



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 083**

51 Int. Cl.:
C07C 69/78 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)
C07C 63/307 (2006.01)
C07C 63/24 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99948598 .0**
86 Fecha de presentación : **23.09.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1115692**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2001**

54 Título: **Producción de polímeros mejorados mediante la utilización de núcleos estrella.**

30 Prioridad: **23.09.1998 AU PP6107/98**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Petrecycle Pty. Ltd.**
Level 2, 90 William Street
Melbourne, Victoria 3000, AU

72 Inventor/es: **West, Simon, Michael**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 272 083 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

Producción de polímeros mejorados mediante la utilización de núcleos estrella.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento destinado a la producción de poliéster de elevado peso molecular. La presente invención se refiere también a núcleos estrella que se pueden utilizar en la producción de los polímeros anteriores. Más particularmente, los núcleos estrella son núcleos de polímero bifuncionales ("I"), trifuncionales ("Y") y tetrafuncionales ("H").

Antecedentes de la invención

Se apreciará que mientras que la siguiente descripción específica se refiere a polímeros de poliéster y aplicaciones de los mismos al moldeo por soplado-estirado, la presente invención no queda limitada a lo mismo.

En la práctica actual se producen un polímero de elevado peso molecular como un fundido de viscosidad específica de aproximadamente 0,6 dl/g, que a continuación se extruye y congela para producir partículas que se polimerizan todavía más mediante polimerización en estado sólido para generar una viscosidad específica de 0,8 dl/g destinados al moldeo mediante soplado-estirado y de 1,0 dl/g para fibras de elevada tenacidad destinadas a cordón para neumáticos. Las partículas se funden y se les da forma. Se reconoce que la generación de un peso molecular promedio adecuado en el fundido inicial, seguida de la utilización inmediata del polímero fundido evitaría las costosas etapas intermedias que actualmente se utilizan con más procesamiento y que tiene el potencial de ahorrar tiempo, energía y un coste considerable.

De modo semejante, se ha considerado muy ventajoso el poder convertir polímeros de peso molecular medio ponderado bajo en polímeros de elevado peso molecular medio ponderado, por ejemplo, en la producción de fibra.

Para que un polímero de tereftalato de polietileno ("PET") se pueda moldear por soplado estirado debe tener un peso molecular medio ponderado relativamente elevado y una suficiente viscosidad intrínseca. En la Tabla I se muestra la relación entre la viscosidad intrínseca y el Mw. Una de las principales dificultades en la producción de un polímero de polímero PET ha sido la producción de un polímero de peso molecular medio ponderado adecuado. El peso molecular medio ponderado (MW) de una cadena polimérica se puede calcular como sigue:

$$35 \quad \text{avMW} = \frac{\sum Mi^2}{\sum mi}$$

en la que Mi es el peso molecular individual de las moléculas de polímero.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 272 083 T3

TABLA 1

Pesos moleculares medios contra viscosidad intrínseca dl/g

5	IV = 0,6	MW = 33600
	IV = 0,61	MW = 34400
	IV = 0,62	MW = 35300
	IV = 0,63	MW = 36200
10	IV = 0,64	MW = 37000
	IV = 0,65	MW = 37900
	IV = 0,66	MW = 38800
	IV = 0,67	MW = 39700
15	IV = 0,68	MW = 40600
	IV = 0,69	MW = 41500
	IV = 0,7	MW = 42400
	IV = 0,71	MW = 43400
	IV = 0,72	MW = 44300
20	IV = 0,73	MW = 45200
	IV = 0,74	MW = 46200
	IV = 0,75	MW = 47100
	IV = 0,76	MW = 48100
	IV = 0,77	MW = 49100
25	IV = 0,78	MW = 50000
	IV = 0,79	MW = 51000
	IV = 0,8	MW = 52000
	IV = 0,81	MW = 53000
	IV = 0,82	MW = 54000
30	IV = 0,83	MW = 55000
	IV = 0,84	MW = 56000
	IV = 0,85	MW = 57000
	IV = 0,86	MW = 58000
	IV = 0,87	MW = 59100
35	IV = 0,88	MW = 60100
	IV = 0,89	MW = 61100
	IV = 0,9	MW = 62200
	IV = 0,91	MW = 63200
	IV = 0,92	MW = 64300
40	IV = 0,93	MW = 65400
	IV = 0,94	MW = 66400
	IV = 0,95	MW = 67500
	IV = 0,96	MW = 68600
	IV = 0,97	MW = 69700
45	IV = 0,98	MW = 70800
	IV = 0,99	MW = 71900
	IV = 1,00	MW = 73000

50 Desde una perspectiva teórica, para que un polímero PET se pueda moldear por soplado estirado deberá tener una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,7 y 0,8 dl/g. La viscosidad se puede determinar si el peso molecular medio ponderado de la cadena de polímero es conocido ya que el logaritmo de la viscosidad del fundido está relacionado con la raíz cuadrada del peso molecular medio ponderado de la cadena de polímero. La ecuación para la viscosidad del fundido es:

55

$$\text{Log}(n) = \text{constante} \times \sqrt{(\text{avMW})}$$

60 en la que n es la viscosidad y Mw es el peso molecular medio ponderado. Por consiguiente, las características de flujo técnicamente importantes necesarias durante el moldeo por soplado estirado (tal como el moldeo por inyección) dependen del peso molecular medio ponderado.

65 Incluso cuando se logra un Mw suficiente, otro problema sustancial de los polímeros ha sido la tendencia a gelatinizarse durante la polimerización. Durante la polimerización descontrolada las reacciones de entrelazamiento estocástico y las reacciones de ramificación que tienen lugar generan productos gelatinizados debido a las estructuras muy ramificadas. Tales estructuras poliméricas son inadecuadas para el moldeo por soplado estirado o para la generación de fibras. Se ha reconocido que los polímeros adecuados para el moldeo por soplado estirado deben sufrir poco cambio en la viscosidad cuando cambia la cizalla y esta propiedad se encuentra en los polímeros lineales. Por el contrario,

ES 2 272 083 T3

los polímeros que contienen polímeros con muchas ramificaciones separadas al azar son gelatinosos y no poseen tal propiedad.

5 En consecuencia, se realizaron investigaciones con el fin de desarrollar un procedimiento destinado a la preparación de polímeros que disponen de grados de ramificación controlados y tiene un núcleo central al que se unen cadenas lineales y polímeros con centros multifuncionales o núcleos a los que preferentemente se unen polímeros lineales.

10 Se conoce de la técnica anterior que los polímeros lineales se pueden modificar a los denominados polímeros estrella mediante la utilización de pequeñas proporciones de aditivos polifuncionales que forman el “núcleo” del polímero estrella que al permitir la unión de polímeros lineales incrementan el peso molecular medio ponderado del polímero resultante. Existe un cuerpo considerable de conocimientos sobre tales polímeros estrella que permite anticipar las propiedades de una preparación determinada de polímero [por ejemplo J.R. Schaefgen & P.J. Flory; *J.Am.Chem.Soc.*, 70:2709 (1948) “Schaefgen”]. Los procedimientos de la técnica anterior utilizan sustancias térmicamente inestables, 15 caras y que producen productos secundarios amarillos y además tales procedimientos generan productos que gelatinizan por ramificación.

Schaefgen da a conocer una investigación muy inicial sobre la utilización de polímeros estrella. Dicha investigación exploró la utilización de poliaminas y ácidos polibásicos (tales como el ácido poliacrílico) sin embargo, no se produjeron productos de utilidad comercial. Schaefgen, aunque describe las bases teóricas de los polímeros estrella y anticipa correctamente los problemas, no proporciona soluciones prácticas. Además, Schaefgen no se dirige directamente a la formación de polímeros PET que tienen problemas especiales debido a que son polímeros de ésteres, es difícil desarrollar compuestos polifuncionales.

25 La utilización de núcleos polifuncionales se discute también en las patentes US nº 3.692.744; 3.714.125 y 3.673.139.

30 En la patente US nº 3.673.139, se reconoce el incremento en la viscosidad y la elasticidad gomosa de los poliésteres debida al incremento del grado de entrelazamiento o ramificación y se buscó una solución mediante la condensación durante el procesamiento del polímero, teniendo, entre el 0,001 y el 1 mol% de un compuesto no menos de tres grupos funcionales generadores de poliéster, de modo que se formen poliésteres ligeramente ramificados o poliésteres entrelazados de una viscosidad intrínseca de por lo menos 0,8 dl/g o preferentemente 0,9 dl/g y una sustancia que promociona la cristalización. El procedimiento dado a conocer es una reacción del éster del ácido tereftálico, etilenglicol y el grupo generador de poliéster. Los productos de tal procedimiento no son satisfactorios ya que debido a la lenta velocidad de 35 adición descrita no reúnen las características de color y viscosidad lineal necesarias.

La patente US nº 3.692.744 da a conocer la inclusión en una mezcla de poli-esterificación, además de un componente de ácido tereftálico y un componente de diol, de entre 0,05 y 3 moles por ciento del componente ácido de un compuesto que contiene por lo menos 3, preferentemente entre 3 y 4, grupos generadores de éster (por 40 ejemplo, un ácido tri- o tetra-carboxílico, un triol o un tetrol o un ácido hidroxicarboxílico que contiene en total 3 o más grupos generadores de éster). Otra vez, los procedimientos dados a conocer en la materia proporcionan la adición de compuestos polifuncionales como materias primas. Esta patente da a conocer la utilización de trioles y tetraoles que no son adecuados debido a que las sustancias son inestables y a una temperatura superior a aproximadamente 290°C se deshidratan para generar un doble enlace de carbono que produce productos secundarios con 45 color.

En la patente US nº 3.714.125 se da a conocer un centro o núcleo polifuncional esencialmente en forma “+” que consiste en un ortocarbonato aromático. Tales sustancias son muy inestables en los fundidos y serían, por ejemplo, 50 inadecuadas como frascos transparentes para refrescos.

El documento EP 0672703 da a conocer la preparación de polímeros en forma de estrella ramificados mediante la reacción en el fundido de polímeros preformados con por lo menos tres compuestos funcionales; diferentes a los reivindicados en la presente memoria.

55 También se conoce que a medida que se incrementa el número de grupos de ácido carboxílico en un anillo aromático, la velocidad de descomposición para generar dióxido de carbono incrementa en proporción al número de tales sustituyentes. En consecuencia, cuando existen cuatro o más grupos de ácido carboxílico, se pierden rápidamente uno o más, generando dióxido de carbono. Tales sustancias son difíciles de preparar y la producción ha cesado debido a que las sustancias son carcinogénicas y de producción demasiado costosa.

60 Todos los aditivos polifuncionales o núcleos multifuncionales que se han utilizado en la metodología de polímeros estrella hasta la fecha sufren de considerables desventajas. Aunque la elección de aditivos polifuncionales que se ha utilizado hasta la fecha ha intentado controlar el entrelazamiento al azar o la ramificación durante la polimerización, los polímeros producidos continúan sufriendo de un nivel inaceptable de gel que no permite la comercialización de los 65 productos de utilidad en el moldeo por soplado estirado. En algunos casos, los polímeros de la técnica anterior tampoco tuvieron pesos moleculares medios suficientes y/o viscosidades intrínsecas suficientes como para ser de utilidad, en particular cuando las estrellas solo tuvieron un grupo funcional.

ES 2 272 083 T3

Además en cada uno de los procedimientos conocidos, se generan productos de polímero estrella comercialmente inaceptables como resultado de la gelatinización continuada y de los productos coloreados que hacen que tales productos sean inaceptables para ser utilizados en, por ejemplo, botellas transparentes para bebidas.

- 5 Por consiguiente, existe la necesidad de un procedimiento para producir polímeros estrella que puedan ser de utilidad comercial en la producción de botellas de PET.

Sumario de la invención

- 10 A través de la presente memoria y reivindicaciones, la palabra “núcleo” se refiere a una molécula compacta provista de más de un grupo reactivo que es relativamente estable bajo las condiciones de utilización. Ello es debido a que núcleo no reacciona con los constituyentes del fundido de polímero.

- 15 Según la presente invención y en las reivindicaciones la palabra “preformado” se refiere a que se produce la formación de polímeros lineales de cadena larga antes de la utilización de cualquier aditivo de núcleo estrella.

- Según la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de poliésteres de elevado peso molecular que comprende la etapa de hacer reaccionar uno o más polímeros lineales preformados con uno o más núcleos (tal como se definieron anteriormente) para formar poliésteres de elevado peso molecular; en el que los polímeros lineales preformados se encuentra a una temperatura comprendida entre el punto de fusión de los polímeros lineales preformados y 330°C.

- 20 La presión a la que tiene lugar la reacción no es crítica. Preferentemente, la reacción se realiza en el vacío para maximizar la eliminación de productos secundarios tales como etanodiol y ácido acético.

- 25 Preferentemente, los polímeros lineales preformados se encuentran a una temperatura de por lo menos aproximadamente 270°C. Más preferentemente, los polímeros lineales preformados se encuentran a una temperatura de aproximadamente 280°C.

- 30 Preferentemente, la reacción se produce durante un período de tiempo inferior a 10 minutos. Es necesario limitar el tiempo de reacción para maximizar las reacciones del núcleo con los polímeros de cadena lineal larga y evitar el establecimiento de un equilibrio.

- 35 Los polímeros lineales preformados se pueden preparar utilizando cualquiera de los procedimientos conocidos por los expertos en la materia.

- 40 Preferentemente, los núcleos utilizados para enlazar los polímeros se encuentran en forma de una mezcla de anhídridos ya que tales núcleos proporcionan vías particularmente rápidas para la generación de polímeros de elevado peso molecular. Más preferentemente, la mezcla de anhídridos es el anhídrido acético del ácido isoftálico.

- 45 Preferentemente, los núcleos estrella se seleccionan de entre el grupo constituido por núcleos estrella de forma general “H”, “Y” o “I” discutida más adelante.

- Según la presente invención, es posible establecer una diana para el Mw del producto final y elegir una materia prima con el Mw adecuado. La materia prima puede ser un producto comercialmente disponible. Por ejemplo, se pueden adquirir económicamente polímeros de bajo Mw y a continuación mediante la utilización del simple procedimiento de la presente invención, convertirlos en polímeros de elevado MW que pueden ser adecuados para, por ejemplo, ser moldeados por soplado estirado. Los productores de embalajes pueden, por consiguiente, obtener fácilmente polímeros de elevado Mw y extruir los polímeros con el fin de, por ejemplo, producir botellas para refrescos. La viscosidad intrínseca de la materia prima se puede predeterminar mediante los procedimientos utilizados para formarlos.

- 50 Los polímeros lineales preformados son polímeros de poliéster. En la forma de realización preferida de la presente invención, el polímero de poliéster se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por PET, tereftalato de polibutileno y naftenatos de polietileno. Más preferentemente, el polímero de poliéster es PET. Cuando el polímero es PET, se puede formar mediante, por ejemplo, haciendo reaccionar ácido tereftálico con etanodiol para formar un polímero PET de viscosidad intrínseca comprendida entre 0,7 dl/g y 0,8 dl/g.

- 55 Se ha descubierto, además, que mediante la utilización de dicho procedimiento, se pueden formar polímeros PET con un peso molecular medio ponderado predeterminado y sin cambio de color apreciable.

- 60 De tal modo, el peso molecular medio ponderado resultante se puede mejorar mediante la formación primero de los polímeros PET lineales y a continuación haciendo crecer los polímeros en los núcleos estrella. Ello permite determinar con precisión estadística la cantidad de núcleos estrella que se debe añadir. La capacidad para calcular las cantidades necesarias de núcleos estrella con base en los polímeros lineales preformados permite que este procedimiento sea comercialmente valioso.

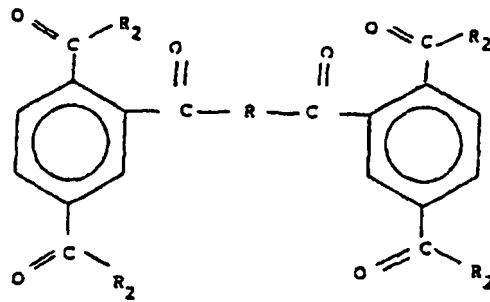
ES 2 272 083 T3

Los polímeros de éster PET producidos según la presente invención preferentemente se pueden moldear por soplado estirado. Para ello, cualquier experto en la materia comprenderá que la presente invención permite eliminar la etapa de polimerización en estado sólido de, por ejemplo, el tereftalato de polietileno básico y que es posible el moldeo directo por inyección para producir un polímero de utilidad destinado a botellas para refrescos y otras aplicaciones. La presente invención permite por consiguiente una reducción significativa del precio de producción de polímeros de utilidad.

Se entenderá que la presente invención comprende polímeros de poliéster (tales como los polímeros de éster PET) cuando se producen mediante los procedimientos de la presente invención. Se entenderá además que la presente invención comprende un procedimiento para producir productos moldeados por soplado estirado utilizando polímeros de poliéster (tales como los polímeros PET) que han sido producidos mediante el procedimiento de la presente invención y además productos moldeados por soplado estirado cuando sean producidos mediante tal procedimiento.

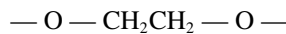
También se ha descubierto que mediante la utilización de núcleos de formas generales "I", "H" y/o "Y", se pueden producir polímeros de peso molecular medio ponderado comprendido en un intervalo definido lo que permite que tales polímeros tenga una mayor utilidad comercial, p. ej., en el moldeo por soplado estirado o en la producción de fibra.

Según una segunda forma de realización de la presente invención, se proporcionan núcleos estrella destinados a la preparación de polímeros de elevado peso molecular seleccionados de entre el grupo constituido por los compuestos de forma general "H":

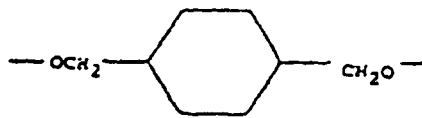


en la que R_2 es $-OH$, $-O-CO-CH_3$, $-OCH_2CH_2OH$

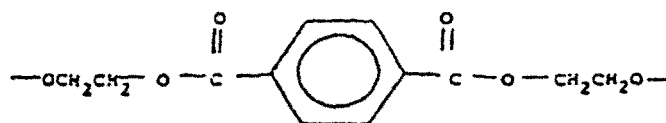
en la que R es



o



o

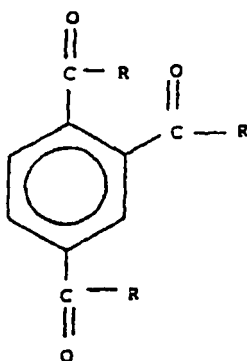


Compuestos de forma general "Y":

5

10

15



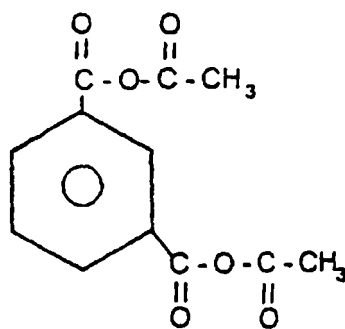
en la que R es $-\text{OCOCH}_3$ o $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

20

y compuestos de forma general "I":

25

30



35

o mezclas de los mismos.

40

Los núcleos estrella se pueden encontrar en forma de ácido carboxílico libre o en una forma activa, es decir, un anhídrido mixto o un éster (p.ej. con etanodiol). La forma de anhídrido mixto de la presente invención es la preferida debido a que se ha demostrado que es el núcleo estrella más eficaz con resultados superiores, que se obtiene muy rápidamente. En particular, permiten la producción de una multiplicidad de diferentes distribuciones de pesos moleculares, de un elevado Mw medio, rápidamente y sin problemas de color significativos. El anhídrido mixto no depende de la transesterificación, que es intrínsecamente lenta, sino, que en su lugar, depende de la rápida reacción de los anhídridos mixtos con los grupos hidroxilo terminales. Por consiguiente, los ejemplos de núcleos "Y" trifuncionales comprenden anhídrido acético trimelítico o trimelitato de tris-hidroxietilo.

45

50

Cuando se utiliza un núcleo "I", la adición del núcleo produce enlaces sencillos de las cadenas de polímero. Se descubrió que el ácido isoftálico formaría derivados de utilidad pero que no los generaría el ácido tereftálico. Los núcleos "I" producen un enlazamiento rápido del grupo hidroxiterminal para producir polímeros lineales con una "doble" debida a la sustitución de ácido isoftálico por ácido tereftálico.

55

60

Preferentemente, se proporcionan núcleos estrella de forma "I", "H" e "Y" de las fórmulas generales anteriormente descritas para la utilización en procedimientos destinados a la formación de polímeros de poliéster (tales como los polímeros "PET" de tereftalato de polietileno) de formas generales "I", "H" o "Y" respectivamente. Se ha descubierto que la viscosidad óptima para los polímeros se puede encontrar mediante la adición de núcleos "H" durante la última etapa de la policondensación, debido a que se convierte la cantidad mínima de travesaño en simple polímero triestrella mediante la transesterificación del travesaño. Se cree que la reacción de transesterificación en la producción de polímero significa que los enlaces que unen los enlaces de éster del núcleo H posiblemente también son atacados resultando en la conversión en la forma de núcleo Y. Desde luego, puede ser un procedimiento preferido, si se desea que predomine un polímero estrella Y. Obviamente, debido a que este es un proceso estadístico, el retraso de la adición reduce la proporción de conversión a la forma Y, si la forma H es la preferible.

65

Los núcleos estrella de forma "I", "H" e "Y" tienen la estructura y los grupos reactivos que les permiten su utilización en la producción de polímeros de poliéster (en particular, polímeros PET) de características mejoradas. Es decir, los polímeros de poliéster producidos son de un peso molecular medio ponderado que permite su moldeo por soplado estirado y se pueden producir sin generar productos secundarios coloreados.

En particular, según el procedimiento de la presente invención, las propiedades lineales y facilidad de producción de los polímeros PET "I", "H" e "Y" se puede incrementar notablemente mediante el retraso de la adición del núcleo hasta que se ha producido suficiente polimerización para que a continuación los núcleos reaccionen con los polímeros lineales y produzcan las propiedades de polímero necesarias. La adición retardada no es esencial y desde luego se pueden obtener polímeros mejorados mediante, por ejemplo, la adición temprana de núcleos. Por ejemplo, se pueden lograr elevadas velocidades de reacción utilizando las formas de anhídrido mixto de la presente invención. Tal reacción se promociona mediante la utilización de, por ejemplo, los núcleos de anhídrido mixto para dirigirse a los grupos de hidroxilo terminales sin que la reacción secundaria indeseable de liberación de etanodiol ataque y rompa las largas cadenas lineales existentes.

10 *Descripción del procedimiento de producción de núcleos estrella*

El procedimiento utilizado con el fin de producir los núcleos estrella de la presente invención se describirá a continuación con mayor detalle seguido de ejemplos de su producción.

15 Los núcleos estrella de la presente invención se pueden producir de múltiples maneras.

A partir de las estructuras anteriores, se apreciará que los núcleos estrella "Y" se pueden construir mediante la utilización de un elemento trifuncional y el elemento de núcleo estrella "H" se puede construir utilizando dos elementos trifuncionales y un travesaño corto.

20 El procedimiento más sencillo consiste en transesterificar extensamente éster de tereftalato de polietileno una proporción elevada de a bis (hidroxietil) tereftalato utilizando un exceso de etanodiol y a continuación evaporar rápidamente el exceso de etanodiol de la mezcla. Ello produce principalmente monómero y dímero. A continuación, el producto se hace reaccionar con anhídrido trimelítico para generar la esterificación de los grupos hidroxilo de los oligómeros cortos, para producir el núcleo estrella más sencillo A.

El producto A se hace reaccionar con etanodiol para esterificar los grupos de ácido carboxílico y generar el núcleo estrella B.

30 Por el contrario, A se puede tratar con anhídrido acético para convertir los grupos de ácido carboxílico a grupos de anhídrido ácido mixto con el fin de generar el núcleo estrella C.

35 "C" se hace reaccionar a continuación con etanodiol para generar el núcleo estrella D que produce menos núcleos tri-estrella como productos secundarios.

Por el contrario, se puede hacer reaccionar directamente anhídrido trimelítico con etanodiol para generar solamente un travesaño de etileno. Esto se realiza preferentemente en dos etapas: la primera etapa con un disolvente inerte para el etanodiol en el que reacciona el anhídrido trimelítico y a continuación se elimina el disolvente, seguido de una segunda etapa; en la que el los ácidos carboxílicos libres se esterifican con etanodiol para generar el núcleo tri-estrella D.

Finalmente, se puede hacer reaccionar el ácido isoftálico exhaustivamente con anhídrido acético para producir el núcleo "I", E, en forma de un anhídrido acético mixto.

45 Los expertos en la materia apreciarán que todos los núcleos A, B, C, D y E poseen diferentes proporciones de bi-estrella, tri-estrella y tetra-estrella y un coste de producción diferente. Cada uno de los núcleos estrella formará un núcleo en el reactor de estado de policondensación en el que reaccionará con los polímeros lineales presentes para generar una proporción significativa de polímeros "H" o polímeros "Y" (si tiene una elevada proporción de tri-estrella). Además la adición de aditivo se puede retardar en la policondensación para evitar la transesterificación de los travesaños para formar polímero "Y".

También se ha descubierto que el núcleo tetra-estrella se puede producir haciendo reaccionar "ciclohexano di-metanol" con anhídrido trimelítico. Los enlaces éster producidos son más estables que con etanodiol y no generan productos secundarios amarillos al mismo nivel.

55 **Ejemplos**

La invención se describirá a continuación con mayor detalle y se ilustrará haciendo referencia a los ejemplos no limitativos siguientes.

60 Los Ejemplos 1 a 5 se refieren al segundo aspecto de la presente invención. Los tres primeros ejemplos se refieren a la producción de núcleos estrella "H", el cuarto ejemplo se refiere a la producción de polímeros estrella "Y" y el quinto ejemplo a los polímeros estrella "I".

65 Los Ejemplos 6 a 12 se refieren a la producción de polímeros de elevado peso molecular a partir de los núcleos estrella según la primera forma de realización de la presente invención.

ES 2 272 083 T3

Ejemplo 1

Se mezclan íntimamente anhídrido trimelítico (192 g) y ciclohexano dimetanol (72 g) y se calientan a 140°C durante una hora y a continuación se mantienen a dicha temperatura durante tres horas. El producto se enfría y se muele para producir el núcleo de ácido tetracarboxílico A. El producto A (132 g) se mezcla a continuación con anhídrido de ácido acético a temperatura ambiente durante 10 horas con el fin de disolverlo, a continuación se calienta a 100°C durante dos horas y el producto secundario de ácido acético se elimina lentamente al vacío para producir el núcleo de anhídrido mixto (B). “B” se hace reaccionar a continuación con 5 moles de etanodiol a 160°C durante una hora, a continuación el exceso de etanodiol se elimina al vacío para producir el núcleo de éster (C).

Ejemplo 2

Se mezclan íntimamente anhídrido trimelítico (192 g) y etanodiol (35 g) y se calientan a 140°C durante una hora y a continuación se mantienen a dicha temperatura durante 3 horas. El producto se enfría y se muele para producir el núcleo de ácido tetracarboxílico (A1). A continuación el producto (A1) (132 g) se mezcla con anhídrido de ácido acético a temperatura ambiente durante 10 horas con el fin de disolver, a continuación se calienta a 100°C durante 2 horas y el producto secundario de ácido acético se elimina lentamente al vacío para generar el núcleo de anhídrido mixto (B1). “B1” se hace reaccionar a continuación con 5 moles de etanodiol a 160°C durante 1 hora y a continuación se elimina el exceso de etanodiol al vacío para producir el núcleo de éster (C1).

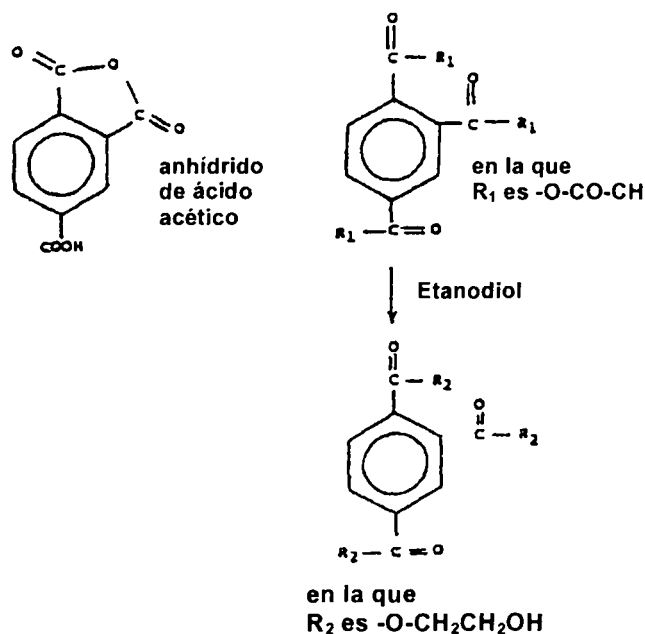
Ejemplo 3

Se mezclan íntimamente anhídrido trimelítico (192 g) y bis(hidroxietyl)tereftalato (72 g) y se calientan a 140°C durante mas de una hora y se mantienen dicha temperatura durante 3 horas. El producto se enfría y muele para producir el núcleo de ácido tetra carboxílico (A2). El producto (A2) (132 g) se mezcla a continuación con anhídrido de ácido acético a temperatura ambiente durante 10 horas para disolverlo, a continuación se calienta a 100°C durante dos horas y el producto secundario de ácido acético se elimina lentamente al vacío para producir el núcleo de anhídrido mixto (B2). A continuación “B2” se hace reaccionar con 5 moles de etanodiol a 160°C durante 1 hora y a continuación el exceso de etanodiol se elimina al vacío para producir el núcleo de éster (C2).

Ejemplo 4

Se mezcla anhídrido trimelítico (96 g) con anhídrido de ácido acético a temperatura ambiente durante 10 horas para disolver, a continuación se calienta a 100°C durante 2 horas y el producto secundario de ácido acético se elimina lentamente al vacío para producir el núcleo de anhídrido mixto (B3). A continuación “B3” se hace reaccionar con 5 moles de etanodiol a 160°C durante 1 hora y a continuación el exceso de etanodiol se elimina al vacío para producir el núcleo de éster (C3).

Esta reacción se puede representar mediante la siguiente ecuación:



ES 2 272 083 T3

Ejemplo 5

Se trataron 50 gramos de ácido isoftálico con 250 mililitros de anhídrido acético, 1,25 gramos de acetato de zinc y 0,25 gramos de ácido oxálico anhidro a 80°C durante dos horas bajo nitrógeno, permitiendo una evaporación lenta de aproximadamente la mitad del anhídrido acético. Tres adiciones posteriores de 0,25 gramos de ácido oxálico con reemplazo del anhídrido acético evaporado durante un total de 8 horas. Finalmente, el exceso anhídrido acético se eliminó para producir el núcleo bifuncional (E).

Ejemplo 6

Se preparó un lote de polímeros lineales PET fundidos mediante el procedimiento de lote principal con 250 ppm catalizador de óxido de germanio. La torsión de agitador indicó que el producto obtuvo una viscosidad intrínseca de 0,57 dl/g a una temperatura de 285°C. Se añadió al fundido 2 g/kg de núcleo "A" en forma de un polvo fino. Inmediatamente comenzó a incrementar la viscosidad a una velocidad de 0,072 dl/(g.h). Se terminó la reacción después de 45 minutos y el producto de polímero PET de elevado peso molecular se extruyó y granuló.

Ejemplo 7

Se preparó un lote de polímeros lineales PET fundidos mediante el procedimiento de lote principal con 250 ppm de catalizador de óxido de germanio. La torsión del agitador indicó que se había alcanzado una viscosidad intrínseca de 0,63 dl/g a una temperatura de 285°C. Se añadió al fundido 3 g/kg de núcleo "C1" como un líquido viscoso. Inmediatamente comenzó a incrementar la viscosidad a una velocidad de 0,3 dl/(g.h). Se terminó la reacción después de 30 minutos y el producto PET de elevado peso molecular se extruyó y granuló. Los productos secundarios amarillos solamente produjeron un incremento de $b = 0,7$ durante la reacción estrella.

Ejemplo 8

Se dispuso un extruidor mezclador como fuente de polímeros lineales PET fundidos con un tiempo de retención de 3 minutos y una temperatura del producto de 307°C. El producto extruido se enfrió convencionalmente en un baño de agua y a continuación se granuló. Se produjo una muestra sin aditivo y a continuación se le añadieron 0,1 moles% de núcleo "B", produciéndose un incremento en la viscosidad del fundido que correspondió a un incremento de 4 veces en el peso molecular medio ponderado aparente y un incremento de $b = 0,5$.

Ejemplo 9

Se dispuso un extruidor mezclador como fuente de polímeros lineales PET fundidos con un tiempo de retención de 3 minutos y una temperatura del producto de 307°C. El producto extruido se enfrió en un baño de agua y se granuló. Se produjo una muestra sin aditivo y a continuación se le añadieron núcleos "B3" 0,1 moles%, produciendo un incremento en la viscosidad del fundido correspondiente a un incremento de 3 veces en el peso molecular medio ponderado aparente y un incremento de $b = 0,7$.

Ejemplo 10

Se dispuso un extruidor mezclador como fuente de polímeros lineales PET fundidos con un tiempo de retención de 4,75 minutos y una temperatura del producto de 307°C. El producto extruido se enfrió convencionalmente en un baño de agua y a continuación se granuló. Se produjo una muestra sin aditivo y a continuación se añadieron núcleos "B" 0,1 moles%, produciendo un incremento en la viscosidad del fundido correspondiente a un incremento de 4 veces en el peso molecular medio ponderado aparente y un incremento de $b = 0,5$.

Ejemplo 11

Se dispuso un extruidor mezclador como fuente de polímeros lineales PET fundidos con un tiempo de retención de 4,75 minutos y una temperatura del producto de 307°C. El producto extruido se enfrió convencionalmente en un baño de agua y a continuación se granuló. Se produjo una muestra sin aditivo y se le añadieron núcleos "E" 0,1 moles%, produciéndose un incremento en la viscosidad del fundido correspondiente a un incremento de 3 veces en el peso molecular medio ponderado aparente y un incremento de $b = 0,5$.

Ejemplo 12

Se dispuso un extruidor mezclador como fuente de polímeros lineales PET fundidos a una temperatura de 285°C y se entubaron en un evaporador de superficie barrida con una temperatura de superficie de 290°C y a una presión de 100 Pa. y un tiempo de retención de 4 minutos. El producto se enfrió y granuló generando el control. A continuación el polímero fundido se introdujo otra vez en un reactor y simultáneamente se dosificó núcleo E fundido en el evaporador a 0,07 moles%. La acción de las aspas se utilizó para mezclar los componentes y evaporar el producto secundario de ácido acético. El polímero se retuvo en la zona del evaporador durante 4 minutos y a continuación se retiró y enfrió convencionalmente en un baño de agua y se granuló. La comparación del producto control y el producto tratado con el aditivo mostró un incremento en la viscosidad del fundido correspondiente a un incremento de 2,5 veces en el peso molecular medio ponderado aparente y un incremento de $b = 0,4$. Los expertos en la materia comprenderán que

ES 2 272 083 T3

los productos generados mediante los procedimientos comprendidos en la presente invención son adecuados para el moldeo mediante soplado estirado.

5 Los expertos en la materia apreciarán que se pueden utilizar muchos tipos de equipos para realizar las operaciones requeridas. Los expertos en la materia apreciarán además que la forma "H" generalmente no será simétrica sino que seguirá la distribución de oligómeros que se encuentra en la etapa final en los fundidos de polímero introducidos. De modo semejante, el tronco y las ramas de la forma "Y" no tendrán que ser necesariamente de la misma longitud. Se comprenderá que la utilización de los símbolos "I", "H" e "Y" en la presente memoria comprende las formas simétricas y todas las asimétricas de "I", "H" e "Y".

10 La palabra "comprende" y las formas de la palabra "comprendiendo", tal como se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones no limita la invención reivindicada mediante la exclusión de variaciones y adiciones.

15 Otras ventajas y modificaciones de la presente invención tal como se describieron anteriormente resultarán evidentes para los expertos en la materia y todas esas modificaciones y adaptaciones están comprendidas en el alcance de la presente invención.

20

25

30

35

40

45

50

55

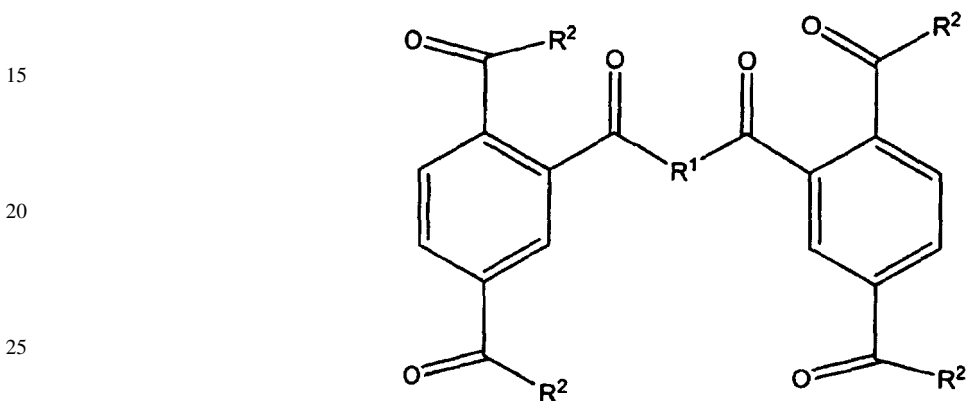
60

65

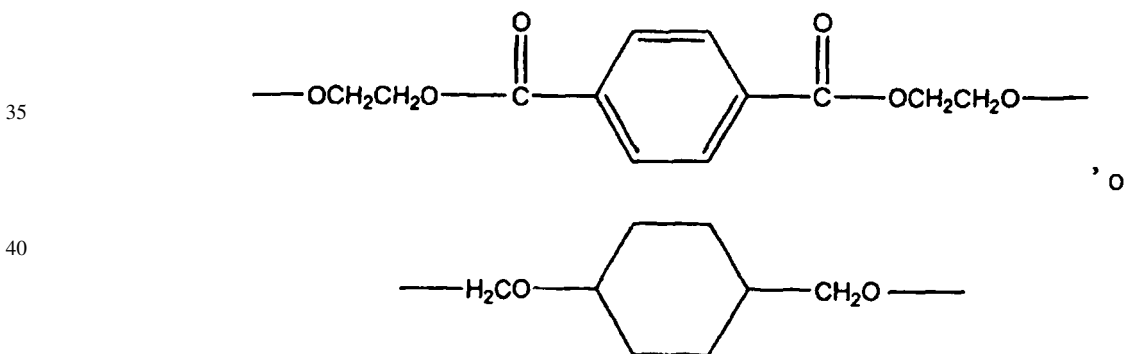
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un poliéster de elevado peso molecular que comprende hacer reaccionar uno o más poliésteres lineales preformados con uno o más núcleos durante un período de tiempo para maximizar la reacción del núcleo con el poliéster lineal preformado para formar poliésteres de elevado peso molecular; en el que durante la reacción los poliésteres lineales preformados se encuentran a una temperatura en el intervalo comprendido entre el punto de fusión de los poliésteres lineales preformado y 330°C; y en el que los núcleos se seleccionan de entre el grupo constituido por:

(i) Un compuesto de la fórmula:

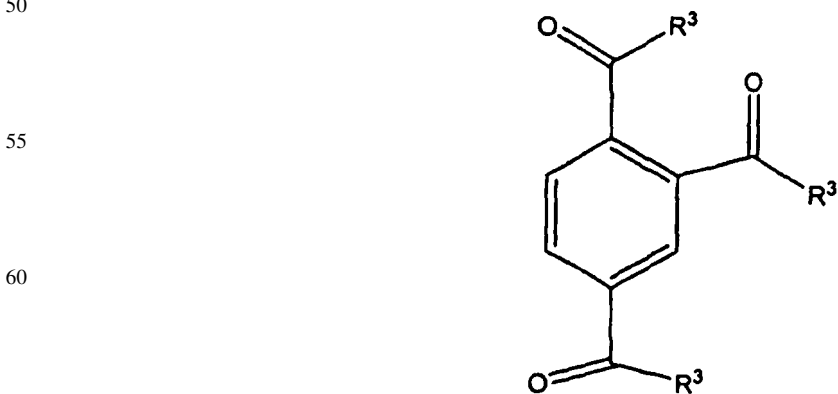


en el que R¹ es -OCH₂CH₂O-,



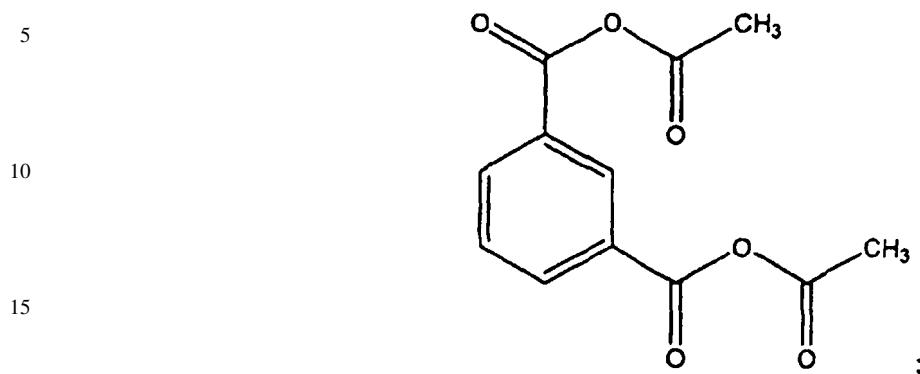
y R² es -OH, -OCOCH₃ o -OCH₂CH₂OH;

(ii) un compuesto de fórmula:



en el que R³ es -OCOCH₃ o -OCH₂CH₂OH;

(iii) un compuesto de fórmula:



20 y mezclas de los mismos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción tiene lugar en el vacío.

25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que los poliésteres lineales preformados se encuentran a una temperatura de por lo menos 270°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los poliésteres lineales preformados se encuentran a una temperatura de aproximadamente 280°C.

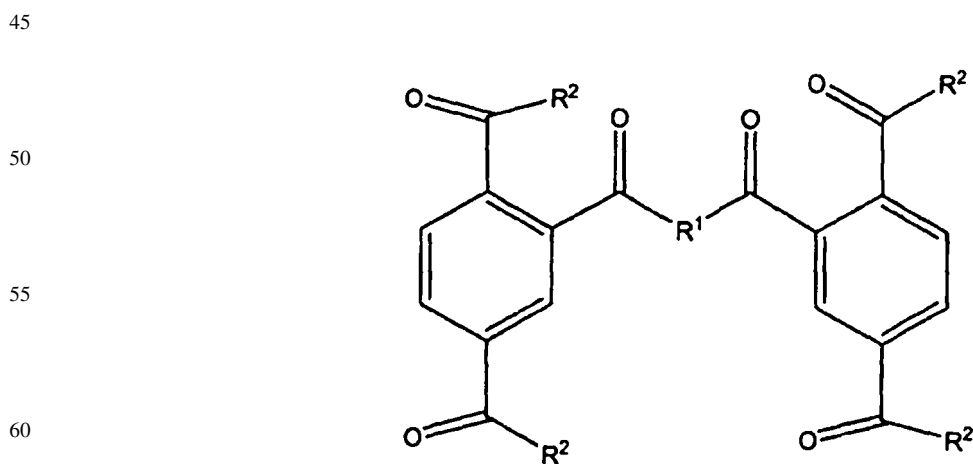
30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el período de tiempo necesario para maximizar la reacción es inferior a diez minutos.

35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster lineal preformado es un polímero de tereftalato de polietileno.

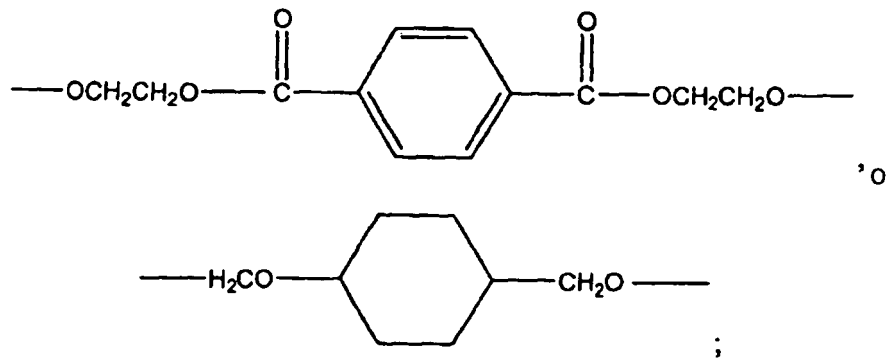
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los núcleos se encuentran en forma de un anhídrido mixto.

40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el anhídrido mixto es el anhídrido de ácido acético del ácido isoftálico.

9. Núcleo estrella destinado a la utilización en la preparación de un polímero de elevado peso molecular, en el que dicho núcleo estrella se selecciona de entre el grupo constituido por compuestos de fórmula:



65 en la que R¹ es -OCH₂CH₂O-,



y R² es -OH, -OCOCH₃ o -OCH₂CH₂OH.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65