliéster, los aglomerados, la preforma o la botella. Preferentemente, el polímero de poliéster en la forma de un aglomerado forma una fase continua. Al estar distribuido «dentro» de la fase continua queremos decir que las partículas se encuentran al menos dentro de una parte de un corte transversal del aglomerado. Las partículas pueden estar distribuidas dentro del polímero de poliéster de manera aleatoria, distribuidas dentro de regiones discretas, o distribuidas solo dentro de una parte del polímero. En

una realización preferida, las partículas están dispuestas de forma aleatoria en toda la composición de polímero de poliéster como mediante agregado de las partículas a una fusión, o mezcla de las partículas con una composición de poliéster sólido seguida de fusión y mezcla.

- 5 Las partículas se pueden agregar en una cantidad para lograr una RIT de preforma de botella de veinte onzas de al menos 3 °C, o al menos 5 °C, o al menos 10 °C, manteniendo a su vez propiedades aceptables de color/aspecto de la preforma.

En otra realización, se proporciona una preforma de botella hecha de la composición de poliéster de la invención que
10 tiene una temperatura de recalentamiento final de al menos 105 °C, o al menos 110 °C, o al menos 115 °C, o al menos 120 °C y hasta aproximadamente 130 °C. La temperatura de recalentamiento final con respecto a las muestras de preforma se define como la temperatura superficial de la preforma después de que haya pasado por el banco de calentadores infrarrojos de cuarzo en una máquina de moldeo por soplado y estirado.

15 Las composiciones de poliéster de la presente invención se pueden utilizar para formar las preformas utilizadas para preparar los recipientes de embalaje. La preforma se calienta típicamente por encima de la temperatura de transición vítrea de la composición de polímero mediante el pasaje de la preforma a través de un banco de lámparas calentadoras infrarrojas de cuarzo, colocando la preforma en un molde de botella y después soplando aire presurizado por el extremo abierto del molde.

20

La invención proporciona procedimientos para fabricar las preformas de poliéster o las botellas moldeadas por inyección que comprenden alimentar un poliéster a granel líquido o sólido y una composición concentrada de poliéster líquido, fundido o sólido en una máquina para fabricar la preforma o la botella, donde el concentrado es como se describió anteriormente. De acuerdo con la invención, el concentrado no solo se puede agregar en la etapa para
25 producir las preformas o las botellas moldeadas por inyección, sino que en otras realizaciones, se proporcionan procedimientos para fabricar composiciones de poliéster que comprenden agregar una composición de poliéster concentrado a una fase de fusión para la fabricación de polímeros de poliéster vírgenes, donde el concentrado comprende partículas y al menos 65 % en peso de un polímero de poliéster. Alternativamente, las partículas se pueden agregar a PET reciclado para formar el concentrado.

30

En cada una de las realizaciones descritas, también se proporciona una composición que comprende polímeros de poliéster que se obtienen mediante el agregado de partículas que comprenden:

- (i) metales elementales de transición,
35 (ii) aleaciones de metales de transición,
(iii) compuestos de metales de transición de boro, carbono o nitrógeno, o
(iv) combinaciones de estos,

a un procedimiento de fase de fusión para la fabricación del polímero de poliéster o en cualquier momento posterior,
40 donde los metales de transición en las partículas comprenden átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos, y donde el polímero de poliéster se obtiene mediante policondensación de un polímero de poliéster fundido en presencia de átomos de aluminio y al menos uno de átomos de metales alcalinotérreos o de átomos de metales alcalinos o de compuestos alcalinos.

45 Además, también se describe un procedimiento para la fabricación de una resina de poliéster que comprende la policondensación de un polímero de poliéster fundido en presencia de átomos de aluminio y al menos uno de átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o compuestos alcalinos, y antes, durante o después de la policondensación el agregado de partículas que comprenden átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel o combinaciones de estos.

50

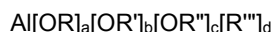
En cada una de las composiciones y los procedimientos, hay átomos de aluminio y un metal alcalinotérreo o alcalino presente.

El átomo de aluminio está presente en el polímero de poliéster, y su oxidación, estado morfológico, estructural o
55 químico no está limitado. Los procedimientos adecuados para la detección de la presencia de aluminio incluyen la espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) o la espectrometría de absorción atómica.

El aluminio se puede agregar al procedimiento de fase de fusión como un compuesto (que incluye una sal o un complejo), o como un metal siempre y cuando que sea básicamente activo como un catalizador en la fase de
60 policondensación tanto solo como en combinación con los átomos o compuestos del metal alcalino o el metal

alcalinotérreo. Es deseable seleccionar un compuesto de aluminio que pueda disolverse en un diluyente o un vehículo reactivo con los ingredientes que forman el poliéster. Los óxidos de aluminio no se incluyen dentro del significado de un compuesto de aluminio o metal porque son insolubles y tienen poca, o ninguna, actividad catalítica en la fusión de polímero. Los vehículos reactivos líquidos adecuados pueden tener cualquier peso molecular, como los que oscilan entre 62 y aproximadamente 10.000 gramos por mol. Los compuestos de aluminio también se pueden añadir como suspensiones en un líquido que es volátil y/o reactivo con los ingredientes que forman el poliéster. También se puede agregar aluminio al procedimiento de fase de fusión mediante mezclado por fusión del compuesto de aluminio con un polímero de poliéster en una extrusora adecuada u otro dispositivo para formar un concentrado, y posteriormente fundir el concentrado como una alimentación fundida al procedimiento de fase de fusión.

Los compuestos de aluminio preferidos incluyen compuestos de aluminio con al menos un sustituyente orgánico. Los ejemplos ilustrativos de compuestos adecuados incluyen los de la fórmula:



donde R, R', R'' son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, hidrógeno, R''' es un grupo aniónico, y a, b, c, d son independientemente 0 o números enteros positivos, y a+b+c+d no es superior a 4.

Algunos ejemplos adecuados de compuestos de aluminio incluyen las sales de ácido carboxílico de aluminio como acetato de aluminio, benzoato de aluminio, lactato de aluminio, laurato de aluminio, estearato de aluminio, alcoholatos de aluminio como etilato de aluminio, isopropilato de aluminio, tri n-burirato de aluminio, mono-sec-butirato, tri-terc-butirato de aluminio, diisopropilato de mono-sec-butioxialuminio y quelatos de aluminio en los cuales el grupo alcoxi de un alcoholato de aluminio está parcial o totalmente sustituido por agentes quelantes como un acetoacetato de alquilo o acetilacetona como diisopropilato de aluminio acetoacetato de etilo, tris(etil acetato) de aluminio, diisopropilato de aluminio acetoacetato de alquilo, bis(etilacetato) de monoacetilacetato de aluminio, (tris(acetil acetato) de aluminio, acetilacetato de aluminio.

Entre los compuestos de aluminio, se prefieren las sales de ácido carboxílico básicas de alcoholatos de aluminio y aluminio, las sales de ácido carboxílico básicas de aluminio incluyen compuestos monobásicos y dibásicos. El acetato de aluminio básico que se utiliza puede ser el compuesto monohidroxi de diacetato o el compuesto dihidroxi de monoacetato o una mezcla de estos. En particular, el acetato de aluminio básico y el isopróxido de aluminio son los compuestos de aluminio preferidos. La estabilización del acetato de aluminio básico con ácido bórico aumenta su solubilidad; sin embargo, la estabilización aumenta los costos. El isopropóxido de aluminio es el preferido en función de los costos.

La cantidad de aluminio necesaria para efectuar la policondensación oscila generalmente entre al menos 3 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm, y hasta aproximadamente 150 ppm, o hasta aproximadamente 100 ppm, o hasta aproximadamente 75 ppm, o hasta aproximadamente 60 ppm, Al en función del peso del polímero.

Un residuo de metal alcalinotérreo o residuo alcalino son los átomos alcalinos o alcalinotérreos presentes en el polímero de poliéster, o si se utiliza un compuesto alcalino, entonces el resto residual del compuesto alcalino presente dentro de la fusión de polímero o el polímero o artículo terminado. Sus estados de oxidación o sus estados físicos, morfológicos, estructurales o químicos definitivos no están limitados. El término «alcalino» o «metal alcalinotérreo» o «metal» incluye el átomo en su estado elemental o en un estado de oxidación que corresponde a las valencias admisibles en su grupo periódico. El estado químico del alcalino tras la adición tampoco está limitado. El alcalino se puede agregar como un compuesto metálico, un compuesto organometálico o como un compuesto sin un metal. Asimismo, el estado químico del compuesto alcalinotérreo tras la adición no está limitado.

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

Otros compuestos alcalinos adecuados son los que se indican en USP 6.156.867. Incluyen los compuestos de aminas terciarias y los compuestos de amonio cuaternario.

La cantidad de metal alcalinotérreo o alcalino es efectiva para aumentar el peso molecular del polímero fundido a una

- tasa razonable. La cantidad oscila en general entre al menos aproximadamente 4 ppm, o al menos 6 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 25 ppm, o al menos 50 ppm, o al menos 75 ppm, y hasta aproximadamente 400 ppm, o hasta aproximadamente 300, o hasta 250 ppm o hasta 150 ppm, o hasta aproximadamente 100 ppm, o hasta aproximadamente 75 ppm, en función del peso del polímero. La cantidad particular utilizada en peso variará con el tipo de metal alcalino o alcalinotérreo utilizado, ya que sus pesos atómicos o moleculares varían ampliamente, y la cantidad de aluminio utilizada. El aumento del nivel de aluminio aumenta la tasa; por lo tanto, las proporciones molares de M:Al bajas (MR) pueden proporcionar una tasa razonable con niveles de aluminio de moderados a altos, mientras que proporciona tasas lentas con niveles de aluminio bajos. La proporción molar del metal alcalinotérreo o alcalino:aluminio (MR de M:Al) es de forma deseable de entre 0,5 y 6, o entre 1 y 5, o entre 2 y 4. La cantidad de metal alcalinotérreo o metal alcalino es determinada por el nivel de aluminio y la MR de M:Al seleccionada. La cantidad particular utilizada en peso variará de acuerdo con los objetivos de aluminio y MR de M:Al y el tipo de metal alcalino o metal alcalinotérreo utilizado, ya que sus pesos atómicos o moleculares varían ampliamente. El intervalo preferido de MR de M:Al es de 2 a 6, y el intervalo más preferido es de 2 a 4.
- 15 Las cargas de catalizador altas pueden afectar la solubilidad de los catalizadores, lo que a su vez puede aumentar el nivel de opacidad del polímero. Sin embargo, una característica ventajosa de una realización de la invención se basa en que el agregado tardío de un desactivador como un compuesto de fósforo reduce el nivel de opacidad incluso con cargas de catalizador altas. Por lo tanto, también se proporciona una composición de poliéster que contiene átomos de fósforo y un contenido de metal de al menos 60 ppm, o al menos 70 ppm, o al menos 80 ppm, o al menos 90 ppm,
- 20 en función del peso acumulado del aluminio, los metales alcalinotérreos y los metales alcalinos, en función del peso del polímero de poliéster. La cantidad de fósforo está preferentemente a una proporción molar de P:M (todos los metales de aluminio y metales alcalinotérreos y metales alcalinos) dentro de un intervalo de 0,5:1 a 5:1. Las cantidades típicas de átomos de fósforo serán de al menos 70 ppm, o al menos 100 ppm, o al menos 150 ppm. Los valores de opacidad de la solución de estos polímeros con cargas de catalizadores altas pueden ser de hasta 30 ntu o inferior, o 20 ntu o inferior, o 15 ntu o inferior, o 10 ntu o inferior. La reducción relativa de la opacidad mediante la adición de fósforo es de un 40 % o superior, o de un 50 % o superior, o de un 60 % o superior, en relación con el mismo polímero fabricado sin fósforo.

La proporción molar del metal alcalinotérreo o alcalino:aluminio es de forma deseable de entre 0,5 y 6, o entre 1 y 5, o entre 2 y 5.

Las diversas maneras en las cuales se puede agregar el aluminio, el metal alcalinotérreo o alcalino, el orden en que se agregan y los puntos del agregado se describen adicionalmente abajo.

- 35 El aluminio y los metales alcalinos o alcalinotérreos se pueden agregar como una solución, una dispersión fina, una pasta, una suspensión o puros. Se agregan preferentemente como un líquido, una fusión o un sólido de flujo libre que se puede medir. Más preferentemente se agregan como un líquido, y en particular como una solución o dispersión líquida.
- 40 Los reactivos del precursor de poliéster se alimentan a un recipiente de reacción de esterificación donde se realiza la primera etapa del procedimiento de la fase de fusión. El procedimiento de esterificación avanza mediante esterificación directa o mediante reacciones de intercambio de ésteres, también denominadas transesterificación. En la segunda etapa del procedimiento de la fase de fusión, la mezcla de oligómeros que se forma durante la esterificación se policondensa para formar una fusión de poliéster. El peso molecular de la fusión continúa aumentando en el procedimiento de la fase de fusión hasta el IV deseado. El sistema de catalizador de la invención es útil en cualquier procedimiento de la fase de fusión para producir polímeros basados en tereftalato de polietileno.

Para ilustrar adicionalmente, una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o derivados de formación de ésteres de estos, y uno o más dioles, como etilenglicol, se alimentan de forma continua a un reactor de esterificación que funciona a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 300 °C, y a una presión superatmosférica de entre 6.900 Pa (1 psig) y 48.000 Pa (70 psig). El tiempo de permanencia de los reactivos oscila típicamente en entre aproximadamente una y cinco horas. Normalmente, los ácidos dicarboxílicos están directamente esterificados con dioles a una temperatura elevada y a una temperatura de entre aproximadamente 240 °C y aproximadamente 285 °C. La reacción de esterificación se continúa hasta lograr una conversión de grupo ácido o éster de al menos 70 %, pero más típicamente hasta lograr la conversión de un grupo ácido o éster de al menos 85 % para realizar la mezcla oligomérica deseada (o que también se conoce de otro modo como «monómero»).

La mezcla oligomérica resultante que se forma en la zona de esterificación (que incluye esterificación directa y procedimientos de intercambio de ésteres) incluye el monómero bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET), oligómeros de bajo peso molecular, DEG y cantidades traza de agua como el subproducto de condensación que no se elimina en la

- zona de esterificación, junto con otras impurezas traza de los materiales brutos y/o que se forma posiblemente mediante las reacciones secundarias catalizadas, y otros compuestos agregados opcionalmente como matizadores y estabilizantes. Las cantidades relativas de BHET y especies oligoméricas variarán de acuerdo con si el procedimiento es un procedimiento de esterificación directa en cuyo caso la cantidad de especies oligoméricas son significativas e
- 5 incluso están presentes como la especie principal, o un procedimiento de intercambio de ésteres en cuyo caso la cantidad relativa de BHET predomina en las especies oligoméricas. El agua se elimina a medida que avanza la reacción de esterificación para lograr el equilibrio hacia los productos deseados. La zona de esterificación típicamente produce las especies de monómeros y oligómeros, en caso de haber, de forma continua en una serie de uno o más reactores. Alternativamente, la especie de monómero y oligómero en la mezcla oligomérica se puede producir en uno
- 10 o más reactores de lote. Se entiende, sin embargo, que en un procedimiento para producir PEN, la mezcla de reacción contendrá la especie monomérica bis (2-hidroxiethyl)-2,6-naftalato y sus oligómeros correspondientes. En esta etapa, la It.V. generalmente no es medible o es inferior a 0,1. El grado promedio de polimerización de la mezcla oligomérica fundida típicamente es inferior a 15, y suele ser inferior a 7,0.
- 15 La reacción para hacer la mezcla oligomérica mediante el procedimiento de esterificación directa se realiza preferentemente sin catalizador agregado, ya que se sabe que es autocatalítica. La reacción para hacer la mezcla oligomérica mediante el procedimiento de transesterificación se realiza preferentemente con un catalizador agregado. Los catalizadores de intercambio de ésteres típicos que se pueden utilizar en una reacción de intercambio de ésteres incluye alcóxidos de titanio y dilaurato de dibutil estaño, compuestos de cinc, compuestos de manganeso, donde cada
- 20 uno se utiliza de forma única o combinados. Cualquier otro material catalizador conocido por los expertos en la técnica resulta adecuado. En una realización más preferida, sin embargo, la reacción de intercambio de ésteres avanza sin los compuestos de titanio. Los catalizadores a base de titanio presentes durante la reacción de policondensación afectan negativamente el b* y hacen que el poliéster sea más amarillo. Aunque es posible desactivar el catalizador a base de titanio con un estabilizador después de finalizar la reacción de intercambio de ésteres y antes de comenzar
- 25 con la policondensación, en una realización más preferida, resulta deseable eliminar el potencial para la influencia negativa del catalizador a base de titanio en el color b* del poliéster mediante la realización de la esterificación directa o las reacciones de intercambio de ésteres sin ningún compuesto que contenga titanio agregado. Los catalizadores de intercambio de ésteres alternativos adecuados incluyen compuestos de cinc, compuestos de manganeso o mezclas de estos.
- 30 Una vez realizada la mezcla oligomérica hasta el porcentaje de conversión deseado del grupo ácido o éster, se transporta de la zona de esterificación o los reactores a la zona de policondensación. El inicio de la reacción de policondensación generalmente está marcado por una temperatura de funcionamiento real mayor que la temperatura de funcionamiento en la zona de esterificación, o una reducción marcada de la presión en comparación con la zona
- 35 de esterificación, o ambas. En algunos casos, la reacción de policondensación está marcada por temperaturas de funcionamiento reales mayores y presiones menores (generalmente subatmosféricas) que la temperatura y la presión de funcionamiento reales en la zona de esterificación. Las reacciones de policondensación típicas se producen a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 260 °C y 300 °C, y a una presión subatmosférica de entre aproximadamente 350 mmHg y 0,2 mm Hg. El tiempo de permanencia de los reactivos oscila típicamente en entre
- 40 aproximadamente 2 y aproximadamente 6 horas. En la reacción de policondensación, una cantidad significativa de glicoles se desarrolla mediante la condensación de las especies de ésteres oligoméricos y durante el curso de la acumulación de peso molecular.
- En algunos procedimientos, las reacciones de policondensación inician y continúan en la fase de fusión en una zona
- 45 de prepolimerización y finalizan en la fase de fusión en una zona de finalización, después de esto, la fusión se solidifica para formar el producto de la fase de fusión de polímero de poliéster, generalmente en forma de chips, aglomerados o cualquier otra forma. Cada zona puede comprender una serie de uno o más recipientes de reacción diferentes que funcionan en condiciones diferentes, o las zonas se pueden combinar en un recipiente de reacción utilizando una o más subetapas que funcionan en diferentes condiciones en un único reactor. Es decir, la etapa de prepolímero puede
- 50 comprender el uso de uno o más reactores que funcionan de forma continua, uno o más reactores de lote, o incluso una o más etapas o subetapas de reacción realizadas en un único recipiente del reactor. El tiempo de permanencia de la fusión en la zona de finalización con respecto al tiempo de permanencia de la fusión en la zona de prepolimerización no está limitado. Por ejemplo, en algunos diseños de reactores, la zona de prepolimerización representa la primera mitad de la policondensación en términos de tiempo de reacción, mientras que la zona de
- 55 finalización representa la segunda mitad de la policondensación. Otros diseños de reactores pueden ajustar el tiempo de permanencia entre la zona de finalización y la zona de prepolimerización en una proporción de aproximadamente 1,5:1 o mayor. Una distinción común entre la zona de prepolimerización y la zona de finalización en muchos diseños es que la última zona suele funcionar a una mayor temperatura y/o menor presión que las condiciones operativas en la zona de prepolimerización. En general, cada una de las zonas de prepolimerización y la zona de finalización
- 60 comprende una o una serie de más de un recipiente de reacción, y los reactores de prepolimerización y finalización

están secuenciados en una serie como parte de un procedimiento continuo para la fabricación del polímero de poliéster.

De forma deseable, la temperatura aplicada a la fusión de polímero o de la fusión de polímero en la zona de policondensación es mayor que 270 ° y hasta aproximadamente 300 °C. La presión en la zona de finalización se puede encontrar dentro del intervalo de entre aproximadamente 0,2 y 20 mm Hg, o entre 0,2 y 10 mm Hg, o entre 0,2 y 2 mm Hg.

El agregado de los compuestos de aluminio y metales alcalinotérreos o alcalinos a la reacción de la fase de fusión se puede realizar de diversas maneras. En términos generales, los compuestos de aluminio y metales alcalinotérreos o alcalinos se pueden agregar combinados como una corriente unitaria, o como corrientes separadas. Los compuestos de metales alcalinotérreos o los compuestos alcalinos y los compuestos de aluminio se pueden combinar en una solución con un disolvente como etilenglicol y agregarse como una corriente unitaria, o la solución se puede mezclar adicionalmente con la corriente de diol agregada al reactor de esterificación, o se puede agregar a la pasta de ácido/glicol alimentada al reactor de esterificación. El agregado de los compuestos de aluminio y metales alcalinotérreos o alcalinos juntos en solución como una corriente unitaria proporciona la practicidad de reducir la cantidad de puntos de agregado.

Preferentemente, el compuesto de aluminio se agrega a la reacción de la fase de fusión como una corriente separada de una corriente de los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos. Si se desea, el compuesto de metales alcalinos o alcalinotérreos se agrega primero, seguido del agregado del compuesto de aluminio. En este caso, se desea agregar el compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo a una zona o reactor de esterificación para reducir los niveles de dietilenglicol mientras el compuesto de aluminio se agrega al comienzo de la policondensación (p. ej., tras la finalización de al menos 90 % de esterificación o dentro de los primeros 30 minutos de las reacciones de policondensación). El agregado de los compuestos de litio a la zona de la reacción de esterificación reduce el contenido de dietilenglicol en el polímero de poliéster resultante. Por lo tanto, se prefiere agregar litio u otros compuestos alcalinos o alcalinotérreos a la mezcla, zona o reactor de reacción de esterificación. Sin embargo, para evitar posibles reacciones secundarias no deseadas entre el catalizador de aluminio y el agua generada en la zona de esterificación que puede inhibir o desactivar el catalizador de aluminio y por lo tanto ralentizar la tasa de policondensación, resulta deseable en otra realización agregar los compuestos de aluminio después de la finalización sustancial de la reacción de esterificación o al principio o durante la policondensación. En otra realización, al menos 75 %, o al menos 85 %, o al menos 95 % de la reacción de esterificación (en términos de conversión) se realiza sin los compuestos de aluminio agregados.

En una realización, el procedimiento de esterificación se realiza en presencia de un metal alcalinotérreo o alcalino. Los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos se agregan a una mezcla de reacción de esterificación. Los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos se pueden agregar al inicio de la esterificación, al primer reactor de esterificación como una corriente separada, en una mezcla con la pasta de ácido tereftálico o, preferentemente, junto con la alimentación de etilenglicol u otro diol al reactor de esterificación. El compuesto de metal alcalinotérreo o alcalino se agrega preferentemente al tanque de diol y se alimenta al reactor de esterificación en solución.

El beneficio de realizar la esterificación en presencia de un metal alcalinotérreo o alcalino es un menor nivel de DEG en el oligómero que sale de la zona de esterificación. Un menor nivel de DEG en el oligómero produce un menor nivel de DEG en el polímero. El nivel de DEG en el polímero afecta el rendimiento durante el moldeo por soplado y estirado y el comportamiento de cristalización. En general, se desean menores niveles de DEG. La reducción de DEG proporciona una mayor ventana de procesamiento durante el moldeo por soplado y estirado.

La cantidad de metal alcalinotérreo o alcalino es efectiva para aumentar la tasa de esterificación, y por lo tanto actúa como un catalizador o promotor.

Los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos se pueden agregar a la zona de esterificación antes, durante o después de la finalización de la esterificación, o entre la zona de esterificación y la zona de policondensación, o en un punto donde comienza la policondensación. En una realización, los compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos se agregan antes de una conversión del 50 % de la mezcla de reacción de esterificación. En general, el agregado de los compuestos de metales alcalinos básicos o metales alcalinotérreos básicos temprano en la zona de esterificación produce los niveles de DEG más bajos. El nivel de DEG también puede estar relacionado con la cantidad agregada de compuestos de metales alcalinos básicos o compuestos de metales alcalinotérreos básicos; sin embargo, los niveles bajos pueden ser suficientes. (**Ver si Scott tiene datos sobre nivel de DEG frente a nivel de Li (agregado en esterificación).**) En otra realización donde bajar los niveles de DEG no es un objetivo, los metales alcalinotérreos o alcalinos se agregan entre las zonas de esterificación y prepolimerización o al principio de la zona de

prepolimerización.

En el procedimiento de la invención, la fusión de poliéster se forma mediante policondensación de la mezcla de oligómeros en presencia de compuestos o átomos de aluminio. El aluminio se puede agregar a la mezcla de reacción de esterificación, a la mezcla de oligómeros que sale de la zona de esterificación, o al principio de la policondensación, o a la fusión de poliéster durante la policondensación. Sin embargo, como el aluminio funciona como un catalizador de policondensación, resulta deseable agregar aluminio a la fusión de poliéster temprano en la reacción de policondensación para proporcionar el beneficio de un tiempo de reacción más corto o una mayor acumulación de peso molecular. Hemos descubierto que los compuestos de aluminio pueden reaccionar con el agua presente en la zona de esterificación. Esto da como resultado un catalizador menos activo en la zona de policondensación. Por lo tanto, los átomos de catalizador de aluminio se agregan preferentemente cuando el porcentaje de conversión de los grupos terminales ácidos es al menos 75 %, más preferentemente cuando el % de conversión de los grupos terminales ácidos es al menos 85 %, y más preferentemente cuando el % de conversión de los grupos terminales ácidos es al menos 95 %,

En una realización preferida, se agrega aluminio a la mezcla de oligómeros tras o después de la finalización de la esterificación o a una fusión de poliéster a más tardar cuando el IV de la fusión alcanza 0,3 dL/g, o a más tardar cuando el IV de la fusión alcanza 0,2 dL/g, y más preferentemente a la mezcla de oligómeros o antes de comenzar o al inicio de la policondensación.

Si se desea, pueden estar presentes otros metales catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores de Mn, Zn, Sb, Co, Ti y Ge se pueden utilizar conjuntamente con aluminio y catalizadores de metales alcalinotérreos o alcalinos. Preferentemente, el polímero de poliéster se crea sin la adición de cobalto en la reacción de la fase de fusión ya que se prefieren nitruro de titanio o matizadores orgánicos. Se pueden utilizar catalizadores de titanio, en particular si la fabricación de la fase de fusión comprende reacciones de intercambio de ésteres. Los catalizadores de titanio son los compuestos añadidos en cantidades que aumentan la It.V. del producto de fusión del poliéster por lo menos 0,3 dL/g si no se desactivan. Típicamente, el catalizador de titanio que se agrega durante el intercambio de ésteres se desactivará antes de la policondensación de la mezcla de oligómeros resultante ya que, si se deja sin tratar antes de la policondensación, el catalizador de titanio decolorará gravemente el polímero debido a su actividad alta, que incluye reacciones secundarias. Sin embargo, si se desea, pequeñas cantidades de catalizadores de titanio activos pueden estar presentes con el sistema de catalizador de la invención. La cantidad de catalizador de titanio, si se utiliza, normalmente está dentro de un intervalo desde 2 ppm a 15 ppm con base en el peso del polímero. También se pueden utilizar catalizadores de antimonio en combinación con el sistema catalizador de la invención. La cantidad de antimonio puede estar en un intervalo de entre 20 ppm a 300 o a 250 ppm. Debido a las preocupaciones sobre la generación de AA, se prefiere que la cantidad de antimonio no sea mayor que 125 ppm, basándose en el peso del polímero. Además, se prefiere no usar catalizador de antimonio porque se sabe que degrada el L* y la claridad del poliéster. Es posible que sea necesario aumentar la cantidad de fósforo si están presentes otros metales catalíticos que no sean aluminio, metales alcalinotérreos o metales alcalinos.

Preferentemente, el polímero de poliéster se produce sin la adición de catalizadores de titanio, catalizadores de cobalto, catalizadores de antimonio o cualquier otro metal catalizador de policondensación o esterificación agregado a la reacción de fase de fusión en cantidades que son efectivas para catalizar (aumentar la tasa de reacción o aumentar la It.V. en al menos 0,1 dL/g) y más preferentemente, el polímero de poliéster se produce sin el agregado de ningún metal catalizador a la reacción de la fase de fusión diferente del sistema de aluminio/alcalinotérreo alcalino. Se debe reconocer, sin embargo, que uno o más de los metales, como cobalto o manganeso, posiblemente estarán presentes a niveles bajos en el polímero porque aparecen como impurezas en la composición de ácido tereftálico creado a partir de procedimiento de oxidación en fase líquida catalizado por un metal. Las impurezas de metal presentes en el material de partida proporcionado al procedimiento de fase de fusión no se consideran metales añadidos al procedimiento de fase de fusión.

El polímero de poliéster también contiene un desactivador de catalizador. Un desactivador de catalizador significa un compuesto efectivo para desactivar al menos parcialmente o inhibir la actividad del sistema catalizador. Un compuesto es efectivo para desactivar al menos parcialmente el sistema de catalizador cuando mediante su agregado en un nivel determinado, y únicamente para comprobar la eficacia de un compuesto en un nivel determinado, cuando a) la tasa de reformulación de sólidos se reduce con respecto al mismo polímero sin el desactivador («caso sin aditivo») y b) cuando al agregarse antes, la tasa de policondensación en fase de fusión a un objetivo de It.V. constante se reduce o la It.V. del polímero se reduce en un tiempo constante con respecto al caso sin aditivo. Preferentemente, el desactivador de catalizador también reduce la tasa de generación de AA tras la fusión de las partículas con respecto al caso sin aditivo, y más preferentemente tras la fusión de las partículas que tienen una It.V. de al menos 0,72 dL/g obtenida de una polimerización de fase de fusión.

El desactivador de catalizador se agrega tarde durante la fabricación de la fusión del polímero para limitar la actividad del sistema de catalizador durante las etapas posteriores de procesamiento de la fusión y que, de otro modo, catalizaría la conversión de los precursores de acetaldehído presentes en el polímero en acetaldehído. Si no se trata, el polímero tendría una alta tasa de generación de acetaldehído durante la extrusión o el moldeo por inyección. El estabilizador o desactivador también puede ayudar a estabilizar térmicamente la fusión del polímero cerca del final de la policondensación de la fase de fusión y durante la nueva fusión que se produce, por ejemplo, durante el procesamiento de la fusión para convertirla en artículos, sin lo cual se producirían más reacciones para escindir las cadenas de polímeros en la fusión de alta viscosidad. Además de reducir la tasa de formación de los precursores de AA, el estabilizador o el desactivador puede mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero. Cualquier reacción secundaria catalizada al menos parcialmente por el sistema de catalizador de policondensación puede ser menos problemática cuando el sistema de catalizador de policondensación está al menos parcialmente desactivado. El desactivador del catalizador no se agrega junto con el agregado de compuestos de aluminio o compuestos de metales alcalinotérreos o alcalinos, ni se agrega al comienzo de la policondensación porque inhibiría la tasa de policondensación y la actividad catalítica de los catalizadores de metales. Cabe señalar, sin embargo, que no todos los tipos o formas de compuestos de fósforo son desactivadores, y si no lo son, si se desea, se pueden agregar junto con el catalizador o al comienzo de la policondensación.

Los compuestos desactivadores adecuados son preferentemente compuestos que contienen fósforo. Los compuestos de fósforo contienen uno o más átomos de fósforo. Se prefieren los triésteres de fosfato, los compuestos de fósforo ácido o sus derivados de ésteres, y las sales de amina de los compuestos que contienen fósforo ácido. Los compuestos de fósforo ácido tienen al menos un grupo ácido de oxifósforo, es decir, al menos un átomo de fósforo con doble enlace a un oxígeno y con enlace simple a al menos un grupo hidroxilo u OH.

Los ejemplos específicos de compuestos que contienen fósforo incluyen ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados del ácido fosfónico, y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluyendo ésteres de fosfato ácido como mono- y di-ésteres de fosfato y ésteres de fosfato no ácidos (por ejemplo, tri-ésteres de fosfato) como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), tri-ésteres de fosfato oligomérico, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, (tris)etilenglicolfosfato, fosfonoacetato de trietilo, dimetilmetilfosfonato, tetraisopropilmetilendifosfonato, mezclas de mono-, di- y tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol y 2-etilhexanol o mezclas de cada uno. Otros ejemplos incluyen difosfito de diestearilpentaeritritol, compuestos de fosfato mono-, di- y trihidrogenados, compuestos fosfito, ciertos compuestos inorgánicos de fósforo como fosfato monosódico, fosfatos de cinc o calcio, fosfato de poli(etileno) hidrogenado, fosfatos de sililo, compuestos fosforados utilizados conjuntamente con ácidos carboxílicos hidroxil- o amino-sustituidos, como salicilato de metilo, ácido maleico, glicina, o tartrato de dibutilo, cada uno de ellos útil para la inactivación de los residuos de metales catalizadores.

Algunos ejemplos específicos de compuestos de fósforo ácido preferidos incluyen ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico, ácidos carboxifosfónicos, derivados de ácido fosfónico y cada una de sus sales ácidas y ésteres ácidos y derivados, incluidos ésteres parciales de fosfato ácido, como mono- y di-ésteres de fosfato de cualquiera de los ácidos anteriores. Algunos ejemplos preferidos de compuestos de fósforo no ácido incluyen triésteres de fosfato oligomérico, fosfato de (tris)etilenglicol, tri-ésteres de ácido fosfórico con etilenglicol, dietilenglicol o mezclas de cada uno.

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

Los grupos orgánicos adecuados en la amina incluyen alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, heteroarilo lineales y ramificados, etc. Cada uno de estos tipos de grupos orgánicos puede estar sustituido o no sustituido, es decir, con grupos hidroxil, carboxil, alcoxi, halo y similares. Los grupos orgánicos también pueden contener enlaces de carbonato, ceto, éter y tioéter, así como amida, éster, sulfóxido, sulfona, epoxi y similares. Esta lista es ilustrativa y no limitativa.

Las aminas preferidas son las aminas cíclicas que tienen un anillo de 5 a 7 miembros, preferentemente un anillo de 6 miembros. Estos anillos pueden constituir una sola especie «monomérica», o pueden formar parte de un oligómero o polímero más grande.

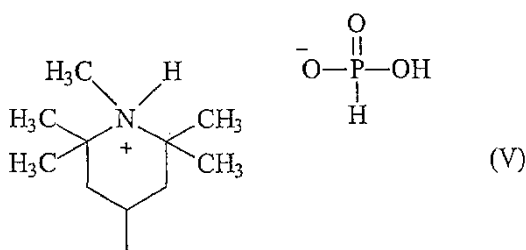
Las aminas cíclicas preferidas son aminas impedidas que tienen grupos orgánicos sustituidos en posiciones de anillo

adyacentes al nitrógeno del anillo. El nitrógeno del anillo 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 resto polimérico.

- 5 Otro tipo de aminas preferidas son los aminoácidos. Se prefieren especialmente los aminoácidos con puntos de descomposición a temperaturas de polimerización o superiores. Se puede utilizar el L-enantiómero, el D-enantiómero o cualquier mezcla de estos, incluidas mezclas racémicas. El grupo amina y el grupo de ácido carboxílico no tienen que estar unidos al mismo carbono. Los aminoácidos pueden ser alfa, beta o gamma. Se pueden utilizar aminoácidos sustituidos. Se prefieren especialmente los aminoácidos con cierta solubilidad en agua, ya que esto permite que la
10 síntesis de la sal se realice en agua, es decir, sin VOC (compuestos orgánicos volátiles).

Las aminas que forman la sal contienen al menos un nitrógeno capaz de formar una sal con un ácido que contiene fósforo. Por ejemplo, en las aminas impedidas que contienen restos de piperidinilo alquilado con N, la formación de la sal puede implicar el nitrógeno de piperidinilo, lo que genera especies como (entre otras):

15



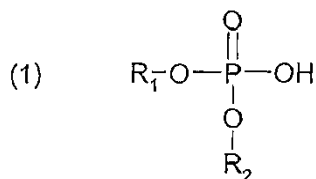
- 20 Cuando hay un nitrógeno en el compuesto de amina que puede formar una sal, se utiliza un mol de ácido que contiene fósforo por mol de compuesto de amina. Cuando hay dos o más átomos de nitrógeno en el compuesto de amina que pueden formar sales, se pueden utilizar dos o más moles de ácido por mol de compuesto de amina, hasta una cantidad de ácido, que crea sales que no tienen nitrógeno neutralizable restante, o ligeramente por encima de esta cantidad.

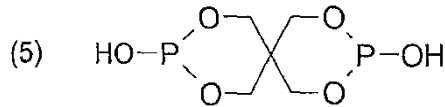
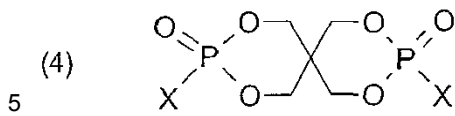
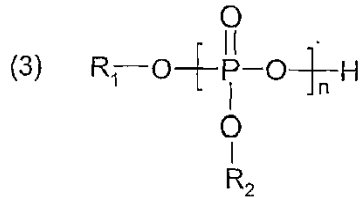
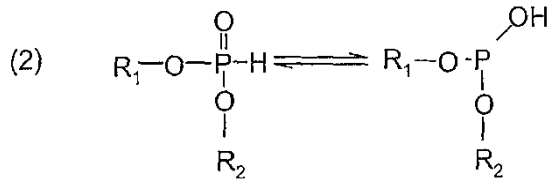
- 25 El grupo de ácido carboxílico del aminoácido abre la posibilidad de que el compuesto pueda reaccionar en la cadena de poliéster. La reacción en la cadena de poliéster debe dar lugar a una menor volatilidad y una menor extractibilidad. La reacción en la cadena de poliéster también se puede lograr si la parte orgánica de la sal contiene un grupo hidroxilo y/o carboxilo. Si hay 1 solo grupo carboxilo o hidroxilo, la sal podría funcionar como taponador de extremo. Si hay un total de 2 grupos reactivos (carboxilo o hidroxilo), es posible que la sal no siempre esté al final de la cadena.

- 30 El precursor del resto de fósforo de la sal de fósforo puede ser cualquier ácido oxifosforoso, incluido, entre otros, ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácidos polifosforosos, ácido pirofosfórico, ácidos fosfínicos, 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 poseen al menos un hidrógeno ácido, etc. El hidrógeno en cualquier grupo OH unido directamente al grupo P=O es ácido. Los compuestos con más de un hidrógeno ácido pueden tener uno o más hidrógenos ácidos sustituidos con grupos
35 orgánicos como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc., mediante oligómeros de poliéter, oligómeros de poliéster, etc. Sin embargo, debe quedar al menos un hidrógeno ácido que forme sales. Los ácidos oxifosforosos con uno o más hidrógenos unidos directamente al grupo P=O pueden tener uno o más de estos hidrógenos sustituidos con grupos orgánicos como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc. Algunos ejemplos de estos compuestos incluyen, entre otros, ácidos alquilfosfónicos, ácidos alquilfosfínicos y ácidos dialquilfosfínicos. Al igual que con las aminas, los grupos
40 orgánicos pueden estar sustituidos.

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

45





donde

10

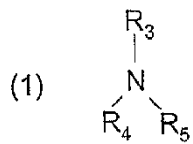
R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈ sustituido, heteroarilo y arilo;

n es entre 2 y 500; y

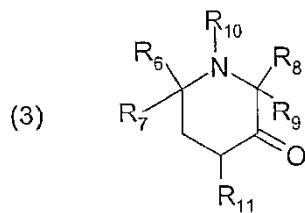
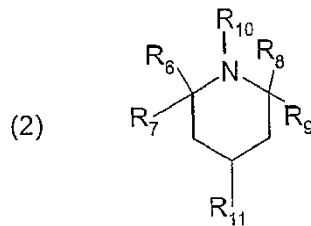
X se selecciona de entre hidrógeno e hidroxilo;

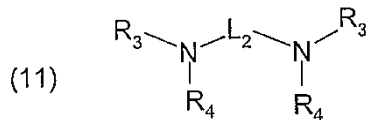
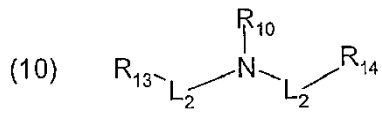
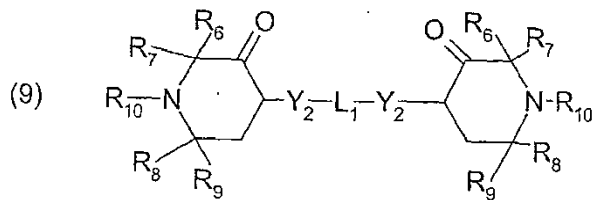
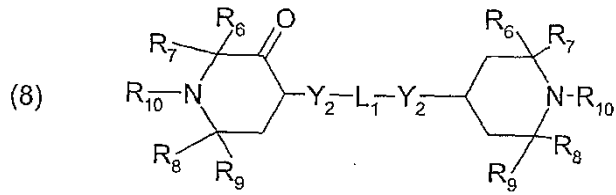
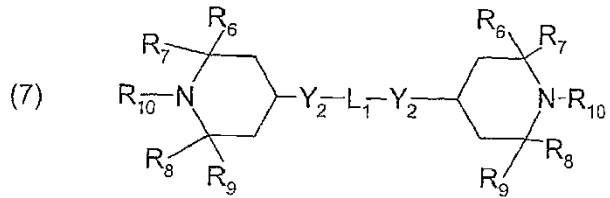
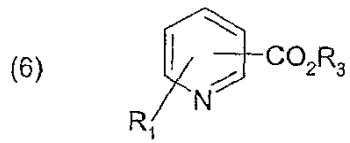
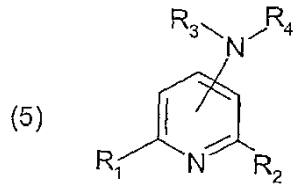
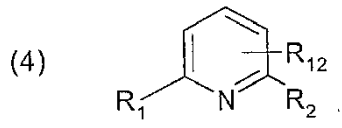
15

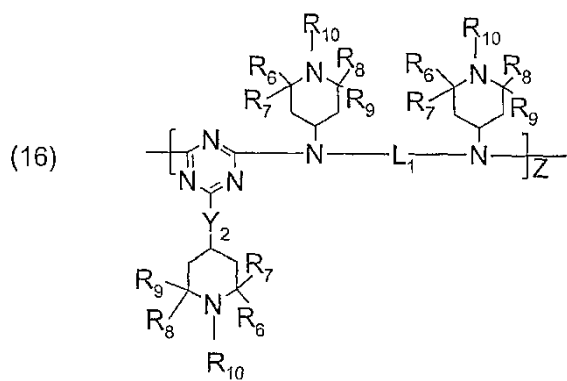
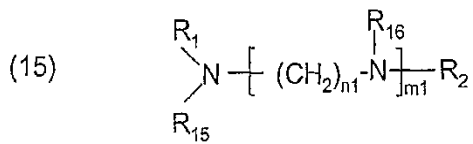
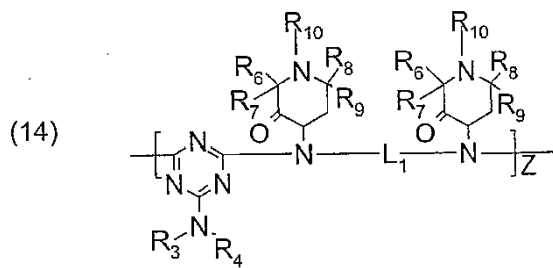
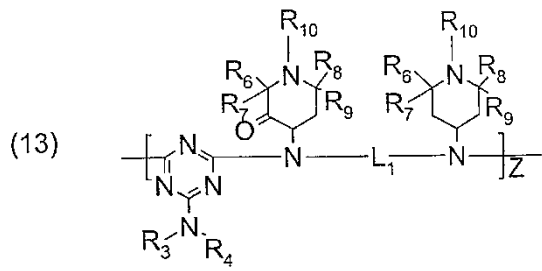
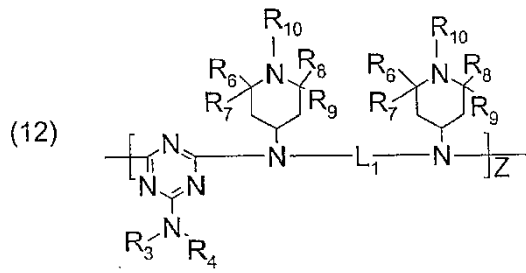
y donde los compuestos orgánicos básicos que contienen nitrógeno se seleccionan de compuestos que tienen las fórmulas:

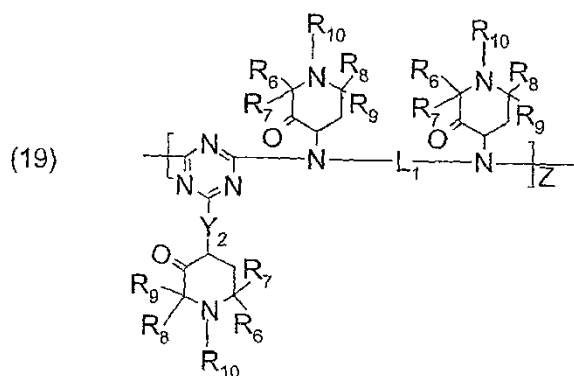
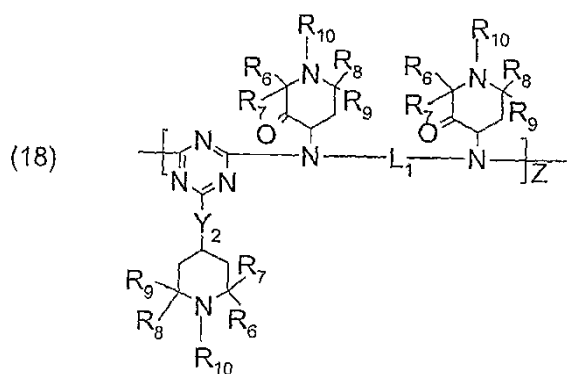
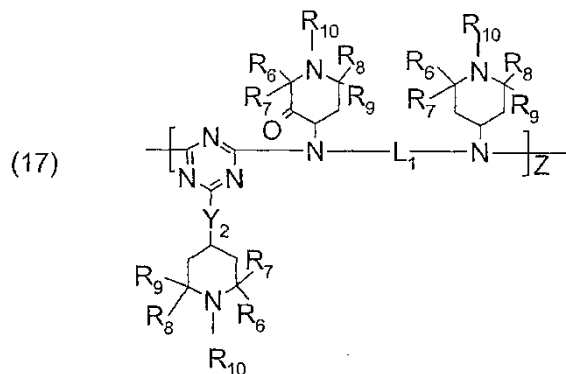


20

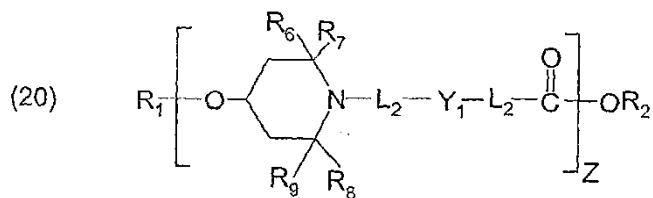








5



donde

10

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

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

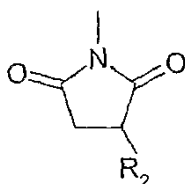
R₃, R₄ y R₅ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈ y cicloalquilo C₃-C₈ sustituido donde, preferentemente, al menos uno de R₃, R₄ y R₅ es un sustituyente diferente de hidrógeno; R₃ y R₄ o R₄ y R₅ en conjunto pueden representar un grupo divalente que forma un anillo con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, p. ej., morfolino, piperidino y similares;

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

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

R₁₁ se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquilo C₁-C₂₂ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₈

10 sustituido, heteroarilo, arilo, -Y₁-R₃ o un grupo succinimido que tiene la fórmula



donde

15

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

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

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

L₁ es un grupo de enlace divalente seleccionado de entre alquilenos C₂-C₂₂; -(CH₂CH₂-Y₁)₁₋₃-CH₂CH₂-; cicloalquilenos C₃-C₈; arileno; o -CO-L₂-OC-;

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

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

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

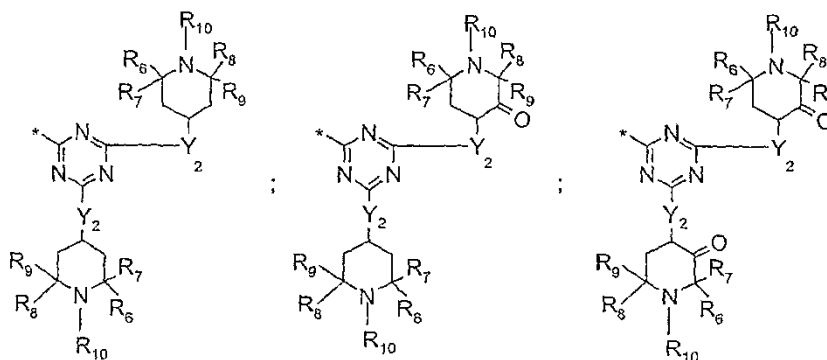
R₁₃ y R₁₄ se seleccionan independientemente de -O-R₂ y -N(R₂)₂;

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

m₁ se selecciona de entre 0 y aproximadamente 10;

30 n₁ es un número entero positivo seleccionado de entre 2 y aproximadamente 12;

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



35

Las estructuras del radical A donde * designa la posición de unión.

Preferentemente, al menos uno de R₁₅ y R₁₆ es un radical A; y donde la proporción entre la cantidad de átomos de fósforo en el compuesto que contiene fósforo ácido y la cantidad de átomos de nitrógeno básico en el compuesto orgánico básico es de entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 2, preferentemente entre aproximadamente

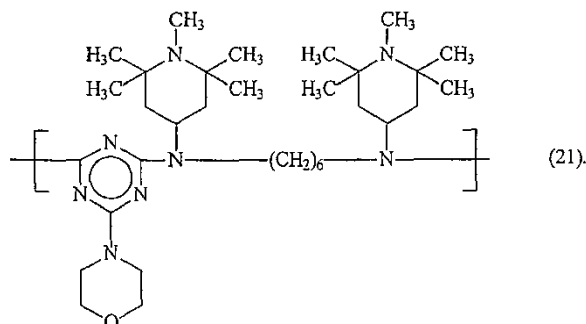
40

0,25 y aproximadamente 1,1.

- El término «alquilo C₁-C₂₂» indica un radical hidrocarburo saturado que contiene uno a veintidós carbonos y que puede ser de cadena lineal o ramificada. Dichos grupos alquilo C₁-C₂₂ pueden ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isopropilo, isobutilo, terbutilo, neopentilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo y similares. El término «alquilo C₁-C₂₂ sustituido» se refiere a radicales alquilo C₁-C₂₂ como se describieron arriba que pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de hidroxilo, carboxilo, halógeno, ciano, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquilo C₃-C₃ sustituido, alcoxi C₁-C₆, alcanoiloxi C₂-C₆ y similares.
- 10 El término «cicloalquilo C₃-C₈» se utiliza para indicar un radical hidrocarburo cicloalifático que contiene de tres a ocho átomos de carbono. El término «cicloalquilo C₃-C₈ sustituido» se utiliza para describir un radical cicloalquilo C₃-C₈ como se describió arriba que contiene al menos un grupo seleccionado de entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, hidroxilo, carboxilo, halógeno y similares.
- 15 El término «arilo» se utiliza para indicar un radical aromático que contiene 6, 10 o 14 átomos de carbono en la estructura del anillo aromático conjugado y estos radicales están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; fenilo, y fenilo sustituido con alquilo C₁-C₆; alcoxi C₁-C₆; 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 utiliza 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 entre dos y aproximadamente diez átomos de carbono y estos radicales heteroarilo sustituidos con los grupos mencionados arriba como posibles sustituyentes en el radical arilo. 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 utilizan para representar los grupos -O-alquilo C₁-C₆ y -OCOalquilo C₁-C₆, respectivamente, donde «alquilo C₁-C₆» indica un hidrocarburo saturado que contiene 1-6 átomos de carbono, que pueden ser de cadena lineal o ramificada, y que pueden estar sustituidos adicionalmente con uno o más grupos seleccionados de halógeno, metoxi, etoxi, fenilo, hidroxilo, carboxilo, acetiloxi y propioniloxi. El término «halógeno» se utiliza para representar flúor, cloro, bromo y yodo; sin embargo, se prefieren el cloro y el bromo.

- El término «alquilenilo C₂-C₂₂» se utiliza para indicar un radical hidrocarburo divalente que contiene entre dos y veintidós carbonos y que puede ser de cadena lineal o ramificada y que puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de hidroxilo, carboxilo, halógeno, alcoxi C₁-C₆, alcanoiloxi C₂-C₆ y arilo. El término «cicloalquilenilo C₃-C₈» se utiliza para indicar radicales cicloalifáticos divalentes que contienen entre tres y ocho átomos de carbono y estos están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos alquilo C₁-C₆. El término «arilenilo» se utiliza para indicar radicales 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilenilo y estos están opcionalmente sustituidos por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y halógeno.
- 40 Las aminas impedidas preferidas contienen restos piperidinilo sustituidos con alquilo y/o restos triazina, más preferentemente aminas impedidas donde al menos un grupo amina está sustituido por un resto triazina y un resto piperidina sustituido por alquilo. En las aminas impedidas más preferidas, los restos que contienen los grupos amino están unidos por un grupo alquilenilo, preferentemente un grupo $(-CH_2-)_n$ donde n es entre 2 y 12, preferentemente entre 4-10, y más preferentemente 6 u 8. La amina impedida más preferida es Cyasorb® UV-3529, que contiene 45 unidades de repetición de la fórmula:



- La sal del componente de amina de las composiciones novedosas proporcionadas por la presente invención se puede preparar juntando el compuesto que contiene fósforo ácido y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno básico de forma adecuada. Una forma adecuada es cualquier procedimiento que implique el contacto del ácido que contiene fósforo ácido con el compuesto orgánico básico. Por ejemplo, el compuesto que contiene fósforo ácido y el compuesto orgánico que contiene nitrógeno básico se pueden disolver en disolventes adecuados y las soluciones se pueden mezclar seguidas de precipitación del producto de reacción; mezclando el ácido que contiene fósforo y el compuesto orgánico básico sin disolvente; y similares.
- 5
- 10 La proporción entre la cantidad de grupos oxifosforosos ácidos en el compuesto que contiene fósforo ácido y la cantidad de átomos de nitrógeno básico en el compuesto orgánico básico se puede encontrar en el intervalo de entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 2, preferentemente entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 1,1. Las composiciones que contienen un gran exceso de compuestos ácidos que contienen fósforo sin reaccionar pueden dar lugar a la corrosión del equipo del procedimiento durante la fabricación del poliéster, la fabricación del concentrado
- 15 (en caso de haber) o la fabricación de la preforma.

- Como el sistema de catalizador utilizado en la invención se puede desactivar tan fácilmente al menos parcialmente, los compuestos de fósforo que anteriormente resultaron inadecuados con los sistemas catalizados por antimonio, como los ésteres parciales o completos de compuestos de fósforo ácido, ahora se pueden utilizar en la fusión de polímero y el procedimiento de la invención. Además, los compuestos de fósforo que causan un aumento en la opacidad con los sistemas catalizados por antimonio, como el ácido fosforoso, también se pueden utilizar ahora en el sistema de catalizador sin actuar para aumentar la opacidad debido a la reducción de un metal a un color gris o negro.
- 20

- La cantidad de fósforo utilizada en este procedimiento es efectiva para reducir la cantidad de AA generada al volver a fundir el polímero producido en la fase de fusión mediante la desactivación parcial o total del catalizador de aluminio/metal alcalinotérreo o alcalino. Se tiene en cuenta la cantidad acumulativa de aluminio, metales alcalinos o alcalinotérreos y cualquier otro metal catalizador presente en la fusión. La proporción molar de los moles de fósforo a los moles totales de aluminio y metales alcalinotérreos o alcalinos (MR de P:M donde M se considera como el total molar acumulado de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos) es generalmente al menos 0,1:1, o al menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1 y hasta aproximadamente 5:1, o más preferentemente hasta aproximadamente 3:1, o hasta 2:1, o hasta 1,8:1, o hasta 1,5:1. Se deben evitar las cantidades excesivamente grandes de compuestos de fósforo para minimizar la pérdida en la lt.V. del polímero al agregar el compuesto de fósforo a la fusión de poliéster. El intervalo preferido para MR de P:M es entre 0,5 y 1,5.
- 25
- 30

- En una realización de la invención, la composición de polímero de poliéster contiene átomos de aluminio dentro de un intervalo de entre 10 ppm y 100 ppm, o entre 15 y 60 ppm, o entre 20 ppm y 40 ppm, basándose en el peso del polímero de poliéster, y los moles de los átomos de metal alcalinotérreo o metal alcalino o alcalino divididos entre los moles de átomos de aluminio se encuentran dentro de un intervalo de entre 0,5 y 6, o entre 1 y 5, o entre 2 y 4, y la proporción de P:M oscila entre 0,1 y 3, o entre 0,3 y 2, o entre 0,5 y 1,5. Preferentemente, la composición de polímero de poliéster contiene aluminio y al menos uno de litio o sodio o una combinación de ambos.
- 35
- 40

- Ya que uno de los beneficios de la invención es la facilidad con la cual el sistema de catalizador se puede desactivar, se debe tener cuidado de no agregar el compuesto de fósforo demasiado pronto ya que esto retardaría la tasa de policondensación. El agregado de la cantidad final de fósforo deseado se debe completar únicamente cuando se haya completado sustancialmente la policondensación y a partir de entonces, y preferentemente, la cantidad final de compuesto de fósforo deseado no se debe agregar a la fusión de polímero en el procedimiento de fabricación de la fase de fusión hasta que se haya completado sustancialmente la policondensación o a partir de entonces.
- 45

- En las realizaciones en las cuales los compuestos de fósforo se agregan en la polimerización de fase de fusión, la cantidad final de fósforo significa la cantidad final de fósforo deseada en el polímero de poliéster que sale del procedimiento de fabricación de la fase de fusión o como aparece en un aglomerado. Si se desea, se puede agregar una cantidad parcial de compuesto de fósforo temprano en el procedimiento de fabricación de la fase de fusión, tal como en el inicio de la policondensación, siempre que una parte del fósforo que representa la cantidad final se agregue tarde en el transcurso de la policondensación o posteriormente, pero antes de la solidificación como se explica más abajo.
- 50
- 55

- Para minimizar la pérdida de lt.V. si se añaden grandes cantidades de fósforo, o para minimizar más la pérdida potencial de lt.V. incluso si se añaden cantidades moderadas u óptimas de fósforo, es deseable añadir el compuesto de fósforo neto, es decir, sin más dilución, como en el caso del 85 % o más de ácido fosfórico. Si se utiliza un vehículo, es preferible que ese vehículo no sea reactivo, es decir, que no rompa la cadena del polímero o que no aumente la
- 60

tasa de generación de AA. Es sabido que el agua, los alcoholes, los glicoles y PET de bajo peso molecular rompen la cadena del polímero. Cuando se conocen la cantidad mínima de compuesto de fósforo y la pérdida asociada de It.V., el procedimiento de fase de fusión se puede llevar a cabo de forma que la It.V., realizada antes de la desactivación/estabilización, es superior para la cantidad de pérdida esperada de It.V. de modo que se puede alcanzar la It.V. diana .

En una realización en la que el compuesto de fósforo se añade al procedimiento de polimerización en fase de fusión, el estabilizador catalítico se añade al producto de fusión del poliéster más tarde durante el transcurso de policondensación y antes de la solidificación. El desactivador se añade al producto de fusión del poliéster más tarde en el transcurso de la reacción de policondensación cuando se cumplen una o más de las siguientes condiciones o un poco después y antes de la solidificación del producto de fusión del poliéster:

- a) el producto de fusión del poliéster alcanza una It.V. de por lo menos 0,50 dL/g o
- b) se aplica el vacío al producto fusión del poliéster, si existe, es liberado, o
- 15 c) si el producto de fusión del poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase de fusión, añadiendo un compuesto de fósforo en el reactor final para formar el polímero de poliéster o entre el reactor final y antes del corte para cortar el producto de fusión del poliéster, o
- d) si el producto de fusión del poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase de fusión, seguido de por lo menos un 85 % del tiempo para la policondensación del producto de fusión del poliéster; o
- 20 e) la It.V. del producto de fusión del poliéster está dentro de +/- 0,15 dl/g de la It.V. obtenida en la solidificación; o
- f) en un periodo de 20 minutos o menos de la solidificación del producto de fusión del poliéster.

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

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

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

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

En otra realización, el desactivador se añade al producto de fusión del poliéster cuando la It.V. del producto de fusión del poliéster está dentro de 0,10 dL/g, o dentro de 05 dL/g, o dentro de 0,030 dL/g, o dentro de 0,02 de la It.V. Obtenida en la solidificación.

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

En otra realización más preferida, cada una de las realizaciones identificadas en esta invención tienen lugar en un procedimiento de fabricación continuo en el que la producción del procedimiento de fase de fusión es de por lo menos 1 tonelada/día, o por lo menos 50 toneladas/día, o por lo menos 100 toneladas/día, o por lo menos 200 toneladas/día,

o por lo menos 300 toneladas/día, o por lo menos 400 toneladas/día, o por lo menos 500 toneladas/día de polímero de poliéster en un estado de funcionamiento continuo.

5 El tiempo de reacción del producto de fusión desde una lt.v. de 0,40 dL/g y hasta una lt.v. dentro de un intervalo de por lo menos 0,68 dL/g hasta 0,80 dL/g es de 150 minutos o menor, o 100 minutos o menor, o 80 minutos o menor, o 50 minutos o menor. Preferentemente, la presión aplicada dentro de este intervalo es de aproximadamente 2 mm Hg o menos, y de aproximadamente 0,05 mm Hg o más.

10 La estabilización o desactivación del catalizador tardía o próxima al final de un procedimiento en fase de fusión puede dar como resultado partículas de poliéster que, en ausencia de captadores de AA, generan menos AA durante un procedimiento de fusión posterior. Con la adición tardía de un compuesto de fósforo, los sistemas catalizadores de Al/metal alcalinotérreo o alcalino pueden producir polímeros de poliéster con unas velocidad de generación de AA inferiores a los polímeros de poliéster fabricados sin la presencia de un desactivador/estabilizador de catalizadores o poliésteres formados con catalizadores de antimonio convencionales que se desactivan más tarde de forma similar
15 con un compuesto de fósforo.

20 Con la adición tardía de un compuesto de fósforo al producto de fusión del poliéster catalizado con un sistema aluminio/metal alcalinotérreo o alcalino, ahora es posible obtener un polímero de poliéster que presenta niveles de AA y una velocidad de generación de AA lo suficientemente baja para su uso en aplicaciones de botellas de agua sin la necesidad de añadir captadores de AA u otros aditivos para reducir el AA. Además, se puede obtener este tipo de polímero que presenta tanto niveles bajos de AA como velocidades bajas de generación de AA sin la presencia de un aditivo para disminuir el AA con una lt.v. elevada (al menos 0,68 dL/g, o al menos 0,70 dL/g, o al menos 0,72 dL/g, o al menos 0,74dL/g, o al menos 0,76 dL/g) en la fase de fusión sin la necesidad de la polimerización en fase sólida del polímero.

25 Además, con el agregado tardío de un compuesto de fósforo, es posible obtener tasas de generación de AA adecuadas para aplicaciones de agua independientemente de si el polímero se realiza con un sistema de aluminio/metal alcalinotérreo o alcalino a 275 °C o a 280 °C. Como las tasas de policondensación son significativamente más rápidas a 280 °C que a 275 °C, los sistemas de catalizadores de aluminio/metal alcalinotérreo o alcalino también tienen la
30 posibilidad de tiempos de finalización más cortos o tasas de producción más rápidas. A la misma temperatura, muchas combinaciones de este sistema de catalizador son más activas que los catalizadores de antimonio, es decir, tardan menos tiempo en alcanzar la misma lt.v. Con la combinación de temperaturas de policondensación más altas y actividades catalíticas inherentes más altas, es probable que haya tiempos de finalización más cortos o tasas de producción más rápidas con respecto a los catalizadores de antimonio.

35 Especialmente, con niveles de Al más altos y/o niveles de metales alcalinotérreos o metales alcalinos más altos, el agregado tardío de un compuesto de fósforo a la fusión de poliéster disminuye de forma significativa la opacidad del particulado en el polímero, lo que da lugar a un artículo moldeado con mayor claridad. Como los niveles de Al más altos y/o los niveles de metales alcalinotérreos o metales alcalinos más altos en PET aumentan las tasas de
40 producción, el agregado tardío de un compuesto de fósforo facilita el aumento de las tasas de producción y a su vez reduce la opacidad.

45 Los polímeros cristalizados que son catalizados por sistemas de aluminio/metales alcalinotérreos o metales alcalinos tienden a ser más brillantes o a tener mayores valores de color L* con respecto a los polímeros cristalizados catalizados por sistemas de antimonio. Además, el agregado tardío de un compuesto de fósforo a las fusiones de poliéster catalizadas por sistemas de aluminio/metales alcalinotérreos o metales alcalinos produce polímeros que cuando se cristalizan tienen valores de color L* incluso mayores o un brillo alto con respecto al caso sin fósforo que puede tener una lt.v. un poco mayor. Por ejemplo, los polímeros de poliéster cristalizados obtenidos mediante el procedimiento de la invención tienen un L* de al menos 70, o al menos 73, o al menos 76, o al menos 79.

50 El PET que se produce exclusivamente en la fase de fusión utilizando un sistema de catalizador de aluminio/metal alcalinotérreo o alcalino con agregado de un compuesto de fósforo cerca del final del procedimiento de la fase de fusión tiene una tasa de generación de AA baja tras la fusión para las aplicaciones de botellas de agua, mientras que también presenta menores tiempos de finalización o mayores tasas de producción, tasas de cristalización más lentas
55 de la fusión, puntos de fusión más bajos, menor opacidad y una amarillez y un brillo similares o mejorados después de la matización con matizadores o cobalto o nitruro de titanio como un aditivo de azulado y recalentamiento, con respecto al PET elaborado con un catalizador de antimonio convencional. La cristalización más lenta a partir de la fusión significa que se necesita menos calor en la parte extrusora del procedimiento de moldeo por inyección para moldear preformas transparentes; por lo tanto, el tiempo de enfriamiento es más corto y por ende, el tiempo del ciclo
60 de moldeo por inyección es menor, es decir, se pueden producir más preformas de botellas transparentes por unidad

de tiempo. El atributo de una baja tasa de generación de acetaldehído tras la nueva fusión proporciona un polímero único con capacidades de doble uso tanto en el mercado de refrescos carbonatados como en el mercado de botellas de agua. La combinación de tasas de cristalización más lentas y los tiempos de ciclo más cortos concomitantes, el uso de una resina polimérica para los mercados de agua y de CSD, al tiempo que se evita el gasto de usar un aditivo reductor de AA.

Se debe entender que las condiciones de procedimiento de fase de fusión y las configuraciones del reactor descritas arriba ilustran un procedimiento de fase de fusión, y que la invención no se limita a este procedimiento ilustrativo. Por ejemplo, aunque se ha hecho referencia a diversas condiciones operativas en determinados valores de It.V. discretos, se pueden implementar diferentes condiciones de procedimiento dentro o fuera de los valores de It.V. establecidos, o las condiciones operativas establecidas se pueden aplicar en puntos de It.V. en la fusión diferentes de los establecidos. Además, se pueden ajustar las condiciones del procedimiento basándose en el tiempo de reacción en lugar de medir o predecir la It.V. de la fusión. El procedimiento tampoco se limita al uso de reactores de tanque en serie o en paralelo o al uso de diferentes recipientes para cada zona. Tampoco es necesario dividir la reacción de policondensación en una zona de prepolímero y una zona de terminación ya que la reacción de policondensación puede producirse en un continuo de ligeras variaciones de las condiciones operativas a lo largo del tiempo en un reactor de policondensación o en múltiples reactores en serie, ya sea en un procedimiento de lote, semilote o continuo.

Una vez que se obtiene la It.V. deseada, el polímero de poliéster fundido en los reactores de la fase de fusión se descarga como un producto de la fase de fusión y se solidifica preferentemente sin el agregado de un captador de acetaldehído a la fusión de polímero. Evitar el agregado de captadores de acetaldehído resulta deseable porque los captadores de acetaldehído son costosos y pueden ser responsables del aumento del color b^* del polímero de poliéster o de la disminución de su color L^* después de la matización con amarillo, especialmente cuando el producto de reacción de AA y el captador son coloreados. Si el captador de AA tiene problemas de estabilidad térmica o volatilidad, la efectividad de una cantidad determinada de captador para reducir el AA se puede ver afectada cuando el captador se agrega en la terminación en una zona de policondensación donde se aplican calor alto y vacío alto.

Un captador de acetaldehído es un compuesto o un polímero que interactúa mediante fuerzas físicas o mediante una reacción química con acetaldehído para unirse al acetaldehído e impedir su liberación del polímero de poliéster. En lugar de prevenir la formación de precursores de acetaldehído o las reacciones posteriores de los precursores para formar AA, los captadores actúan mediante la unión al acetaldehído.

Los captadores de acetaldehído son conocidos por los expertos en la técnica. Algunos ejemplos incluyen poliamidas como las que se describen en las patentes estadounidenses n.º U.S. 5.266.413, U.S. 5.258.233 y U.S. 4.8837.115; poliesteramidas como las que se describen en la solicitud estadounidense n.º de serie 595, 460, presentada el 5 de febrero de 1996; nylon-6 y otras poliamidas alifáticas como las que se describen en la solicitud de patente japonesa Sho 62-182065 (1987); ácido etilendiaminatetraacético (patentes estadounidenses n.º 4.357.461), polioles alcoxilados (patente estadounidense n.º 5.250.333), bis(4-[bgr]-hidroxietoxifenil)sulfona (patente estadounidense n.º 4.330.661), compuestos de zeolita (patente estadounidense n.º 5.104.965), ácido 5-hidroxiisoftálico (patente estadounidense n.º 4.093.593), dióxido de carbono supercrítico (patente estadounidense n.º 5.049.647 y patente estadounidense n.º 4.764.323) y catalizadores de ácido protónico (patente estadounidense n.º 4.447.595 y patente estadounidense n.º 4.424.337) y los captadores de acetaldehído más conocidos son homo y copoliamidas como poli(caprolactam), poli(hexametilen-adipamida), poli(m-xililen-adipamida) y cualquier otro compuesto o polímero que tenga un grupo metileno activo.

El producto de la fase de fusión se procesa hasta obtener una forma deseada, como aglomerados amorfos. La forma de los aglomerados poliméricos de poliéster no está limitada, y puede incluir aglomerados discretos con forma regular o irregular sin limitación en sus dimensiones, incluyendo estrellas, esferas, esferoides, globoides, aglomerados de forma cilíndrica, aglomerados convencionales, pastillas y cualquier otra forma, pero los aglomerados se distinguen de una lámina, película, preformas, hebras o fibras.

El peso medio numérico (no confundir con el peso molecular medio numérico) de los aglomerados no está particularmente limitado. Por peso promedio en número se entiende la cantidad de gránulos por unidad de peso proporcionada. Los aglomerados deseablemente tienen un peso medio numérico de al menos 0,10 g por 100 aglomerados, más preferentemente mayor de 1,0 g por 100 partículas, y hasta aproximadamente 100 g por 100 aglomerados.

El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster a partir del procedimiento en fase de fusión no está limitado. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido a partir de la fase de fusión puede dirigirse a través de una hilera o simplemente cortarse, o dirigirse a través de una hilera seguido del corte del polímero fundido. Puede usarse una

bomba de engranajes como la fuerza motriz para impulsar el polímero de poliéster fundido a través de la hilera. En vez de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse a un extrusor de husillo individual o doble y extruirse a través de una hilera, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o más en la boquilla del extrusor. Una vez que pase a través de la hilera, el polímero de poliéster puede extraerse en hebras, ponerse en contacto con un fluido frío y cortarse en aglomerados, o el polímero puede granularse en un cabezal de hilera, opcionalmente sumergido en agua. La fusión de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para retirar las partículas grandes por encima de un tamaño designado antes de cortar. Puede utilizarse cualquier procedimiento y aparato convencional para la peletización o troceado en dados, incluyendo, pero sin limitación, troceado en dados, peletización en hebras y peletización en hebras (conducción forzada), pastilladoras, peletizadoras con anillo de agua, peletizadoras por superficie en caliente, peletizadoras sumergidas en agua y peletizadoras centrifugadas.

El polímero de poliéster es un polímero cristalizante. El procedimiento y aparato usados para cristalizar el polímero de poliéster no están limitados, e incluyen cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización puede producirse en un recipiente agitado mecánicamente; un lecho fluidizado; un lecho agitado mediante movimiento de fluido; un recipiente o tubo no agitado; cristalizado en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferentemente a 140 °C hasta 190 °C; o por cualquier otro medio conocido en la técnica. También el polímero puede cristalizarse por tensión. El polímero también puede introducirse en un cristizador con una temperatura del polímero por debajo de su T_g (desde el cristal), o puede introducirse en un cristizador con una temperatura del polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, el polímero fundido a partir del reactor de polimerización en fase de fusión puede alimentarse a través de una placa de hilera y cortarse sumergido en agua, y alimentarse inmediatamente entonces a un reactor de cristalización térmica sumergido en agua donde se cristaliza el polímero sumergido en agua. Como alternativa, el polímero fundido puede cortarse, permitirse enfriar por debajo de su T_g y alimentarse entonces a un aparato de cristalización térmica sumergido en agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O, el polímero fundido puede cortarse de cualquier forma convencional, permitir que se enfríe por debajo de su T_g , almacenarse opcionalmente, y a continuación cristalizarse.

Una técnica de solidificación preferida integra el corte con la cristalización al no permitir que la energía térmica impartida al polímero en la fabricación de la fase de fusión caiga por debajo de la T_g antes de que el polímero se corte y se cristalice a un grado de cristalinidad de al menos 20 %. En una técnica de solidificación integrada, el polímero de poliéster fundido se dirige a través de un troquel, se corta en la placa del troquel bajo agua a temperatura alta y a una presión superior a la atmosférica, y se barre desde la cortadora por el agua caliente, y a través de una serie de tuberías para proporcionar un tiempo de permanencia que permita cristalizar térmicamente las partículas en el agua líquida y caliente, a una temperatura mayor que la T_g del polímero, y preferentemente a entre aproximadamente 130 y 180 °C, después de lo cual el agua se separa de las partículas cristalizadas y se secan las partículas. En otra técnica de solidificación integrada, el polímero de poliéster fundido se corta bajo agua, las partículas se separan inmediatamente del agua líquida después del corte, las partículas se secan y mientras las partículas todavía están calientes y antes de que la temperatura de las partículas caiga por debajo de T_g del polímero y de forma deseable mientras la temperatura de las partículas está por encima de 140 °C, las partículas se dirigen desde la secadora a una superficie o recipiente que permite que las partículas formen un lecho móvil con una altura del lecho suficiente para permitir que el calor latente dentro de las partículas cristalice las partículas sin la aplicación externa de un medio de calentamiento o medios de presurización. Dicha superficie o recipiente es, de forma deseable, un transportador vibratorio al menos parcialmente cerrado, tal como está disponible en Brookman Kreyenborg GmbH.

El grado de cristalinidad es opcionalmente al menos 30 %, o al menos 35 %, o al menos 40 %. Los productos de la fase de fusión, preferentemente, están sustancialmente libres de residuos de catalizadores de titanio y en un procedimiento de esterificación directa, se preparan preferentemente mediante agregado a la fase de fusión de un catalizador de policondensación que contiene átomos de aluminio y átomos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos o compuestos alcalinos sin el agregado de compuestos de antimonio. La presencia de un catalizador se puede determinar si el peso molecular, o la It.V. de la fusión de polímero aumenta con respecto a la ausencia del compuesto en la fusión del polímero en condiciones idénticas. Por lo tanto, los polímeros de poliéster hechos en la fase de fusión que tienen un color aceptable se pueden aislar y proporcionar a un conversor sin necesidad de aumentar su peso molecular en el estado sólido. Al producir el producto con una It.V. alta en la fase de fusión, se puede evitar por completo la etapa de reformulación de sólidos. La reformulación de sólidos se utiliza comúnmente para aumentar el peso molecular (y la It.V) de los aglomerados en el estado sólido, generalmente en al menos 0,05 unidades de It.V. y más típicamente entre 0,1 y 0,5 unidades de It.V. Típicamente, la It.V. de los sólidos de poliéster reformulados a un estado sólido oscila entre 0,70 dL/g y 1,15 dL/g. En un procedimiento de SSP típico, los aglomerados cristalizados se someten a un flujo de contracorriente de gas nitrógeno calentado a entre 180 °C y 220 °C, durante un período de acuerdo con sea necesario para aumentar la It.V. al objetivo deseado.

Después de la cristalización, si se desea, el AA residual o libre en las partículas de poliéster se puede reducir si es

necesario. Se prefiere, como se indicó arriba, alimentar los aglomerados de poliéster a una zona de procesamiento de fusión que tiene un nivel bajo de AA residual o libre. Además, como se indicó arriba, la tasa de generación de acetaldehído de la composición de poliéster es baja cuando el catalizador se desactiva o se estabiliza.

- 5 La tasa de generación de AA y los AA libres se pueden medir en las partículas sólidas o las preformas. El siguiente procedimiento es un procedimiento ejemplar que se utiliza para medir la generación de acetaldehído en las partículas sólidas.

Un procedimiento que se puede utilizar para determinar el nivel de AA libre en la composición de polímero de poliéster es el procedimiento de prueba ASTM n.º F2013-00. Este procedimiento de prueba se utiliza para medir el nivel de acetaldehído libre en las partículas, los polvos, las preformas, las botellas y cualquier otra forma que pueda adoptar la composición de polímero de poliéster. A los efectos de medir el acetaldehído residual o libre, la muestra se evalúa de acuerdo con el procedimiento descrito abajo. Sin embargo, a los efectos de medir la generación de acetaldehído, la muestra se tiene que someter a un segundo historial de fusión para determinar el nivel de acetaldehído generado. Si la muestra es una partícula o polvo que no se ha sometido a una etapa de fusión además de una etapa de policondensación de fase de fusión anterior, la muestra se trata primero de acuerdo con el procedimiento de preparación de muestra descrito abajo, después de lo cual la muestra se somete al procedimiento de prueba ASTM n.º F2013-00 para su análisis.

20 El procedimiento de prueba para medir el nivel de acetaldehído libre en una muestra, ya sea una preforma, un aglomerado, un polvo u otra forma es el procedimiento de prueba ASTM n.º F2013-00. Las muestras se muelen criogénicamente a través de un Wiley Mill equipado con un filtro de 1,0 mesh. 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 después se calienta a 150 °C durante sesenta minutos. Después de calentar, el gas por encima de la muestra sellada de polímero de PET se inyecta en una columna GC capilar. Se separa el acetaldehído y se calcula 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 las preformas, es suficiente utilizar este procedimiento ASTM n.º F2013-00 como se describió arriba sin someter las preformas a un historial de fusión adicional ya que en virtud de la fabricación de una preforma, los aglomerados se fusionan en una extrusora antes del moldeo por inyección. Mediante la extrusión por fusión o el moldeo por inyección, los precursores de AA en la fusión de polímero tienen la oportunidad de convertirse en acetaldehído.

35 La tasa de generación de acetaldehído se puede medir en las partículas sólidas. Sin embargo, a los efectos de medir la generación de acetaldehído, la muestra se tiene que someter a un segundo historial de fusión para determinar el nivel de acetaldehído generado. Si la muestra es una partícula o polvo que no se ha sometido a una etapa de fusión además de una etapa de policondensación de fase de fusión anterior, la muestra se trata primero de acuerdo con el procedimiento de preparación de muestra descrito abajo, después de lo cual la muestra se somete al procedimiento de prueba ASTM n.º F2013-00 para su análisis.

Preparación de la muestra: A los efectos de medir la tasa de generación de acetaldehído, y si la muestra fabricada exclusivamente en la fase de fusión no ha presentado un historial de fusión posterior a la policondensación de la fase de fusión, se prepara de acuerdo con este procedimiento antes de someter la muestra a la prueba ASTM n.º F2013-00. Las muestras de polvo de polímero molido para pasar por un filtro de 3 mm se calientan en un horno a 115 °C al vacío (25-30 in. Hg) con una purga de nitrógeno de 4 SCFH durante al menos 48 h. Aunque el secado durante la noche sería suficiente para la eliminación del agua solo, que es todo lo que se necesita para las muestras de reformulación de sólidos, este tratamiento abierto extendido también actúa para desorber a aproximadamente 1 ppm o menos el AA residual presente en el polvo de IV alto después de la síntesis de fase de fusión única y antes de la prueba de generación de AA. Tomaría más tiempo desorber el AA residual de los aglomerados a aproximadamente 1 ppm o menos, debido al mayor tamaño de partícula (mayor trayecto de difusión). Se puede emplear cualquier técnica adecuada de devolatilización de acetaldehído en aglomerados que reduzca el nivel de acetaldehído libre a aproximadamente 1 ppm o menos, lo que incluye el pasaje de gas inerte caliente sobre los aglomerados durante un período suficiente para reducir el acetaldehído residual al nivel deseado. La temperatura de devolatilización del acetaldehído no debe superar 170 °C. Después, la muestra se envasa en un plastómetro de extrusión Tinius Olsen precalentado utilizando una varilla de acero. El troquel del orificio se calibra de acuerdo con ASTM D 1238. Se purga una pequeña cantidad de material por el fondo, que después se tapa. El ensamblaje de la varilla del pistón se coloca en la parte superior del barril. Se puede colocar un peso de 225 g en la parte superior de la varilla del pistón para sujetar la varilla dentro del barril. El polímero se mantiene a 295 °C durante 5 min. Después, el tapón del orificio se retira del fondo del barril. A través de un peso elevado y de la presión del operador, el material extruido se empuja

fuera del barril hacia un baño de agua helada. El material extruido se seca con golpecitos, se sella en una bolsa y se coloca en un congelador hasta realizar la prueba ASTM n.º F2013-00.

- Alternativamente, se utiliza un instrumento de flujo de fusión modular CEAST modelo 7027. Se inicia un programa de generación de AA que mantendrá una temperatura de 295 °C y extruirá el material de PET fundido en 5 minutos a una tasa de flujo constante como se define en el firmware del instrumento. A medida que el material extruido se empuja fuera del barril hacia un baño de agua helada, se recoge la muestra, se seca con golpecitos, se sella en una bolsa y se coloca en un congelador hasta realizar la prueba ASTM n.º F2013-00.
- 10 El acetaldehído se puede generar en resinas de poliéster con el instrumento de flujo de fusión modular CEAST modelo 7027 o cualquier plastómetro de extrusión similar. Las funciones automatizadas de este instrumento reducen la variabilidad de la prueba al mantener tiempos de contacto uniformes para el polímero dentro del barril de extrusión. Este modelo particular de instrumento incorpora el empaquetado automatizado de la resina al inicio del procedimiento de prueba. El instrumento está equipado con una plataforma motorizada que empuja el material fuera del barril hasta que el pistón está a una altura especificada por encima del fondo del barril. La plataforma mantendrá entonces la varilla del pistón en su lugar, permitiendo que la resina se caliente y genere acetaldehído. Al final del tiempo de retención especificado, la plataforma extrae el resto de la resina del barril mientras viaja a una velocidad constante. Estas etapas eliminan la posibilidad de variabilidad en los resultados desde el empaque del material hasta la etapa final de extrusión. La variabilidad en la carga del polímero se reduce con el diseño del barril, pero la carga del polímero no está automatizada.

El acetaldehído se puede generar de la misma manera en un intervalo de temperatura de entre 265 °C y 305 °C. Los resultados más uniformes se obtienen entre 285 °C y 295 °C. El tiempo de permanencia de la resina en el barril muestra buenos resultados entre 2 y 15 minutos. El intervalo de 5 a 10 minutos muestra la mejor repetibilidad y distinción entre los materiales. Para los números de generación de AA indicados para esta invención, se utilizaron 295 °C y 5 minutos.

El uso de este procedimiento de generación y análisis de acetaldehído permite la selección de resinas de poliéster para la generación de acetaldehído sin necesidad de grandes cantidades de material para las evaluaciones, como el moldeo de preformas de botellas. Se pueden utilizar tan solo 10 gramos de material en este procedimiento, lo que lo hace ideal para analizar muestras de laboratorio.

Ahora es posible proporcionar una alimentación de partículas de polímero de poliéster de síntesis de fase de fusión única a una etapa posterior de procesamiento de la fusión (p. ej., extrusión/moldeo por inyección) que tenga tanto un bajo nivel de acetaldehído residual como una baja tasa de generación de acetaldehído. De forma conveniente, la producción de fase de fusión de las partículas de poliéster ya no tiene que ser controlada o restringida a las bajas temperaturas de producción para producir partículas de polímero de poliéster con un bajo nivel de acetaldehído residual (<10 ppm). En cambio, una partícula de polímero de poliéster con un bajo nivel de acetaldehído residual y una baja generación de acetaldehído se puede obtener ahora a partir de una producción de fase de fusión del polímero de poliéster con un rendimiento o tasa de producción aceptables. Mediante este procedimiento, resulta viable un procedimiento de producción de fase de fusión sólido con amplias ventanas de procesamiento en el cual el agregado de un captador de acetaldehído no es necesario o deseable, y permite el avance del polímero de poliéster a una lt.V alta. Mediante este procedimiento, resulta viable un procedimiento de producción de fase de fusión sólido con amplias ventanas de procesamiento en el cual el agregado de un captador de acetaldehído no es necesario o deseable, que permite el uso de una composición catalizadora de aluminio/metal alcalino o metal alcalinotérreo, y permite el avance del polímero de poliéster a una lt.V alta. Al desactivar el catalizador de aluminio/metal alcalino o metal alcalinotérreo de modo que la conversión de precursores de acetaldehído no se produzca tan fácilmente en la tubería de transferencia posterior después de que se haya liberado el vacío en el procedimiento de fabricación de fase de fusión única y durante el procesamiento de fusión posterior, se pueden proporcionar partículas adecuadas para realizar preformas a una máquina de moldeo por inyección.

En otra realización, se obtienen partículas de polímero de poliéster con un nivel muy bajo de acetaldehído residual (< 3 ppm) mediante la eliminación por policondensación posterior a la fase de fusión del acetaldehído residual. Por lo tanto, una vez que se obtienen las partículas del procedimiento de producción de la fase de fusión, el acetaldehído residual presente en las partículas se reduce por medios convencionales o por un medio preferido como se describe abajo. La cantidad de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce mediante técnicas distintas a los procedimientos de polimerización en estado sólido, los cuales son costosos y dan como resultado un avance significativo del peso molecular. De forma deseable, el acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce en el estado sólido a un nivel de 10 ppm o inferior sin aumentar la lt.V. de las partículas en más de 0,03 dL/g. En esta realización más preferida, las partículas no se vuelven a fusionar y devolatizar para reducir el nivel de acetaldehído, y

las partículas tampoco se someten a técnicas de polimerización en estado sólido que dan como resultado un avance de la lt.V. de las partículas superior a 0,03 dL/g. Más preferentemente, el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce a un nivel de 5 ppm o inferior. Más preferentemente, el nivel de acetaldehído residual en las partículas sólidas se reduce a un nivel de 2 ppm o inferior.

5

Cualquier técnica convencional para reducir el acetaldehído en las partículas es adecuada aparte de las técnicas de polimerización en estado sólido y, preferentemente, aparte de la nueva fusión/desvolatilización. Por ejemplo, el procedimiento de vacío descrito anteriormente como parte de la preparación de la muestra para la prueba de tasa de generación de AA; sin embargo, en una mayor escala, un recipiente reemplazaría al horno.

10

Otra técnica para reducir el nivel de acetaldehído en partículas sólidas sin aumentar su peso molecular más allá de 0,03 dL/g se denomina en la presente separación de acetaldehído. Mediante este procedimiento, se reduce el acetaldehído residual de las partículas mediante la introducción de las partículas en un recipiente para formar un lecho de partículas dentro del recipiente, y el contacto del lecho con una corriente de gas introducida a una tasa de flujo de gas que no supere 0,15 SCFM por libra de partículas por hora, y la extracción de las partículas terminadas del recipiente con una cantidad reducida de acetaldehído residual.

15

En una operación de separación por gas, un gas como el aire o un gas inerte como el nitrógeno se pone en contacto con las partículas de polímero de poliéster a equicorriente o a contracorriente, preferentemente a contracorriente del flujo de las partículas en un recipiente en un procedimiento continuo o discontinuo, preferentemente un procedimiento continuo. La temperatura del gas que se introduce en el recipiente de separación de AA no está particularmente limitada, y puede oscilar entre temperatura ambiente y 180 °C, pero preferentemente entre temperatura ambiente y 70 °C, o hasta aproximadamente 50 °C, o hasta aproximadamente 40 °C y más preferentemente aproximadamente temperatura ambiente. La temperatura del gas que sale del recipiente de separación se aproximará a la temperatura de los aglomerados introducidos en el recipiente. Así, si las partículas se introducen a 100 °C, la temperatura de salida del gas será de aproximadamente 100 °C +/- 20 °C. La temperatura del gas que sale del recipiente no debería superar una temperatura a la cual el peso molecular de las partículas se avanza en el estado sólido por más de 0,03 dL/g. El tiempo de permanencia de las partículas depende de la temperatura del gas y la proporción de masa/gas de la partícula, pero en general, el tiempo de permanencia varía de 1 hora a 30 horas. La composición de gas no está particularmente limitada, e incluye nitrógeno, dióxido de carbono, o aire ambiental. No es necesario que el gas esté seco, ya que la función del gas no es secar los aglomerados, sino separar el AA residual de los aglomerados. Si se desea, sin embargo, el gas puede secarse.

20

25

30

Aunque la separación con gas del acetaldehído puede producirse en la secadora que alimenta el extrusor para fabricar un artículo, se prefiere alimentar la secadora con partículas de polímero que ya tienen 10 ppm o menos de acetaldehído residual para reducir el flujo de gas usado en la secadora y/o mejorar la calidad de los artículos fabricados desde el extrusor. Además, en un procedimiento de separación de AA, el gas seco no es necesario para separar el AA de las partículas, mientras que en un procedimiento de secado, un chorro de aire seco se circula a través de las partículas principalmente para reducir la humedad sobre o en las partículas con la ventaja secundaria de también eliminar el AA. Así, en un procedimiento de separación de AA, el aire ambiental puede ser usado, y preferentemente es usado, como medio de separación. Como esta invención reduce los niveles de AA residual drásticamente, puede ser posible en algunos casos comenzar con 5 ppm de AA residual o menos en el producto de fase de fusión para prescindir de una etapa de separación de AA separada y reducir el AA a 2 ppm o menos en la secadora que alimenta la extrusora para la fabricación de un artículo. La temperatura de la secadora, el flujo de gas, el tipo de desecante y el tiempo de permanencia afectarán la eficacia de la separación de AA en la secadora que alimenta la extrusora para la fabricación de un artículo.

35

40

45

En el caso de que se utilice un recipiente de separación de AA, se proporciona una realización en la cual las partículas que tienen una lt.V. de al menos 0,68 dL/g y un grado de cristalinidad dentro de un intervalo del 20 % hasta 55 % y tienen un nivel de acetaldehído residual de 5 ppm o más o 10 ppm o más se introducen en un recipiente, preferentemente a través del extremo superior de un recipiente, como partículas calientes (por ejemplo, de 100 °C a 180 °C) para aumentar la eficiencia de la separación de AA y formar un lecho de aglomerados que fluya mediante gravedad hacia el extremo inferior del recipiente mientras que un flujo de gas a contracorriente como el aire ambiental circula por el lecho, dicho gas introducido en el recipiente a una temperatura que varía de las condiciones ambientales hasta 70 °C, o desde ambiental hasta 40 °C, para así reducir el nivel de AA residual sobre las partículas introducidas en el recipiente. Las partículas se retiran del recipiente en un plazo de aproximadamente 0,5 a 30 horas tras su introducción en el chorro de gas a contracorriente. Aunque el recipiente puede estar presurizado, es preferible que no esté presurizado excepto por la presión creada a partir del flujo de gas. El recipiente se opera deseablemente a entre 0 Pa y 34.400 Pa (0 - 5 psig), o presión ambiental.

50

55

60

El nivel de acetaldehído residual presente en las partículas separadas es de 10 ppm o menos, o de 7 ppm o menos, o de 5 ppm o menos, o de 3 ppm o menos, o de 2 ppm o menos, o de 1,5 ppm o menos. El nivel de acetaldehído residual presente en las partículas obtenidas de la policondensación de la fase de fusión y alimentado a un recipiente de separación es generalmente de 5 ppm o más, o 10 ppm o más, o 20 ppm o más, o 25 ppm o más, o 30 ppm o más.

- 5 En otra realización, la diferencia entre los niveles de acetaldehído residual de los aglomerados que entran en el recipiente de separación y los que salen del recipiente es de al menos 2 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm.

El gas puede introducirse en el recipiente por cualquier medio convencional, tal como un soplador, ventiladores, bombas y similares. El gas puede fluir equicorriente o contracorriente hacia o a través del flujo de partículas a través del recipiente. El flujo de gas preferido a través del lecho de partículas es contracorriente al flujo de partículas a través del lecho. El gas puede introducirse en cualquier punto deseado del recipiente que sea efectivo para reducir el nivel de acetaldehído en las partículas que salen del recipiente en comparación con las que se introducen en el recipiente.

- 15 Preferentemente, el punto de introducción del gas está en la mitad inferior de la altura del lecho en el recipiente, y más preferentemente en el $\frac{1}{4}$ inferior de la altura del lecho. El gas fluye a través de al menos una parte del lecho de partículas, preferentemente a través de al menos el 50 % del volumen del lecho, más preferentemente a través de al menos el 75 % del volumen del lecho de partículas. Cualquier gas es adecuado para su uso en la invención, tal como aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases se prefieren más que otros debido a su fácil disponibilidad y bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en vez de nitrógeno conduciría a significativas mejoras en el coste operativo. Se creía que era necesario el uso del gas nitrógeno en las operaciones que pasan un flujo caliente de gas a través de un lecho de partículas a temperaturas por encima de los 180 °C, como en un precalentador o reformulador de sólidos, porque el nitrógeno es inerte a las reacciones oxidativas que producen decoloración de los aglomerados y que de otra forma se producirían entre muchos polímeros de poliéster y el oxígeno en el aire ambiente. Sin embargo, al mantener la temperatura del procedimiento baja de forma que el gas que sale del recipiente no supere los 190 °C, se minimiza la decoloración de la partícula. En una realización, el gas contiene un volumen menor del 90 % de nitrógeno, o un volumen menor del 85 % de nitrógeno, o un volumen menor del 80 % de nitrógeno. En otra realización, el gas contiene oxígeno en una cantidad de un 17,5 % en volumen o más. Se prefiere el uso de aire de composición ambiental (la composición del aire en el lugar de la planta sobre el que está localizado el recipiente) o aire que no se separa o purifica. Deseablemente, el aire ambiental se alimenta a través de la entrada de gas. Aunque, si se desea, el aire puede secarse, no es necesario secar el aire ya que el objetivo es eliminar el acetaldehído de las partículas.

Es adecuado cualquier recipiente para contener partículas y permitir una alimentación de gas y partículas dentro y fuera del recipiente. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada para el gas, una entrada para las partículas de polímero de poliéster, una salida para el gas, y una salida para las partículas acabadas. El recipiente está preferentemente aislado para conservar el calor. La entrada de gas y la salida de la partícula acabada están ubicadas deseablemente por debajo de la salida del gas y la entrada de partículas, preferentemente con la salida del gas y la entrada de partículas estando hacia la parte superior del recipiente y la entrada del gas y la salida de la partícula acabada estando hacia la parte inferior del recipiente. El gas se introduce deseablemente en el lecho dentro del recipiente a aproximadamente $\frac{1}{20}$, de forma más deseable, en aproximadamente el $\frac{1}{4}$ más bajo de la altura del lecho dentro del recipiente. Las partículas se introducen preferentemente en la parte superior del recipiente, y se mueven por la gravedad hacia la parte inferior del recipiente, mientras que el gas preferentemente fluye contracorriente a la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan dentro del recipiente para formar un lecho de partículas, y las partículas descienden lentamente a lo largo del recipiente por la gravedad hasta la salida de partículas acabadas en la parte inferior del recipiente. La altura del lecho no está limitada, pero preferentemente está a una altura sustancialmente constante en un procedimiento continuo y está al menos al 75 % de la altura del recipiente que contiene las partículas dentro de la zona de separación. El recipiente preferentemente tiene una relación de aspecto L/D de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6. Aunque el procedimiento puede realizarse en un modo de lote o semilote en el cual las partículas no fluirían y el chorro de gas puede pasarse a través del lecho de partículas en cualquier dirección, el procedimiento es preferentemente continuo en el cual un flujo de partículas fluye continuamente desde la entrada de partículas hasta la salida de partículas acabadas a medida que se introducen las partículas en el recipiente.

Es un caudal de gas adecuado introducido en el recipiente y que pasa a través de al menos una parte del lecho de partículas aquel que es suficiente para reducir la cantidad de acetaldehído residual en las partículas que salen del recipiente en comparación con las que se introducen en el recipiente. Por ejemplo, por cada (1) libra de partículas cargada en el recipiente por hora, los caudales de gas adecuados introducidos en el recipiente son de al menos 0,0001 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM), o al menos 0,001 SCFM, o al menos 0,005 SCFM. Las proporciones de flujo altas son también adecuadas pero no necesarias, y la proporción del flujo de gas debería mantenerse lo suficientemente baja para evitar un consumo de energía innecesario por parte de las bombas de gas, ventiladores o

sopladores. Además, no es deseable enfriar indebidamente las partículas o secar las partículas porque la consecución de cualquiera o estos dos objetivos normalmente requiere el uso de altas proporciones de flujo de gas. La proporción de flujo de gas preferentemente no es más alta de 0,15 SCFM, o no más alta de 0,10 SCFM, o no más alta de 0,05 SCFM, o incluso no más alta de 0,01 SCFM por cada (1) libra de partículas cargadas por hora.

5

Las partículas sólidas producidas en el procedimiento de la fase de fusión preferentemente tienen una tasa de generación de acetaldehído, cuando se miden a 295 °C durante 5 minutos, de 20 ppm o menos, o 18 ppm o menos, o 16 ppm o menos, o 13 ppm o menos, o 11 ppm o menos, o 10 ppm o menos, o 8 ppm o menos. El procedimiento de la invención no requiere fundir las partículas a 295 °C durante 5 minutos para realizar artículos moldeados.

10

Las muestras de PET catalizadas por los niveles de Li/Al estudiados tienen temperaturas pico inferiores para la cristalización tras el enfriamiento de la fusión (T_{cc}) a los controles de Sb. A medida que T_{cc} disminuye, esto indica que la velocidad de cristalización de la fusión es más lenta. Las tasas de cristalización más lentas de la fusión permiten el uso de temperaturas más bajas en el barril de la extrusora, lo que a su vez requiere tiempos de enfriamiento más cortos y da como resultado tiempos de ciclo de moldeo por inyección más cortos. Los conversores valorarán los aumentos de productividad asociados con la reducción de los tiempos de los ciclos de moldeo por inyección.

15

Las muestras de PET catalizadas por niveles de Li y Al más altos estudiados a las temperaturas de polimerización más bajas estudiadas tienen temperaturas pico inferiores para la cristalización tras el calentamiento desde el cristal (T_{ch2}) a los controles de Sb. La muestra con T_{ch2} más bajo también tiene un compuesto de fósforo que se agrega tarde. A medida que T_{ch2} disminuye, esto indica que la velocidad de cristalización del cristal es más rápida. Una cristalización más rápida del cristal es deseable en aplicaciones de bandejas termoformables y para los productores de resina que cristalizan aglomerados amorfos opcionalmente antes de la polimerización en el estado sólido.

20

25 En otra realización, el nivel de AA en una preforma es 11 ppm o inferior, o 9 ppm o inferior, o 7 ppm o inferior, de acuerdo con lo medido en una preforma moldeada con una temperatura de barril de 285 °C y un tiempo de permanencia de 108 segundos.

En otra realización, el AA libre en las partículas sólidas alimentadas a una zona de fusión para fabricar artículos es de 10 ppm o inferior, o 7 ppm o inferior, o 5 ppm o inferior, o 3 ppm o inferior.

30

En otra realización, el nivel de AA de las composiciones de poliéster, botellas, preformas, partículas o cualquier otra forma de polímero de poliéster es de 10 ppm o inferior, o de 7 ppm o inferior, o de 5 ppm o inferior, o de 3 ppm o inferior.

35

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

40

Los envases de transporte son envases 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.

45

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

50

En una realización, se proporcionan partículas de polímero de poliéster terminadas que tienen una lt.V. promedio de al menos 0,68 dL/g, o al menos 0,70 dL/g, o al menos 72 dL/g, o al menos 0,74 dL/g, o al menos 0,76 dL/g que se obtiene en una polimerización de fase de fusión y un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o inferior o 5 ppm o inferior; donde dichas partículas comprenden las composiciones que se indican en la presente. Preferentemente, las partículas de polímero contienen polímeros de poliéster, átomos de aluminio en una cantidad de al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 15 ppm, o al menos 20 ppm basándose en el peso de los polímeros, metales alcalinotérreos o metales alcalinos en una cantidad de al menos 25 ppm, y átomos de fósforo en una cantidad de al menos 30 ppm, y opcionalmente átomos de titanio en una cantidad de al menos 5 ppm. Preferentemente, las partículas de poliéster en el contenedor de transporte también tienen un grado de cristalinidad de al menos 20 %, preferentemente al menos

55

60

30 % y también contienen un nivel diferente a cero de un metal alcalinotérreo o metal alcalino, junto con un nivel diferente a cero de fósforo, y uno o más de los metales mejoradores de la tasa de recalentamiento descritos arriba. Más preferentemente, la tasa de generación de AA de dichas partículas es inferior a 20 ppm, o inferior a 18 ppm, o inferior a 16 ppm, y las partículas tienen un brillo L* de al menos 70, o al menos 73, o al menos 76 y falta de aditivos reductores de AA orgánico. Las partículas se colocan preferentemente en un contenedor de transporte. Más preferentemente, las partículas no se han polimerizado en estado sólido y se envían como partículas terminadas. Partículas «completadas» significa partículas que se han sometido por parte del fabricante de las partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula lista para ser alimentada en unas tolvas de secado asociadas a una máquina de moldeado o directamente a una máquina de moldeado usada para convertir las partículas en artículos sin etapas de procesamiento posteriores realizadas por el fabricante de partículas.

Los artículos se pueden formar a partir de los productos de fase de fusión a través de cualquier técnica convencional conocida por los expertos. Por ejemplo, los productos de fase de fusión, opcionalmente polimerizados en estado sólido, que se cristalizan a un grado de cristalización de al menos 20 %, se alimentan a una máquina para la extrusión por fusión y el moldeo por inyección de la fusión en formas como preformas adecuadas para el moldeo por soplado y estirado para formar recipientes para bebidas y alimentos, o en lugar de moldeo por inyección, simplemente la extrusión para formar otras formas como láminas. Se conocen procedimientos adecuados para la formación de artículos e incluyen extrusión, moldeo por soplado y extrusión, fundición en molde, moldeo por inyección, un procedimiento de fusión al molde, moldeo por soplado y estirado (SBM), termoformado y similares.

Algunos ejemplos de los tipos de artículos moldeados que se pueden formar a partir de los productos en fase de fusión y de la composición de polímero de poliéster de la invención incluyen lámina; película; empaque y contenedores tales como preformas, botellas, frascos y bandejas; varillas; tubos; tapas; y filamentos y fibras. Las botellas de bebida elaboradas a partir de poli(tereftalato de etileno) adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y las botellas de bebida termofijadas adecuadas para contener bebidas que se llenan en caliente en las botellas, son ejemplos de los tipos de botellas que se elaboran a partir del aglomerado cristalizado de la invención. Algunos ejemplos de bandejas son las que se pueden hornear doblemente y otras bandejas de CPET.

Los métodos adecuados para la fabricación de artículos comprenden:

30

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

residuos de aluminio;

residuos de metales alcalinotérreos o residuos alcalinos;

35 fósforo;

un grado de cristalinidad de al menos 20 %; y

un nivel de acetaldehído residual de 10 ppm o inferior,

y falta de captadores de acetaldehído orgánico,

en una zona de procesamiento de fusión y fundir las partículas para formar una composición de polímero de poliéster

40 fundida; y

(ii) formar un artículo que comprende una lámina, una hebra, una fibra o una pieza moldeada a partir de la composición de polímero fundida;

45 donde el artículo además contiene átomos de titanio, circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos.

Los metales de transición mejoran la tasa de recalentamiento del artículo. Los átomos de metales de transición se pueden incorporar al artículo proporcionando partículas de polímero de poliéster que contienen los átomos de metales de transición, o alimentando a la zona de procesamiento de la fusión una alimentación de los átomos de metales de transición.

En otra realización, se proporciona una composición de polímero de poliéster, partículas de polímero de poliéster, partículas de poliéster a granel en un contenedor de transporte o una alimentación de partículas de poliéster a una zona de mezcla de fusión, en donde la composición de poliéster o una fusión de poliéster en una zona de mezcla de fusión para producir el artículo comprende:

(1) 10 a 50 ppm de Li (basándose en el peso del polímero y en los átomos de litio) agregado en forma de un compuesto de litio como acetato de litio o hidróxido de litio;

60 (2) 10 a 50 ppm de Al (basándose en el peso del polímero y en los átomos de aluminio) agregado en forma de un

compuesto de aluminio como acetato de aluminio o isopropóxido de aluminio;

(3) partículas a base de titanio, como nitrato de titanio que contiene partículas del tamaño de entre aproximadamente 15 y 60 nm en una cantidad de entre aproximadamente 1 y 30 ppm (basándose en el peso del polímero y en los átomos de titanio) y

- 5 (4) átomos de fósforo en una cantidad que oscila entre 80 ppm y aproximadamente 200 ppm, o hasta aproximadamente 170 ppm (basándose en el contenido de fósforo en el polímero final), o en una proporción molar de P:M donde M se considera como el total molar acumulado de aluminio, metales alcalinotérreos y metales alcalinos, es generalmente al menos 0,1:1, o al menos 0,3:1, o al menos 0,5:1, o al menos 0,7:1, o al menos 1:1 y hasta aproximadamente 5:1, o más preferentemente hasta aproximadamente 3:1, o hasta 2:1, o hasta 1,8:1, o hasta 1,5:1 agregados preferentemente
10 al final de la reacción de policondensación.

El estabilizador/desactivador del catalizador agregado en la fase de fusión impide que los residuos del catalizador en el polímero conviertan los precursores de acetaldehído en acetaldehído. En esta realización, las partículas alimentadas a la zona de procesamiento de fusión preferentemente no se polimerizan en estado sólido. Las partículas de poliéster
15 producidas mediante síntesis de fase de fusión única tienen de forma deseable un gradiente de peso molecular de superficie al centro pequeño y sufren menos pérdida de It.V. durante el procesamiento de fusión que los poliésteres convencionales. Por ejemplo, las botellas y/o las preformas, y en particular las botellas de bebidas como los refrescos carbonatados o el agua están hechos de las partículas de la invención y la diferencia de It.V. entre la It.V. de las partículas y la It.V. de las preformas y/o botellas no es mayor que 0,04 dL/g, preferentemente no es mayor que 0,03
20 dL/g, y más preferentemente no es mayor que 0,02 dL/g.

En otra realización, el artículo moldeado carece preferentemente de un captador de acetaldehído orgánico. Preferentemente, los ingredientes agregados a las partículas de poliéster sólidas en la etapa de procesamiento de fusión no incluyen captadores de acetaldehído orgánico.
25

En la extrusora de procesamiento de fusión, se pueden agregar otros componentes a la extrusora para mejorar las propiedades de rendimiento de los aglomerados. Estos componentes pueden añadirse netos al conjunto de aglomerados de poliéster o en un portador de líquido o pueden añadirse al conjunto de aglomerados de poliéster como un concentrado de poliéster sólido que contenga al menos aproximadamente el 0,5 % en peso del componente en el
30 polímero de poliéster vertido en el conjunto de poliéster. Los tipos de componentes adecuados incluyen ayudas para la cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, agentes desmoldantes, compuestos, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, colorantes, agentes nucleantes, otras ayudas para mejorar la velocidad de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas como talco, y rellenos y similares. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son bien conocidos en la técnica y no requieren una explicación extensa.
35

Como se describe arriba, los desactivadores catalíticos se agregan tarde en el transcurso de la policondensación o posteriormente, pero antes de la solidificación. Además de la realización donde la cantidad total de desactivador se agrega durante el procedimiento de la fase de fusión para producir el polímero de poliéster, en otra realización, una parte de la cantidad total de desactivador se agrega al polímero de poliéster en al menos dos etapas, una vez en el
40 procedimiento de fase de fusión para producir el polímero de poliéster y nuevamente en cualquier momento después de que el polímero de poliéster se solidifica y antes de que el artículo se forme a partir del polímero de poliéster, como durante el procesamiento de fusión del polímero de poliéster para producir un artículo como se hace de forma convencional en una extrusora o máquina de moldeo por inyección para producir el artículo. En otra realización, la cantidad total del desactivador se agrega después de la solidificación y antes de producir el artículo.
45

El agregado parcial o total del compuesto de fósforo después de la solidificación a partir de un procedimiento de fabricación de la fase de fusión se puede lograr mediante formación de compuestos de fusión del desactivador de catalizador con las partículas de polímero de poliéster para formar un concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster que contienen compuestos de desactivador de catalizador dispersos de forma aleatoria, después de lo cual
50 el concentrado se alimenta a la zona de procesamiento de fusión para producir un artículo junto con una corriente de alimentación de partículas de poliéster; o una corriente de compuestos de desactivador de catalizador se puede agregar 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 de fusión para producir los artículos. Por lo tanto, se proporciona una realización en la cual se producen polímeros de poliéster amorfos a partir de un procedimiento de fase de fusión con un desactivador de catalizador agregado tarde, seguido de mezcla del desactivador de catalizador con el polímero de poliéster mediante una extrusión de formación de compuesto o en la parte extrusora del procedimiento de moldeo de inyección como el que se utiliza para la mezcla de fusión de
55 ingredientes secos, líquidos o fundidos en una corriente de polímero de poliéster en una extrusora, o el que se utiliza para producir un artículo moldeado mediante una extrusión en el procedimiento de moldeo de inyección o mezcla en
60 cualquier otro dispositivo de mezcla.

Algunos ejemplos de otros aditivos de mejora de tasa de recalentamiento que se pueden utilizar en combinación con partículas de recalentamiento incluyen negro de carbón, antimonio, estaño, cobre, plata, oro, paladio, platino, óxido de hierro negro y similares, así como tintas absorbentes casi infrarrojas, incluidas, entre otras, las que se describen en la patente estadounidense n.º 6.197.851, que se incorpora a la presente mediante esta referencia.

Las composiciones de la presente invención pueden contener opcionalmente uno o más compuestos absorbentes de UV adicionales. Un ejemplo incluye compuestos absorbentes de UV que están unidos por enlace covalente a la molécula de poliéster ya sea como un comonomero, un grupo lateral o un grupo final. Los compuestos absorbentes de UV adecuados son termoestables a temperaturas de procesamiento de poliéster, absorben en el intervalo de entre aproximadamente 320 nm y aproximadamente 380 nm, y migran mínimamente del polímero. Los compuestos absorbentes de UV proporcionan preferentemente menos de aproximadamente 20 %, más preferentemente, menos de aproximadamente 10 %, de transmitancia de luz UV que tiene una longitud de onda de 370 nm a través de una pared de botella o muestra que mide 0,012 pulgadas de grosor. Los compuestos absorbentes de UV químicamente reactivos adecuados pueden incluir, por ejemplo, compuestos de metina sustituidos.

Los compuestos adecuados, sus métodos de fabricación e incorporación en poliésteres se describen adicionalmente en la patente estadounidense n.º 4.617.374. Otros materiales absorbentes de UV adecuados incluyen benzofenona, benzotriazol, triazina, derivados de benzoxazinona. Estos compuestos absorbentes de UV pueden estar presentes en cantidades de entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 5000 ppm en peso, preferentemente, entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 1500 ppm, y más preferentemente entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 1000 ppm en peso. También se pueden utilizar dímeros de los compuestos absorbentes de UV. Se pueden utilizar mezclas de dos o más compuestos absorbentes de UV. Además, como los compuestos absorbentes de UV se hacen reaccionar con o se copolimerizan en la estructura principal del polímero, los polímeros resultantes presentan procesabilidad mejorada que incluye una pérdida reducida del compuesto absorbente de UV debido a la sedimentación y/o la volatilización y similares.

Además o en lugar de agregar el desactivador/estabilizador de catalizador al procedimiento de la fase de fusión, el desactivador/estabilizador de catalizador se puede agregar opcionalmente a las partículas de polímero de poliéster después de la solidificación de la fusión de poliéster a partir de un procedimiento de fase de fusión y antes de formar un artículo. Esto se puede lograr mediante formación de compuestos de fusión del desactivador/estabilizador de catalizador con las partículas de polímero de poliéster para formar un concentrado sólido de partículas de polímero de poliéster que contienen compuestos de desactivador/estabilizador de catalizador dispersos de forma aleatoria, después de lo cual el concentrado se alimenta a la zona de procesamiento de fusión para producir un artículo junto con una corriente de alimentación de partículas de poliéster; o una corriente de compuestos de desactivador/estabilizador de catalizador se puede agregar directamente a la zona de procesamiento de fusión para producir los artículos como una corriente pura, o en una suspensión o dispersión, junto con una corriente de las partículas de polímero de poliéster. Por lo tanto, se proporciona una realización en la cual se producen polímeros de poliéster amorfos a partir de un procedimiento de fase de fusión con un desactivador de catalizador agregado tarde, seguido de mezcla del desactivador de catalizador con el polímero de poliéster mediante una extrusión de formación de compuesto o en la parte extrusora del procedimiento de moldeo de inyección como el que se utiliza para la mezcla de fusión de ingredientes secos, líquidos o fundidos en una corriente de polímero de poliéster en una extrusora, o el que se utiliza para producir un artículo moldeado mediante un procedimiento de moldeo de inyección o extrusión, o que se utiliza en cualquier otro dispositivo de mezcla.

En esta realización, el dispositivo de mezcla donde se introduce el desactivador/estabilizador de catalizador puede formar parte del procedimiento de moldeo por inyección, o puede ser una etapa separada antes del moldeo por inyección. El desactivador/estabilizador de catalizador se puede introducir puro, en un vehículo líquido o a través de un concentrado de polímero. La introducción pura o en un vehículo líquido se prefiere ya que la reacción con el catalizador en el vehículo de polímero puede reducir la efectividad. Si el desactivador/estabilizador de catalizador es un líquido y se agrega puro, se puede utilizar un mezclador en condiciones ambiente para recubrir los aglomerados con el aditivo líquido antes de la entrada en una extrusora. Si se utiliza la vía de concentrado de polímero, los aglomerados de concentrado se pueden mezclar en seco en condiciones ambientales con los aglomerados de reformulación de sólidos para realizar una mezcla tipo «sal y pimienta». Estos mismos comentarios y enfoques se aplican a la mezcla de fusión del desactivador/estabilizador de catalizador con los aglomerados fabricados exclusivamente en la fase de fusión.

Esta realización es particularmente útil si los aglomerados son polimerizados en estado sólido. La incorporación del desactivador/estabilizador de catalizador en la fase de fusión puede, en algunos casos, reducir la tasa de reformulación de sólidos. Si se desea polimerizar en estado sólido los aglomerados de poliéster, resulta conveniente agregar el

desactivador/estabilizador de catalizador después de que los aglomerados se hayan sometido a un procedimiento de polimerización en estado sólido.

Además de agregar las partículas de recalentamiento del metal de transición al polímero virgen, ya sea para producir un concentrado, o agregarlas puras o como una dispersión a la fase de fusión después de los reactores de prepolimerización o a una zona de moldeo por inyección, las partículas de recalentamiento también se pueden agregar al polímero de reciclaje posconsumo (PCR). Las partículas de recalentamiento que contienen PCR se agregan a polímeros a granel vírgenes mediante mezcla de sólido/sólido o mediante alimentación de ambos sólidos a una extrusora.

10

Alternativamente, los polímeros de PCR que contienen partículas de recalentamiento se agregan de forma ventajosa a la fase de fusión para fabricar un polímero virgen entre la zona de prepolimerización y la zona de terminación. La It.V. de la fase de fusión virgen después de la zona de prepolimerización es lo suficientemente alta en ese momento para permitir que el PCR se mezcle en fusión con la fusión virgen. Alternativamente, se puede agregar PCR al terminador. Las partículas se pueden combinar con PCR a través de cualquiera de los métodos indicados arriba, o alimentarse por separado y mezclarse en fusión en un recipiente caliente, seguido del agregado de la fusión de PCR que contiene las partículas a la fase de fusión virgen en estos puntos de adición.

Los poliésteres de esta invención también pueden contener, opcionalmente, estabilizadores de color, como determinados compuestos de cobalto. Estos compuestos de cobalto se pueden agregar como acetatos de cobalto o alcoholatos de cobalto (sales de cobalto o alcoholes superiores). Se pueden agregar como soluciones en etilenglicol. Las resinas de poliéster que contienen cantidades altas de aditivos de cobalto se pueden preparar como un lote maestro para el agregado a la extrusora. El agregado de los aditivos de cobalto como matizadores de color es un procedimiento que se utiliza para reducir adicionalmente o eliminar el color amarillo, medido como b^* , de la resina. Otros compuestos de cobalto como aluminato de cobalto, benzoato de cobalto, cloruro de cobalto y similares también se pueden utilizar como estabilizadores del color. También es posible agregar determinados inhibidores de dietilenglicol (DEG) para reducir o impedir la formación de DEG en el producto de resina final. Preferentemente, un tipo específico de inhibidor de DEG comprendería una composición que contiene acetato de sodio para reducir la formación de DEG durante la esterificación y la policondensación del diol aplicable con el ácido dicarboxílico o hidroxialquilo, o ácido carboxílico sustituido con hidroxialcoxi. También es posible agregar inhibidores de fisuras por tensión para mejorar la resistencia a las fisuras por tensión de las botellas, o las láminas, producidas a partir de esta resina.

Los usos específicos para los polímeros de poliéster de la invención incluyen preformas para fabricar botellas, bandejas preformadas, tazas preformadas, y similares, que se calientan y se extraen para formar el producto final. Otro uso se refiere a hilados de poliéster o filamentos o fibras que son forzadas a través de múltiples hileras que tienen un collar de enfriamiento por infrarrojo alrededor. Además, la presente invención se puede aplicar a recubrimientos en polvo de alta transparencia, transparentes y de opacidad baja donde se desea una película transparente o similar. Debido al efecto mejorado de bloqueo de UV de las composiciones de la invención, un uso adicional es en botellas moldeadas por inyección, como las destinadas al envasado de zumos. Del mismo modo, cuando se utilizan como agentes de azulado, como partículas de nitrato de titanio, los envases presentan una mejora del color, independientemente de si un mejor recalentamiento es un efecto necesario para la aplicación de envasado.

El impacto de un aditivo de recalentamiento en el color del polímero se puede juzgar utilizando una escala de color de triestímulo, como la escala CIE $L^*a^*b^*$. El valor L^* oscila entre 0 y 100 y mide de la oscuridad a la luz. El valor a^* es la coordenada del color del oponente rojo-verde, donde los valores a^* positivos son rojos y los valores a^* negativos son verdes. El valor b^* es la coordenada del color del oponente amarillo-azul, donde los valores b^* positivos son amarillos y los valores b^* negativos son azules.

La teoría y la práctica de la medición del color se tratan más detalladamente en Principles of Color Technology, págs. 25-66 por Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, Nueva York (1981).

Los valores L^* para las composiciones de poliéster medidos en las preformas de botellas de veinte onzas que se mencionan en la presente deben ser en general mayores que 45, o al menos 60, o al menos 65, o al menos 70, o al menos 75, o al menos 78, o al menos 80, o al menos 85. La especificación de un brillo L^* particular no implica que se utilice realmente una preforma con un grosor transversal de pared lateral particular, sino solo que en el caso de que L^* se mida, la composición de poliéster que se utiliza realmente, a los efectos de evaluar y analizar el L^* de la composición, se moldee por inyección para fabricar una preforma que tenga un grosor de 0,154 pulgadas.

El color de una composición de poliéster deseable se indica generalmente por un valor de coordenada a^*

- preferentemente comprendido entre aproximadamente menos de 4,4 y más de 1,6, o de menos de 2,0 a aproximadamente más de 0,5, o de aproximadamente menos de 2,0 a aproximadamente más de 0,1. Con respecto al valor de coordenada b^* , generalmente se desea producir una preforma de botella que tenga un valor de coordenada b^* que varía de -8,6 a +10,2, o de -3,0, o de -1,5, a un valor positivo de menos de 5,0, o menor que 4,0, o menos que 3,8, o 3,0 o menos, o 2,6 o menos. Estos valores de color son como se indica en el políéster de cualquier forma, ya sean aglomerados amorfos molidos hasta obtener un polvo que pasa por 300 mesh, o en una preforma o una pared lateral de botella. En una realización preferida, estos valores de color se miden en preformas de botellas de veinte onzas con un grosor nominal transversal de pared lateral de 0,154 pulgadas.
- 10 Las medidas de los valores de color L^* , a^* y b^* se realizan de acuerdo con el siguiente procedimiento. El instrumento usado para medir el color b^* debería tener las capacidades de un HunterLab UltraScan XE, modelo U3350, usando la escala CIE Lab (L^* , a^* , b^*), iluminante D65 (ASTM), observador a 10° e integración de la geometría esférica. Las placas, las películas, las preformas y las botellas transparentes se evalúan en el modo de transmisión de acuerdo con ASTM D1746 «Método de prueba estándar para determinar la transparencia de la lámina plástica». El instrumento
- 15 para medir el color se configura de acuerdo con la norma ASTM E1164 «Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation».

- Más específicamente, se pueden utilizar los siguientes métodos de prueba, dependiendo de si la muestra es una preforma, o una botella. Las mediciones de color se deben realizar utilizando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emplea geometría óptica esférica difusa/ 8° (iluminación/ángulo de visualización) o equipos equivalentes con estas mismas capacidades básicas. La escala de color empleada es la escala CIE $L^*a^*b^*$ con iluminación D65 y un observador de 10° especificado.
- 20

- Las preformas que tienen un diámetro exterior medio de 0,846 pulgadas y un grosor de pared de 0,154 pulgadas se miden en modo de transmisión regular utilizando ASTM D1746, «Método de prueba estándar para determinar la transparencia de la lámina plástica». Las preformas se mantienen en su lugar en el instrumento utilizando un soporte de preformas, disponible de HunterLab, y se promedian las mediciones por triplicado, mediante lo cual la muestra se gira 90° alrededor de su eje central entre cada medición.
- 25

- 30 En algunas realizaciones, las composiciones de políéster que contienen partículas de nitruro de titanio, y las preformas hechas de estas composiciones, pueden tener un color b^* de menos de 10,2, o menos de 3,5, o menos de 3, y en cualquier caso mayor que menos 2, o mayor que menos 9. Las preformas que contienen partículas de nitruro de titanio a menudo muestran una tinta azul (un valor b^* inferior que las muestras de control).
- 35

- Se pueden producir una serie de otros artículos a partir de las composiciones de políéster de la invención, incluidos aquellos en los cuales el recalentamiento no es necesario ni deseable. Los artículos incluyen láminas, películas, botellas, bandejas, otros envases, varillas, tubos, tapas, fibras y artículos moldeados por inyección. Cualquier tipo de botella se puede producir a partir de las composiciones de políéster de la invención. Por lo tanto, en una realización, se proporciona una botella de bebida hecha de PET adecuado para contener agua. En otra realización, se proporciona una botella de bebida termofijada adecuada para contener bebidas que se llenan en caliente en la botella. En otra realización, la botella es adecuada para contener refrescos carbonatados. Además, en otra realización, la botella es adecuada para contener bebidas alcohólicas.
- 40

- 45 En otra realización de la invención, por lo tanto, se proporciona una botella de bebida de políéster hecha de una preforma, donde la preforma tiene una RIT de 5°C o más, y un valor L^* de 70 o más.

- Esta invención se puede ilustrar además con los ejemplos adicionales de sus realizaciones, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no representan limitaciones del alcance de la invención
- 50

Ejemplo de referencia 1: Sistema de catalizador Li/Al

- Se preparó una solución de catalizador que contiene 0,27 % en peso de Li combinando 3,97 g de acetato de litio dihidrato (obtenido de Aldrich Chemical Co.) y 96,03 g de agua destilada. Se preparó otra solución de catalizador que contenía 0,32 % en peso de Al combinando 1,71 g de acetato de aluminio que contenía estabilizador de ácido bórico ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$) (obtenido de Aldrich Chemical Co.) y 98,29 g de agua destilada.
- 55

- Se preparó oligómero PET cargando ácido tereftálico purificado (PTA), ácido isoftálico purificado (PIA) y etilenglicol (EG) en un autoclave de 2-L. Las cantidades cargadas fueron las siguientes: 651,0 g PTA, 13,0 g PIA y 396,0 g EG.
- 60 Se hicieron reaccionar los materiales brutos a 245°C y 275.800 Pa (40 psig) durante 200 minutos. Al final de la

reacción, se descargó el oligómero del reactor y se dejó solidificar a temperatura ambiente y después se pulverizó hasta obtener un polvo grueso.

En una segunda etapa, se preparó un polímero a partir del oligómero de la siguiente manera. Se cargaron el oligómero (111 g), la solución catalizadora de Li (1,0 g) y la solución catalizadora de Al (1,0 g) a un matraz de polimerización de 500-mL que estaba equipado con un cabezal de polímero, un agitador superior, una entrada de nitrógeno, una trampa de condensación de hielo seco, una fuente de vacío y un baño de metal fundido como fuente de calor. Las cantidades objetivo de catalizador y aditivos basadas en el peso final del polímero fueron de 27 ppm de Li y 33 ppm de Al. La reacción de polimerización se llevó a cabo en dos etapas utilizando las siguientes condiciones:

Etapa 1: 285 °C, 3.333 Pa (25 torr), 20 min
Etapa 2: 285 °C, 67 Pa (0,5 torr), 70 min

Al final de la Etapa 2, se aumentó la presión a 93.300 Pa (700 torr) y se agregó una carga de 0,144 g de un éster oligomérico de ácido fosfórico que tiene un sitio de ácido libre como desactivador/estabilizador de catalizador al polímero fundido. Se redujo la presión a 2 torr y se incorporó el desactivador/estabilizador mediante agitación durante 10 minutos. El nivel de fósforo objetivo basado en el peso de polímero final fue de 120 ppm. Al final de la reacción, se recuperó el polímero y se molió a través de un filtro de 3 mm utilizando un Wiley Mill.

La concentración de Li, Al y P en el polímero se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Se determinó la viscosidad intrínseca (lt.v.) del polímero de acuerdo con el procedimiento ASTM D 5225-98. Se midió la opacidad de la solución utilizando un Hach Ratio Turbidimeter de acuerdo con el procedimiento de prueba analítica BKCA-A-AS-G-TBA-0001-02.

Se prepararon tres discos transparentes y moldeados a partir de las muestras utilizando un Daka MicroCompounder/Microlnjector. Los discos moldeados tenían un grosor de 67-mil y un diámetro de 2,9 cm. Las condiciones aproximadas de moldeo de chips fueron las siguientes: 278 °C de temperatura del husillo, 283 °C de temperatura del barril, 14 °C de temperatura del molde, 827.000 Pa (120 psig) de presión de inyección y 0,66 l/min (1,4 scfh) de flujo de nitrógeno a la garganta de alimentación.

La medición del color (L^* , a^* , b^* y opacidad) en los discos se realizó utilizando un HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), que emplea geometría óptica esférica difusa/8° (iluminación/ángulo de visualización). La escala de color empleada fue la escala CIE LAB con iluminación D65 y un observador de 10° especificado. Se apilaron tres chips para obtener una muestra de un grosor de aproximadamente 0,51 cm (200 mil).

Los tres chips se apilaron y se colocaron en el portamuestras dentro del instrumento de tal manera que el área de mayor superficie se colocó perpendicular a la fuente de luz. Las mediciones de color se realizaron en el modo de transmisión total (TTRAN), donde se mide la luz transmitida directamente a través de la muestra y la luz que está difusamente dispersa. El color en la transmisión en cualquier grosor se puede recalcular de acuerdo con lo siguiente:

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

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

donde

T_h = transmitancia en el grosor deseado
 T_o = transmitancia sin absorción
 β = coeficiente de absorción
 T_d = transmitancia medida para la muestra
 h = grosor objetivo
 d = grosor de la muestra

La opacidad se define como la dispersión de luz dentro o en la superficie de una muestra casi transparente, que es responsable del aspecto opaco que se observa en la transmisión. Una medición de la opacidad de la transmisión es una proporción entre la luz difusa y la luz total transmitida por una muestra, y se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Opacidad} = \left(\frac{Y_{\text{transmisión difusa}}}{Y_{\text{transmisión total}}} \right) \times 100$$

(Obsérvese que las mediciones de opacidad en el HunterLab UltraScan XE no se ajustan al procedimiento ASTM D1003 debido a diferencias en la geometría del instrumento).

- 5 La tasa de recalentamiento de cada uno de los discos moldeados se determinó de la siguiente manera. El disco se colocó sobre un soporte que solo estaba en contacto con la muestra a lo largo de los bordes. A continuación, un accionador movió automáticamente el disco debajo de un pirómetro y midió la temperatura inicial (T_i). Después, se movió el disco a una distancia fija debajo de una carcasa de lámpara equipada con una bombilla (bombilla de proyección GE DYH, 250 W, 120 V) funcionando a 60 V. Se expuso la muestra a una luz radiante durante 20 segundos. La temperatura de color de la lámpara era de aproximadamente 2.200 °C. Después de calentarse, el disco se devolvió automáticamente al pirómetro donde la temperatura de la superficie (T_f) del área central del lado que mira hacia la lámpara (parte frontal) se grabó dos segundos después de apagar la lámpara. Se utilizó un ciclo de enfriamiento de 90 segundos entre pruebas consecutivas, durante el cual un ventilador enfriaba la carcasa de la lámpara antes de cargar la siguiente muestra. Se calcula la RIT restando la T_f del control sin aditivo de recalentamiento de la T_f de la muestra que contenía el aditivo de recalentamiento.

Ejemplo 2: Sistema de catalizador Li/Al y nitruro de titanio (TiN)

- 20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se agregó nitruro de titanio (TiN) al polímero. El nanopolvo de TiN se obtuvo de Nanostructured & Amorphous Materials (número de catálogo 5350KE). El tamaño de partícula nominal era de 25 nm, y el tamaño de partícula d50 medido era de 15 nm, determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se preparó una dispersión que contenía 0,25 % en peso de TiN combinando 0,315 g de TiN junto con 124,685 g EG. Se agregó una parte de la dispersión de TiN (0,27 g) al oligómero junto con las soluciones catalizadoras de Li y Al. El nivel de TiN objetivo basándose en el peso de polímero final fue 6,8 ppm de TiN. La concentración de Ti en el polímero se determinó por fluorescencia de rayos x (XRF). Se determinó la RIT como se describe arriba.

Conclusiones basadas en los ejemplos

- 30 Los resultados de los ejemplos se presentan en la tabla. El ejemplo 1 muestra los resultados para un poliéster hecho con un sistema catalizador de Li/Al y el agregado pospolicondensación de un estabilizador de fósforo. El polímero es brillante (es decir, L^* alto) y transparente (es decir, opacidad baja) y tiene una $lt.V.$ alta y un b^* alto (6,13).
- 35 El ejemplo 2 muestra la mejora en la tasa de recalentamiento y el color atribuido al agregado de partículas de nitruro de titanio. La RIT es 4,2 °C y b^* disminuye a 2,61 (es decir, un cambio hacia un color más azulado). Además, la adición de las partículas de nitruro de titanio no aumentó significativamente la opacidad del polímero, como se observa en los resultados de la opacidad de la solución y la opacidad del disco. Una ventaja de la tonalidad azulada que confieren las partículas de nitruro de titanio es que la cantidad de matizador azul que se agrega durante el procedimiento de fabricación para enmascarar el color amarillo del polímero podría disminuir.

Tabla

Ej.	TiN (ppm)	Cat.	lt. V. (dL/g)	Análisis de metales (ppm)					Opacidad de solución (ntu)	Color desc.				RIT (°C)
				Li	Al	P	Ti	Sb		L^*	a^*	b^*	Opacidad	
1	Ninguno	Li/Al	0,856	26	30	129	0	0	2,3	87,99	- 1,45	6,13	3,37	0
2	6,8	Li/Al	0,861	27	39	130	5	0	7,2	79,18	- 1,43	2,61	3,73	4,2

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliéster que comprende polímeros de poliéster y:
- 5 a) átomos de aluminio; y
b) átomos alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o residuos de compuestos alcalinos; y
c) partículas que comprenden átomos de titanio,
- caracterizados porque** las partículas comprenden nitruro de titanio.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, donde las partículas comprenden compuestos de metales de transición que contienen los átomos de boro, carbono y nitrógeno; metales elementales de transición y aleaciones de metales de transición, donde los átomos de metales de transición comprenden circonio, vanadio, niobio, hafnio, tántalo, cromo, tungsteno, molibdeno, hierro o níquel, o combinaciones de estos.
- 15 3. La composición de la reivindicación 2, donde el tamaño de partícula mediano, determinado por TEM, oscila entre 1 nm y 500 nm y donde las partículas están presentes en una cantidad entre 1 ppm y 50 ppm, con respecto al peso total de la composición de poliéster.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster se obtiene mediante la reacción de un componente ácido que comprende al menos 85 % molar de ácido tereftálico, ácido naftalénico o ésteres de dialquilo C₁ - C₄ de estos, con un componente diol que comprende al menos 90 % molar de etilenglicol, basándose en un porcentaje molar para todos los componentes ácidos que es de 100 % molar en total, y el porcentaje molar para todos los componentes de diol es de 100 % molar en total.
- 25 5. La composición de la reivindicación 4, donde el componente ácido se modifica con ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o combinaciones de estos, en una cantidad de más de cero a menos de 15 % molar o menos.
- 30 6. La composición de la reivindicación 4, donde el componente de diol se modifica con dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o combinaciones de estos en una cantidad de no más de 10 % molar.
7. La composición de la reivindicación 1, donde las partículas no provocan un aumento en la viscosidad intrínseca lt.V., determinada como se describe en la descripción, del polímero de poliéster durante su fabricación de más de 0,10 dL/g.
- 35 8. La composición de la reivindicación 1, donde las partículas comprenden uno o más de los siguientes compuestos de metales con una o más de las siguiente fórmulas empíricas: nitruro de titanio como TiN o Ti₂N; boruro de titanio como TiB, TiB₂, Ti₂B o Ti₂B₅; carburo de titanio como TiC; nitruro de vanadio como VN o V₂N; boruro de vanadio como VB, VB₂, V₂B₃ o V₃B₂; carburo de vanadio como VC o V₂C; nitruro de circonio como ZrN o Zr₃N₄; boruro de circonio como ZrB, ZrB₂ o ZrB₁₂; carburo de circonio como ZrC, nitruro de niobio como NbN, Nb₂N, Nb₄N₃, Nb₃N₆ o Nb₄N₅; boruro de niobio como NbB o NbB₂; carburo de niobio como NbC o Nb₂C; nitruro de hafnio como HfN, Hf₃N₂ o Hf₄N₃; boruro de hafnio como HfB o HfB₂; carburo de hafnio como HfC; nitruro de tántalo como TaN, Ta₂N, Ta₃N₅, Ta₅N₆ o Ta₄N₅; boruro de tántalo como TaB, Ta₃B₄ o Ta₃B₂; carburo de tántalo como TaC o Ta₂C; nitruro de molibdeno MoN o Mo₂N; boruro de molibdeno como MoB, Mo₂B, MoB₂ o Mo₂B₅; carburo de molibdeno como MoC o Mo₂C; nitruro de tungsteno como WN o W₂N; boruro de tungsteno como WB, WB₂, W₂B o W₂B₅; carburo de tungsteno como WC o W₂C; nitruro de cromo como CrN o Cr₂N; boruro de cromo como CrB, CrB₂, Cr₅B₃, Cr₂B, Cr₃B₄ o CrB₄; carburo de cromo como Cr₃C₂ o Cr₇C₃; nitruro de hierro como Fe₄N o Fe₂N; boruro de hierro como FeB o Fe₂B; carburo de hierro como Fe₃C; nitruro de níquel como NiN, Ni₄N, Ni₃N o Ni₃N₂; boruro de níquel como NiB, Ni₂B, Ni₃B o Ni₄B₃; o carburo de níquel como Ni₃C; o combinaciones de estos.
- 40 45 50 9. La composición de la reivindicación 1, donde la cantidad de átomos de aluminio, determinada por ICP-OES, oscila entre 10 ppm y 100 ppm y los átomos de aluminio se derivan de los compuestos orgánicos de aluminio.
10. La composición de la reivindicación 1, donde los metales alcalinos y alcalinotérreos comprenden átomos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio o bario, o combinaciones de estos.
- 55 11. La composición de la reivindicación 10, donde la cantidad de metales alcalinotérreos o metales alcalinos en el polímero de poliéster oscila entre al menos 4 ppm y 250 ppm, basándose en el peso del polímero.
- 60 12. La composición de la reivindicación 1, que además comprende átomos de fósforo, donde la proporción molar de

fósforo al total acumulado de metal alcalinotérreo o metal alcalino, medida como la cantidad de átomos de metal, es de entre al menos 0,5:1 y 3:1.

5 13.La composición de la reivindicación 1, donde la It.V., determinada como se describe en la descripción, del polímero de poliéster obtenido de una reacción de polimerización de fase de fusión es de al menos 0,72 dL/g.

14.La composición de la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster se cristaliza parcialmente a un grado de al menos 30 por ciento y tiene un L*, determinado como se describe en la descripción, de al menos 70.

10 15.La composición de la reivindicación 1, que comprende entre 10 y 50 ppm, determinado por ICP-OES, átomos de Li derivados de un compuesto de litio, entre 10 y 50 ppm, determinado por ICP-OES, aluminio derivado de un compuesto de aluminio; partículas que comprenden carburo de titanio, boruro de titanio, o combinaciones de estos, donde las partículas tienen un tamaño de partícula mediano, determinado por TEM, que oscila entre 15 y 60 nm y están presentes en una cantidad de entre 2 y 30 ppm, cada uno basándose en el peso del polímero de poliéster.

15 16.Una preforma de botella que se puede obtener de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

20 17.La preforma de botella de la reivindicación 16, donde la preforma de botella tiene una temperatura de mejora del recalentamiento (RIT) de al menos 5 °C, un valor L* de 70 o más, y un valor b* de entre -8 y +5, donde cada parámetro se determina como se describe en la descripción.

18.La preforma de botella de acuerdo con la reivindicación 16, con un b* de menos de 3,0, determinado como se describe en la descripción.

25 19.Un procedimiento para la fabricación de una composición de polímero de poliéster que comprende la policondensación de una fusión de polímero de poliéster en presencia de átomos de aluminio y al menos uno de átomos de metales alcalinotérreos o átomos de metales alcalinos o compuestos alcalinos, y antes, durante o después de la policondensación el agregado de partículas al polímero de poliéster o sus precursores de reacción, donde dichas partículas comprenden nitruro de titanio.

30 20.El procedimiento de la reivindicación 19, donde el polímero de poliéster contiene unidades de repetición de tereftalato de alquileo o naftalato de alquileo.

35 21.El procedimiento de la reivindicación 19, donde la fusión de polímero de poliéster se policondensa en presencia de átomos de aluminio y átomos de litio y donde las partículas comprenden átomos de titanio.

22.El procedimiento de la reivindicación 19, donde la It.V. del polímero de poliéster obtenido de una reacción de polimerización de fase de fusión es de al menos 0,72 dL/g, determinada como se describe en la descripción.

40 23.El procedimiento de la reivindicación 19, donde las partículas se agregan a una fusión de poliéster en el procedimiento de la fase de fusión después de que la It.V. de la fusión de poliéster haya alcanzado 0,1 dL/g, determinada como se describe en la descripción.

45 24.El procedimiento de la reivindicación 19, donde las partículas se agregan al procedimiento de la fase de fusión en un momento cercano a la salida del reactor de policondensación final y en cualquier punto a partir de entonces hasta un troquel para la solidificación de la fusión de poliéster, o en cualquier momento después de la solidificación del polímero de poliéster hecho en el procedimiento de la fase de fusión.

50 25.El procedimiento de la reivindicación 19, donde el polímero de poliéster se produce sin el agregado de catalizadores que contienen titanio o que contienen antimonio.

26.El procedimiento de la reivindicación 19, donde el polímero de poliéster se esterifica en presencia de átomos de litio y donde los átomos de litio se agregan a un diol alimentado a un reactor de esterificación.

55 27.El procedimiento de la reivindicación 19, donde el polímero de poliéster se produce sin el agregado de cualquier catalizador que contiene metales al procedimiento de la fase de fusión diferente de los catalizadores que contienen aluminio y los catalizadores alcalinotérreos o alcalinos.

60 28.El procedimiento de la reivindicación 19, que además comprende átomos de fósforo, donde los átomos de fósforo se agregan a la fusión de poliéster cuando se cumplen una o más de las siguientes condiciones:

- a) la fusión del poliéster alcanza una It.V. de al menos 0,50 dL/g, determinada como se describe en la descripción, o
 - b) liberación de vacío durante la policondensación si se aplica vacío, o
 - c) en una localización próxima o en el extremo de un reactor final o entre el reactor final y antes del corte, o
- 5 d) después de al menos 75 % del tiempo de policondensación, o
- e) la It.V. de la fusión de poliéster se encuentra dentro de 0,03 dL/g de la It.V. final que sale del procedimiento de la fase de fusión, o
 - f) en un momento dentro de 10 minutos o menos de la solidificación de la fusión de poliéster.
- 10 29.El procedimiento de la reivindicación 19, donde el polímero de poliéster se produce en un procedimiento de fabricación continuo donde la producción del procedimiento de fase de fusión es de al menos 50 toneladas/día.