

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 504**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2014 PCT/IB2014/002278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2014 E 14882934 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3107949**

54 Título: **Copoliésteres sulfonados y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

21.02.2014 IN 503DE2014

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

04.03.2021

73 Titular/es:

**ESTER INDUSTRIES LIMITED (100.0%)
Pilibhit Road, Sohan Nagar Khatima, Udham
Singh Nagar District
Charubeta, Uttarakhand 262308, IN**

72 Inventor/es:

**KULKARNI, SANJAY, TAMMAJI;
RAJ, DILLY;
REDDY, KANDULA, MUNISWAMY y
VYAS, CHANDRAKANT, ONKAR**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 809 504 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

Copoliésteres sulfonados y procedimiento de fabricación

Campo

5 La tecnología actual está relacionada generalmente con copolíesteres y poliamidas modificados. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de preparación de copolíester sulfonado y fabricación de productos del mismo, con mejor capacidad de tinción y resistencia a las manchas.

Antecedentes

10 Los poliésteres y las poliamidas se usan ampliamente en una variedad de aplicaciones, como prendas de vestir, fibras, películas y plásticos. Esto se debe, en parte, a sus excelentes propiedades mecánicas y físicas. Dichas fibras de poliéster se han convertido en la primera opción para prendas de vestir y se utilizan en aplicaciones textiles como la fabricación de pantalones, faldas, vestidos, trajes, chaquetas, blusas, ropa para exteriores y alfombras. Las fibras de poliéster tienen buen transporte de humedad, se secan rápidamente, alta tenacidad, capacidad de tinción, propiedades de fácil manejo, solidez del tinte, diseños innovadores y diferentes tonos. La incorporación de moléculas catiónicas sulfonadas en los poliésteres imparte una mejor coloración con una amplia gama de colorantes. Cuando se van a utilizar fibras de poliéster, puede ser necesaria la modificación química del poliéster subyacente con grupos funcionales. Por ejemplo, la capacidad de tinción del tereftalato de polietileno es mucho mayor cuando se funcionaliza con ciertos grupos en comparación con el tereftalato de polietileno sin funcionalización. La modificación química del tereftalato de polietileno para introducir grupos funcionales permite un cambio sustancial en su capacidad de tinción sin un cambio significativo en sus propiedades fisiomecánicas.

20 El poliéster modificado químicamente que puede ser teñido sin compuestos catiónicos (CFDP) se produce mediante la adición de ciertos aditivos, como el polietilenglicol (PEG), el ácido adípico o el ácido azílico para formar polímeros en bloque con poliésteres. Tales poliésteres exhiben buena capacidad de tinción a 100°C, así como buenas propiedades físicas y resistencias a la tracción que son comparables con el poliéster normal. La temperatura de transición vítrea (T_g) de tales fibras es de aproximadamente 100°C. Esto es más bajo que el poliéster normal, lo que conduce a una mayor movilidad segmentaria. Esto, a su vez, aumenta la velocidad de difusión del tinte en las fibras a una temperatura más baja, lo que permite teñir los tonos profundos, incluso en ausencia de soportes. Sin embargo, el poliéster teñible sin soporte está asociado con muchos problemas. Los problemas ilustrativos incluyen tinción homogénea, retención de color y resistencia de la tinción al lavado. La resistencia de la tinción al lavado es ligeramente menor para estas fibras que las fibras de poliéster normales debido a la estructura de la fibra. Por lo tanto, se deben dar instrucciones apropiadas a los consumidores para lavar los productos CFDP a temperaturas inferiores a 50°C.

35 En el caso de los poliésteres normales (es decir, no iónicos), no hay sitios para la interacción iónica con los tintes iónicos. En consecuencia, los poliésteres normales solo pueden teñirse con tintes dispersos. En comparación con los tintes iónicos, los tintes dispersos tienen coeficientes de extinción molecular más pequeños (es decir, coloraciones menos intensas) y propiedades de acumulación más baja. Por lo tanto, estos tintes no pueden impartir colores brillantes y profundos. Además, la solidez a la sublimación y los tratamientos húmedos de tintes dispersos son relativamente malos en comparación con otras clases de tintes.

40 Los poliésteres catiónicos capaces de ser tinción generalmente son preparados por copolimerización de un componente de ácido isoftálico que contiene un grupo de ácido sulfónico, lo que hace posible el uso de colorantes catiónicos para fibras discontinuas y filamentos de poliéster. Generalmente, la sal de sodio del ácido 5-sulfo-isoftálico (Na-SIPA) se usa como comonomero catiónico. El colorante catiónico puede contener grupos amino, grupos amonio o grupos heterocíclicos de nitrógeno cuaternario.

45 La tinción de CD-PET (politereftalato de etileno catiónico teñible) se realiza utilizando procedimientos de intercambio iónico. En tales procedimientos, los cationes de sodio (Na^+) del CD-PET se sustituyen con cationes más grandes. Por lo tanto, el politereftalato de etileno se modifica químicamente de manera que los colorantes catiónicos puedan formar un complejo químico con la fibra.

50 Sin embargo, la química de preparación de CD-PET ha sido tradicionalmente complicada debido al carácter ácido del Na-SIPA (ácido 5-sulfo-isoftálico de sodio), especialmente en relación con la conversión hidrolítica o glicolítica. Por lo tanto, después de la adición directa de esta sal en la etapa de esterificación del politereftalato de etileno, la formación de dietilenglicol (DEG) alcanza altos niveles porque la formación de éter se cataliza con ácido. Además, el carácter ácido mejora la aglomeración de TiO_2 . El resultado es la dificultad para hilar fibras y un bajo punto de fusión de CD-PET. Se han hecho intentos para evitar estos problemas mediante la adición de bis (hidroxil etil) isoftalato-5-sulfonato al final de la etapa de esterificación. Esto se prepara por separado usando el monómero catiónico de sal ácido 5-sulfoisofalato (SIPA)/dimetil-5-sulfoisofalato (DMSP) con monoetilenglicol (MEG). Como resultado, la formación de dietilenglicol se minimiza, pero persisten los problemas relacionados con la capacidad de hilado, principalmente debido a la formación de trímeros, tetrámeros y oligómeros durante la preparación de bis (hidroxietil) isoftalato-5-sulfonato.

El documento US2009123767 describe composiciones de poliéster alifático-aromático sulfonado y artículos tales como películas, revestimientos y laminados producidos a partir de dichas composiciones de poliéster alifático-aromático sulfonado.

Resumen

5 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar un copoliéster sulfonado; el procedimiento comprende la polimerización de un primer prepolímero con un segundo prepolímero para formar un copolímero sulfonado de metal; hacer reaccionar el copolímero sulfonado metálico con un bloque de poliéster de cristalización rápida para proporcionar un copoliéster sulfonado amorfo; y cristalizar el copoliéster sulfonado amorfo para formar un copoliéster sulfonado cristalizado; en donde: el primer prepolímero comprende el producto de reacción de un ácido dicarboxílico o éster del mismo, y un primer alquilendiol; y el segundo prepolímero comprende el producto de reacción de un sulfonato aromático o una sal o éster del mismo, con un segundo alquilendiol. El procedimiento del primer aspecto de la invención proporciona un copoliéster modificado que es capaz de mejorar la afinidad de tinturado del PET normal y también puede mejorar la resistencia de las poliamidas a las manchas y a la suciedad.

15 Aquí se divulga un copoliéster obtenido por el procedimiento descrito aquí. El copoliéster incluye del 40 al 90% de un primer prepolímero que tiene un grado de polimerización entre 4 y 10, que comprende dicarboxilato de alquileo-arilo derivado de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos o ésteres de los mismos y uno o más alquilendiolos; 5 a 30% en peso de un segundo prepolímero que tiene un grado de polimerización entre 2 y 5, que incluye poliéster sulfonato metálico obtenido de al menos un ácido dicarboxílico aromático sulfonado de metal o éster del mismo y etilenglicol; 5 a 30% en peso de uno o más bloques de poliéster de cristalización rápida que tienen un grado de polimerización superior a 20; uno o más reactivos que incluyen, pero no se limitan a, un plastificante líquido en una cantidad de 0.5 a 2% en peso; al menos un agente de nucleación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; al menos un agente de ramificación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; al menos un agente antioxidante en una cantidad que varía de 0.1 a 5% en peso; al menos un agente estabilizante; al menos un aditivo y, opcionalmente, al menos un oligómero con extremo encapsulado en una cantidad de 1 a 20% en peso. El copoliéster se caracteriza por al menos una de las siguientes propiedades: viscosidad intrínseca superior a 0.25 dL/g; contenido de oligómero inferior al 1.2% en peso; contenido de dietileno inferior al 0.5% en peso; grupo terminal carboxílico inferior a 50 meq/kg, cristalinidad superior al 25%; y contenido de sal sulfonada superior al 15%.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un producto de copoliéster sulfonado hecho mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención para uso en la fabricación de fibras e hilos; el producto de copoliéster exhibe al menos uno de: contenido de oligómero inferior al 1.5% en peso; contenido de dietileno inferior al 1.5% en peso; grupo terminal carboxílico inferior a 100 meq/kg; cristalinidad superior al 20%; y un contenido de sal sulfonada superior al 15% en peso, en el que una mezcla del copoliéster sulfonado con politereftalato de etileno exhibe una mayor afinidad de tinción catiónico que un politereftalato de etileno no mezclado; o una mezcla del copoliéster sulfonado con un nailon exhibe una resistencia mejorada a las manchas a baja temperatura en comparación con un nailon no mezclado. De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un lote maestro de copoliéster sulfonado cristalizante preparada mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención; el lote maestro de copoliéster sulfonado cristalizante comprende \geq 15% en peso de un contenido de sal sulfonada y, opcionalmente, un compatibilizador hasta el 10% en peso de la composición total y tiene un contenido de oligómero inferior al 1.5% en peso del copoliéster sulfonado.

Descripción detallada

A continuación, se describen diversas formas de realización. Debe observarse que las formas de realización específicas no pretenden ser una descripción exhaustiva o una limitación de las formas de realización más amplias discutidas aquí.

45 Tal como se usa en el presente documento, "aproximadamente" será entendido por personas con conocimientos ordinarios en la técnica y variará hasta cierto punto dependiendo del contexto en el que se use. Si hay usos del término que no están claros para las personas con habilidades ordinarias en la técnica, dado el contexto en el que se usa, "aproximadamente" significará hasta más o menos 10% del término particular.

El uso de los términos "uno" y "una", "el" y "la" y referentes similares en el contexto de la descripción de los elementos (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) debe interpretarse para que cubra tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario aquí o claramente se contradiga por el contexto. El enunciado de intervalos de valores en el presente documento tiene el único propósito de servir como un procedimiento abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que cae dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor separado se incorpora en la especificación como si se mencionara aquí individualmente. Todos los procedimientos descritos en este documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en este documento o que el contexto lo contradiga claramente. El uso de cualquiera y de todos los ejemplos, o lenguaje ejemplar (por ejemplo, "tal como") suministrado aquí está destinado simplemente a ilustrar mejor las formas de realización y no plantea una limitación en el alcance de las reivindicaciones

a menos que se indique lo contrario. No debe interpretarse que el léxico en la especificación indica que algún elemento no reivindicado sea esencial.

En general, "sustituido" se refiere a un grupo alquilo, alqueno, alquino, arilo o éter, como se define a continuación (por ejemplo, un grupo alquilo) en el que uno o más enlaces con un átomo de hidrógeno contenido en el mismo se reemplazan por un enlace con átomos que no son de hidrógeno ni de carbono. Los grupos sustituidos también incluyen grupos en los que uno o más enlaces con uno o varios átomos de carbono o de hidrógeno se reemplazan por uno o más enlaces, incluidos enlaces dobles o triples, con un heteroátomo. Por lo tanto, un grupo sustituido estará sustituido con uno o más sustituyentes, a menos que se especifique lo contrario. En algunas formas de realización, un grupo sustituido está sustituido con 1, 2, 3, 4, 5 o 6 sustituyentes. Los ejemplos de grupos sustituyentes incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br e I); hidroxilos; alcoxi, alquenoxi, alquinoxi, ariloxi, aralquiloxi, grupos heterocíclico y heterocíclico; carbonilos (oxo); carboxilos; ésteres, uretanos; oximas; hidroxilaminas; alcoxiaminas; aralcoxiaminas; tioles; sulfuros; sulfóxidos; sulfonas; sulfonilos; sulfonamidas; aminas; N-óxidos; hidrazinas; hidrazidas; hidrazonas; azidas; amidas; ureas; amidinas; guanidinas; enaminas; imides; isocianatos; isotiocianatos; cianatos tiocianatos; iminas; grupos nitro; nitrilos (es decir, CN); y similares.

Como se usa en el presente documento, C_m-C_n , como C_1-C_{12} , C_1-C_8 o C_1-C_6 , cuando se usa antes de un grupo, se refiere a ese grupo que contiene m a n átomos de carbono

Como se usa en el presente documento, los grupos "alquilo" incluyen grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono (es decir, alquilo de C_1-C_{20}), y típicamente de 1 a 12 átomos de carbono (es decir, alquilo de C_1-C_{12}) o, en algunas formas de realización, de 1 a 8 átomos de carbono (es decir, alquilo de C_1-C_8). Como se emplea aquí, los "grupos alquilo" incluyen grupos cicloalquilo tal como se define más adelante. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Este término incluye, a modo de ejemplo, grupos hidrocarbilo lineales y ramificados tales como metilo (CH_3-), etilo (CH_3CH_2-), n-propilo ($CH_3CH_2CH_2-$), isopropilo ($(CH_3)_2CH-$), n-butilo ($CH_3CH_2CH_2CH_2-$), isobutilo ($(CH_3)_2CHCH_2-$), sec-butilo ($(CH_3)(CH_3CH_2)CH-$), t-butilo ($(CH_3)_3C-$), n-pentilo ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$) y neopentilo ($(CH_3)_3CCH_2-$). Los grupos alquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con, por ejemplo, grupos amino, tio, hidroxilo, ciano, alcoxi y/o halógeno tales como grupos F, Cl, Br e I. Como se usa en el presente documento, el término haloalquilo es un grupo alquilo que tiene uno o más grupos halógeno. En algunas formas de realización, haloalquilo se refiere a un grupo per-haloalquilo.

Los grupos cicloalquilo son grupos alquilo cíclicos tales como, pero sin limitación, grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas formas de realización, el grupo cicloalquilo tiene de 3 a 8 miembros en el anillo, mientras que en otras formas de realización el número de átomos de carbono en el anillo varía de 3 a 5, 6 o 7. Los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los grupos cicloalquilo incluyen además grupos cicloalquilo policíclicos tales como, pero sin limitación, grupos norbornilo, adamantilo, bornilo, canfenilo, isocanfenilo y carenilo, y anillos condensados tales como, pero sin limitación, decalinilo y similares. Los grupos cicloalquilo también incluyen anillos que están sustituidos con grupos alquilo de cadena lineal o ramificada como se definió anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tales como, pero sin limitación: grupos ciclohexilo 2,2-; 2,3-; 2,4-; 2,5-; o 2,6-disustituidos o grupos norbornilo o cicloheptilo mono-, di- o trisustituidos, que pueden estar sustituidos con, por ejemplo, grupos alquilo, alcoxi, amino, tio, hidroxilo, ciano y/o halo.

Como se usa en el presente documento, los grupos "arilo" o "aromático" son hidrocarburos aromáticos cíclicos que no contienen heteroátomos. Los grupos arilo incluyen sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y policíclicos. Por lo tanto, los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo, azuleno, heptaleno, bifenileno, indaceno, fluoreno, fenantreno, trifenileno, pireno, naftaleno, criseno, bifenilo, antraceno, indenilo, indanilo, pentaleno y naftilo. En algunas formas de realización, los grupos arilo contienen 6-14 carbonos, y en otros de 6 a 12 o incluso 6-10 átomos de carbono en las porciones de anillo de los grupos. La frase "grupos arilo" incluye grupos que contienen anillos condensados, tales como sistemas de anillos aromáticos-alifáticos condensados (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo y similares). Los grupos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos.

El término "que incluye" se utiliza para significar "que incluye, pero no se limita a". "Que incluye" e "que incluye, pero no se limita a" se usan indistintamente.

El término "grado de polimerización" (DP) es un término reconocido en la técnica que se refiere al número de unidades de monómero en un polímero

El término "polímero de cristalización rápida" se refiere a polímeros que pueden alcanzar una cristalinidad más alta que el PET normal mientras se calienta el artículo de polímero solidificado o mientras se enfría a partir de polímero fundido. Tienen T_{ch} (temperatura máxima de cristalinidad durante el calentamiento) más bajo que el PET normal y T_{cc} (temperatura máxima de cristalinidad durante el enfriamiento del polímero fundido) más alto que el PET normal. En algunas formas de realización, el polímero de cristalización rápida es un poliéster de cristalización rápida.

El término "contenido de oligómero" se refiere a una molécula de masa molecular relativa intermedia, cuya estructura comprende esencialmente una pequeña pluralidad de unidades derivadas, en realidad o en concepto, de moléculas

cortas de masa molecular relativa inferior y se determina mediante el procedimiento de reflujo Soxhlet como descrito en la sección de ejemplos de la presente divulgación.

El término "contenido de dietileno" se refiere al residuo de dietilenglicol (DEG) presente en el producto final y se determina mediante el procedimiento descrito en la sección de ejemplos de la presente divulgación.

5 El término "contenido de grupo carboxílico extremo " se refiere al grupo extremo -COOH presente en el extremo de las cadenas de polímero y se determina mediante el procedimiento descrito en la sección de ejemplos de la presente divulgación.

10 El término "cristalinidad" se refiere a la disposición ordenada de las moléculas y se determina mediante la medición de DSC o el procedimiento de gradiente de densidad como se describe en la sección de ejemplos de la presente divulgación.

El término "contenido de sal sulfonada" se refiere a la cantidad de la sal sulfonada metálica presente en el copoliéster sulfonado cristalizante producido a partir del procedimiento divulgado en la presente divulgación y se determina mediante el procedimiento descrito en la sección de ejemplos de la presente divulgación.

15 El término "oligómero con extremo encapsulado" se refiere a oligómeros que tienen un grado de polimerización (DP) superior a 10 sin grupos terminales reactivos.

El término "terpolímero" se refiere a un copolímero que consta de tres bloques de comonomeros distintos

El poliéster obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención también se denomina en este documento "copoliéster sulfonado" o "copoliéster modificado".

20 El término "sulfonato" se refiere a una sal de un ácido sulfónico que tiene la estructura "-SO₃M" en donde M es el catión de la sal sulfonato.

El término "viscosidad intrínseca" (I.V.) como se usa en el presente documento es una medida de la masa molecular del polímero y se mide por solución diluida usando un viscosímetro Ubbelohde. Todas las viscosidades intrínsecas se miden en una mezcla 60:40 de fenol y s-tetracloroetano con una concentración de 0.5%.

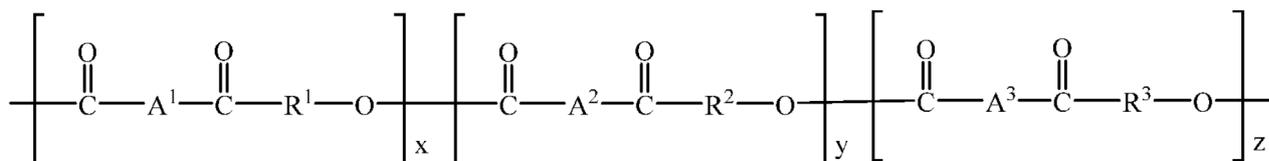
25 Las proporciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos se pueden presentar aquí en un formato de intervalo. Debe entenderse que dicho formato de intervalo se usa simplemente por conveniencia y brevedad y debe interpretarse de manera flexible para que incluya no solo los valores numéricos expresados explícitamente como los límites del intervalo, sino también que incluya todos los valores numéricos individuales o subintervalos abarcados dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y subintervalo se expresara explícitamente. Por ejemplo, se debe interpretar que el intervalo de 5 a 40 % molar incluye no solo los límites explícitamente mencionados de 5 a 40 % molar, sino que también incluyen sub-intervalos, como 10 % molar a 30 % molar, 7 % molar a 25 moles %, y así sucesivamente, así como cantidades individuales que incluyen cantidades fraccionarias dentro de los intervalos especificados, tales como 15.5% molar, 29.1% molar y 12.9% molar, por ejemplo.

35 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un copoliéster sulfonado; el procedimiento comprende la polimerización de un primer prepolímero con un segundo prepolímero para formar un copolímero sulfonado de metal; hacer reaccionar el copolímero sulfonado metálico con un bloque de poliéster de cristalización rápida para proporcionar un copoliéster sulfonado amorfo; y cristalizar el copoliéster sulfonado amorfo para formar un copoliéster sulfonado cristalizado, en donde: el primer prepolímero comprende el producto de reacción de un ácido dicarboxílico o éster del mismo, y un primer alquilendiol; y el segundo prepolímero comprende el producto de reacción de un ácido sulfónico aromático o una sal o éster del mismo, con un segundo alquilendiol. El procedimiento puede ser para aplicaciones industriales tales como textiles, prendas de vestir, alfombras, plásticos, etc. El procedimiento puede impartir una afinidad de tinción mejorada a los poliésteres y puede mejorar la resistencia de las poliamidas a las manchas y a la suciedad.

45 El copoliéster sulfonado cristalizado puede exhibir una viscosidad intrínseca superior a aproximadamente 0.75 dL/g, superior a aproximadamente 0.5 dL/g, superior a aproximadamente 0.3 dL/g, superior a aproximadamente 0.25 dL/g, superior a aproximadamente 0.2 dL/g, mayor de aproximadamente 0.15 dL/g, superior a aproximadamente 0.10 dL/g, de aproximadamente 0.1 dL/g a aproximadamente 1 dL/g, de aproximadamente 0.2 dL/g a aproximadamente 1 dL/g, de aproximadamente 0.3 dL/g a aproximadamente 0.75 dL/g, o de aproximadamente 0.4 dL/g a aproximadamente 0.5 dL/g, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye.

50 El copoliéster sulfonado cristalizado puede exhibir un contenido de oligómero de menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, menos de aproximadamente 1 % en peso, menos de aproximadamente 0.75% en peso, menos de aproximadamente 0.5% en peso, menos de aproximadamente 0.25% en peso, menos de aproximadamente 0.1% en peso, de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 1.0% en peso, de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 0.8% en peso, de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 0.5% en peso, o de aproximadamente 0.2% en peso a aproximadamente 0.4% en peso, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye.

- 5 El copoliéster sulfonado cristalizado puede exhibir un contenido de dietileno de menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, menos de aproximadamente 1% en peso, menos de aproximadamente 0.75% en peso, menos de aproximadamente 0.5% en peso, menos de aproximadamente 0.25% en peso, menos de aproximadamente 0.1% en peso, de aproximadamente 0.001% en peso a aproximadamente 1.0% en peso, de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 0.8% en peso, de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 0.5% en peso, o de aproximadamente 0.2% en peso a aproximadamente 0.4% en peso, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye.
- 10 El copoliéster sulfonado cristalizado puede exhibir un contenido de grupo carboxílico terminal de menos de aproximadamente 100 meq/kg, menos de aproximadamente 80 meq/kg, menos de aproximadamente 50 meq/kg, menos de aproximadamente 40 meq/kg, menos de aproximadamente 25 meq/kg, menos de aproximadamente 10 meq/kg, de aproximadamente 0.001 meq/kg a aproximadamente 100 meq/kg, de aproximadamente 0.01 meq/kg a aproximadamente 80 meq/kg, de aproximadamente 0.1 meq/kg a aproximadamente 75 meq/kg, de aproximadamente 1 meq/kg a aproximadamente 50 meq/kg, de aproximadamente 5 meq/kg a aproximadamente 40 meq/kg, o de aproximadamente 10 meq/kg a aproximadamente 30 meq/kg, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye.
- 15 El copoliéster sulfonado cristalizado puede exhibir un contenido de sal sulfonada mayor o igual a aproximadamente 1% en peso, mayor o igual a aproximadamente 5% en peso, mayor o igual a aproximadamente 10% en peso, mayor o igual a aproximadamente 15% en peso, mayor o igual a aproximadamente 20% en peso, mayor o igual a aproximadamente 25% en peso, o mayor o igual a aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 45% en peso, de aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 40% en peso, de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 40% en peso, o de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 30% en peso, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye.
- 20 El copoliéster sulfonado cristalizado puede exhibir una cristalinidad mayor o igual a aproximadamente 5%, mayor o igual a aproximadamente 10%, mayor o igual a aproximadamente 20%, mayor o igual a aproximadamente 25%, mayor o igual a aproximadamente 30%, mayor o igual a aproximadamente 35%, mayor o igual a aproximadamente 50%, de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 80%, de aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, de aproximadamente 10% a aproximadamente 45%, de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 40%, o de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 30%, y varía entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. Superior a aproximadamente el 25%.
- 25 En una forma de realización del primer aspecto de la invención, el copoliéster sulfonado cristalizado presenta al menos uno de:
- 30 una viscosidad intrínseca superior a 0.15 dL/g;
- 35 un contenido de oligómero de menos de 1.5% en peso;
- un contenido de dietileno de menos del 1.5% en peso;
- un contenido de grupo carboxílico extremo de menos de 150 meq/kg;
- una cristalinidad superior al 20% por columna de gradiente de densidad; y
- un contenido de sal sulfonada mayor o igual a 15% en peso.
- 40 El procedimiento puede incluir además someter el copoliéster sulfonado cristalizado a polimerización en estado sólido (SSP). La SSP conduce a un aumento en el peso molecular y/o viscosidad intrínseca del producto de copoliéster y a una reducción en los contenidos de oligómero.
- 45 El poliéster de cristalización rápida utilizado en el procedimiento del primer aspecto de la invención permite la cristalización que ayuda a llevar el copoliéster a la viscosidad intrínseca requerida. El copoliéster amorfo se puede precristalizar usando procedimientos conocidos, por ejemplo, utilizando cristalizador de lecho fluido, secador giratorio o cristalizador rotativo. El copoliéster amorfo puede cristalizarse adicionalmente para formar gránulos cristalizados y seguir mejorando adicionalmente mediante polimerización en estado sólido. El copoliéster sulfonado cristalizado puede usarse luego como un lote maestro para producir composiciones poliméricas tales como poliésteres y poliamidas.
- 50 En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado es un terpolímero de bloque que tiene la siguiente fórmula:



En la fórmula, A¹ es un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico o un éster del mismo; A² es un radical divalente derivado de un sulfonato aromático, o una sal o éster del mismo; A³ es un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico o un éster del mismo; R¹, R² y R³ representan cada uno independientemente un residuo derivado de un alquiliendiol; y x, y y z representan el grado de polimerización para los respectivos copolímeros.

A¹ puede ser un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico alifático, un dicarboxilato alifático, un ácido dicarboxílico cicloalifático, un dicarboxilato cicloalifático, un ácido dicarboxílico aromático o un dicarboxilato aromático, o derivados estéricos de los mismos. En algunas formas de realización, A¹ es un radical divalente derivado de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico o ácido azelaico, o derivados estéricos del mismo. En algunas formas de realización, A¹ es un radical divalente derivado de ácido tereftálico o ácido isoftálico o derivados estéricos del mismo. En algunas formas de realización, A¹ es fenilo.

A² puede ser un radical divalente derivado de sulfonato de ácido tereftálico, sulfonato de ácido isoftálico (SIPA), sulfonato de ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, sulfonato de ácido 3,4'-difeniléter-dicarboxílico, sulfonato de ácido hexahidroftálico, sulfonato de ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, sulfonato de ácido ftálico, sulfonato de ácido 4,4'-metilénbis(benzoico) y una sal del mismo. En algunas formas de realización, A² se deriva de una sal metálica de un sulfonato aromático en el que el metal es Li, Na, K, Mg, Ca, Ni o Fe. En algunas formas de realización, A² es una sal metálica de aril-sulfonato sustituido. En algunas formas de realización, A² es una sal metálica de fenilsulfonato sustituido. En algunas formas de realización, A² es una sal sódica de fenil-sulfonato sustituido. En algunas formas de realización, A² es una sal metálica de fenilsulfonato, en la que el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo de C₁-C₆ o grupo arilo de C₆-C₁₀.

A³ puede ser un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico alifático, un dicarboxilato alifático, un ácido dicarboxílico cicloalifático, un dicarboxilato cicloalifático, un ácido dicarboxílico aromático, o un dicarboxilato aromático, o derivados estéricos del mismo. En algunas formas de realización, A³ es un radical divalente derivado del ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico o ácido azelaico, o derivados estéricos del mismo. En algunas formas de realización, A³ es un radical divalente derivado de ácido tereftálico o ácido isoftálico o derivados estéricos del mismo. En algunas formas de realización, A³ es fenilo.

R¹, R² y R³ pueden representar cada uno independientemente un residuo derivado de un alquiliendiol que es etilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol o hexanodiol. En algunas formas de realización, R¹, R² y R³ son cada uno independientemente alquilo de C₁-C₈. En algunas formas de realización R¹, R² y R³ son cada uno independientemente alquilo de C₁-C₆. En algunas formas de realización R¹, R² y R³ son cada uno independientemente metilo, etilo, propilo o butilo. En algunas formas de realización R¹ es etilo. En algunas formas de realización, R² es etilo. En algunas formas de realización, R³ es butilo.

En algunas formas de realización, x, y y z representan cada una independientemente un grado de polimerización que puede variar de 2 a más de 100. Por ejemplo, el grado de polimerización puede variar desde aproximadamente superior a 80, aproximadamente superior a 50, aproximadamente superior a 20, aproximadamente superior a 10 o aproximadamente superior a 6. En algunas formas de realización, x, y y z representan cada una independientemente un grado de polimerización que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 50, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, x representa un grado de polimerización superior a 4. En algunas formas de realización, y representa un grado de polimerización superior a 2. En algunas formas de realización, y representa un grado de polimerización superior a 20. En algunas formas de realización, x representa un grado de polimerización de 4 a 10. En algunas formas de realización, y representa un grado de polimerización de 2 a 5. En algunas formas de realización, z representa un grado de polimerización de al menos aproximadamente 20.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados o sus ésteres para formar el primer prepolímero se divulgan en el presente documento e incluyen, pero no se limitan a, un ácido dicarboxílico alifático, dicarboxilato alifático, un ácido dicarboxílico cicloalifático, dicarboxilato cicloalifático, un ácido dicarboxílico aromático, dicarboxilato aromático o dicarboxilato aromático o una combinación de los mismos. El grado de polimerización del copolímero de dicarboxilato de alquilen-arilo puede variar de 2 a más de 100. Por ejemplo, el grado de polimerización puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 50, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, el primer prepolímero incluye un copolímero de dicarboxilato de alquilen-arilo que tiene un grado de polimerización de 4 a 10. En algunas formas de realización, el primer prepolímero incluye un copolímero de dicarboxilato de alquilen-arilo que tiene un grado de polimerización ≥ 4 .

El copolímero puede prepararse a partir de dos o más residuos de ácido dicarboxílico. El residuo de ácido dicarboxílico puede derivarse de un ácido dicarboxílico alifático, un dicarboxilato alifático, un ácido dicarboxílico cicloalifático, un dicarboxilato cicloalifático, un ácido dicarboxílico aromático, o un dicarboxilato aromático o una combinación de dos o más de los mismos. Los ejemplos de diácidos dicarboxílicos aromáticos incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2, 6-naftaleno-dicarboxílico y derivados estéricos del mismo. Los ejemplos de diácidos alifáticos incluyen ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido azelaico o derivados estéricos del mismo.

El residuo de ácido dicarboxílico puede ser de ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, 2,6-naftalato de dimetilo, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, 2,7-naftalato de dimetilo, ácido 3,4'-difencil éter dicarboxílico, dimetil-3,4'-difencil éter dicarboxilato, ácido 4,4'-difencil éter dicarboxílico, dimetil-4,4'-difencil éter dicarboxilato, ácido 3,4'-difencil sulfuro dicarboxílico, dimetil-3,4'-difencil sulfuro dicarboxilato, ácido 4,4'-difencil sulfuro dicarboxílico, dimetil-4,4'-difencil sulfuro dicarboxilato, ácido 3,4'-difencil sulfona dicarboxílico, dimetil-3,4'-difencil sulfona dicarboxilato, ácido 4,4'-difencil sulfona dicarboxílico, dimetil-4,4'-difencil sulfona dicarboxilato, ácido 3,4'-benzofenonodicarboxílico, dimetil-3,4'-benzofenonodicarboxilato, ácido 4,4'-benzofenonodicarboxílico, dimetil-4,4'-benzofenonodicarboxilato, ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, dimetil-1,4-naftalato, ácido 4,4'-metilen bis(benzoico), dimetil-4,4'-metilénbis(benzoato), oxalato de dimetilo, ácido malónico, malonato de dimetilo, succinato de dimetilo, ácido metilsuccínico, ácido 2-metilglutarico, ácido 3-metilglutarico, adipato de dimetilo, ácido 3-metilapídico, azelato de dimetilo, ácido sebáico, ácido 1,11- undecanocarboxílico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido hexadecanodioico, ácido docosanodioico, ácido tetracosanodioico, ácido dimérico, dimetil-1,4-ciclohexanodicarboxilato, dimetil-1,3-ciclohexanodicarboxilato, ácido 1,1-ciclohexanodiacético, sales metálicas de 5-sulfodimetilisofalato, anhídrido maleico, o una combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

Algunos ejemplos no limitativos de residuos de ácido dicarboxílico son ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, glutarato de dimetilo, ácido adípico, ácido 2,2,5,5-tetrametilhexanodioico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,1-ciclohexanodiacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido hexahidroftálico y ácido ftálico.

El primer prepolímero se puede preparar usando procedimientos adecuados conocidos en la técnica. Por ejemplo, el ácido dicarboxílico o el éster del mismo pueden hacerse reaccionar con un alquilendiol a una temperatura y presión adecuadas durante una cantidad de tiempo suficiente para obtener el primer prepolímero. Se pueden emplear condiciones de esterificación adecuadas para la preparación del primer prepolímero. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C o inferior, aproximadamente 200°C o inferior, aproximadamente 100°C o inferior, a aproximadamente 80°C o inferior, a aproximadamente 50°C o inferior, a aproximadamente 45°C o inferior, aproximadamente 40°C o inferior, aproximadamente 35°C o inferior, aproximadamente 30°C o inferior, aproximadamente 25°C o inferior o aproximadamente 20°C o inferior, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. La reacción se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bares, aproximadamente 2 bares a aproximadamente 20 bares, aproximadamente 3 bares a aproximadamente 10 bares, aproximadamente 4 bares a aproximadamente 5 bares, y varía entre dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, la presión de reacción es de hasta aproximadamente 20 bares, hasta aproximadamente 10 bares, hasta aproximadamente 5 bares, hasta aproximadamente 3 bares, hasta aproximadamente 2 bares, hasta aproximadamente 1 bar, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. La reacción puede llevarse a cabo durante un período de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos, aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, aproximadamente 5 horas a aproximadamente 8 horas, aproximadamente 8 horas a aproximadamente 15 horas, aproximadamente 15 horas a aproximadamente 25 horas, aproximadamente 25 a aproximadamente 40 horas, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, la reacción del ácido dicarboxílico o éster del mismo con un alquilendiol se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 240°C a aproximadamente 260°C y a una presión de hasta aproximadamente 4 bares durante aproximadamente 2 a aproximadamente 3 h.

En alguna forma de realización, el primer prepolímero usado en el procedimiento puede prepararse por procedimientos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, la ruta DMT o PTA usando PTA/DMT y MEG. También se puede producir utilizando escamas de PET de PCR (reciclado postconsumo) en lugar de PTA/DMT y MEG. En algunas formas de realización, se pueden usar procedimientos de polimerización discontinua o continua. En alguna forma de realización, el primer prepolímero se prepara mediante escamas de PET recicladas postconsumo.

El primer prepolímero puede añadirse a la composición de copoliéster sulfonado en diversas cantidades. En algunas formas de realización, el primer prepolímero se agrega en una cantidad que varía de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 99% en peso del peso total del copoliéster sulfonado. Esto incluye formas de realización en las que la cantidad varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 99%, de aproximadamente 20% a aproximadamente 95%, de aproximadamente 30% a aproximadamente 92%, de aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% y de aproximadamente 60% a aproximadamente 75% del peso total de la composición de copoliéster, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. En algunas formas de realización, el primer prepolímero puede constituir de aproximadamente 0.01% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 70% en peso, aproximadamente 80% en peso, aproximadamente 90.0% en peso, aproximadamente 95.0% en peso,

aproximadamente 99.0% en peso, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. Sin embargo, son posibles otras cantidades. La cantidad particular depende de las propiedades deseadas de la composición de copoliéster. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado de metal incluye aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso del primer prepolímero.

- 5 En otra forma de realización, se proporciona un segundo prepolímero que se produce mediante la reacción de esterificación de un sulfonato aromático o una sal del mismo, o un éster del mismo, con un segundo alquilendiol. El grado de polimerización del segundo prepolímero puede variar de 2 a más de 100. Por ejemplo, el grado de polimerización del segundo prepolímero puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 50, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, y varía entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, el grado de polimerización del segundo prepolímero es de 2 a 5. En algunas formas de realización, el grado de polimerización del segundo prepolímero es de 2 a 20.

15 El sulfonato aromático puede ser sulfonato de ácido tereftálico, sulfonato de ácido isoftálico (SIPA), sulfonato de ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, sulfonato de ácido 3,4'-difeníl éter dicarboxílico, sulfonato de ácido hexahidroftálico, sulfonato de ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, sulfonato de ácido ftálico, o sulfonato de ácido 4,4'-metilénbis(benzoico), o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos, o sales de los mismos. La sal de sulfonato aromático puede incluir una sal de metal alcalino (Na, K, Li), una sal de metal alcalinotérreo (Mg, Ca), una sal de metal de transición (Ni, Fe), una sal de fosfonio, una sal de amonio o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. En algunas formas de realización, el metal es al menos un Li, Na, K, Mg, Ca, Ni y Fe.

20 Los ejemplos de la sal metálica de sulfonato aromático utilizada en el procedimiento incluyen, pero no se limitan a, sal metálica de ácido sulfonato tereftálico, sal metálica de ácido sulfonato isoftálico (SIPA), sal metálica de sulfonato ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, sal metálica de ácido 3,4'-difeníl éter sulfonato dicarboxílico, sal metálica de ácido sulfonato hexahidroftálico, sal metálica de ácido sulfonato 2,7-naftalenodicarboxílico, sal metálica de ácido sulfonato ftálico y sal metálica de ácido sulfonato 4,4'-metilénbis(benzoico), y la sal metálica del éster sulfonato aromático es al menos una de una sal metálica de sulfonato tereftalato, sal metálica de sulfonato isoftalato, sal metálica de sulfonato 2,6-naftaleno dicarboxilato, sal metálica de sulfonato 3,4'-difeníl éter dicarboxilato, sal metálica de sulfonato hexahidroftalato, sal metálica de sulfonato 2,7-naftalenodicarboxilato, sal metálica de sulfonato ftalato y sal metálica de sulfonato 4,4'-metilénbis(benzoato).

30 El segundo prepolímero puede añadirse a la composición de copoliéster sulfonado en diversas cantidades. En algunas formas de realización, el segundo prepolímero se agrega en una cantidad de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 99% en peso del peso total del copoliéster sulfonado. Esto incluye formas de realización en las que la cantidad es de aproximadamente 10% a aproximadamente 99%, de aproximadamente 20% a aproximadamente 95%, de aproximadamente 30% a aproximadamente 92%, de aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% y de aproximadamente 60% a aproximadamente 75% del peso total del copoliéster sulfonado, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. En algunas formas de realización, el segundo prepolímero puede constituir desde aproximadamente 0.01% en peso, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 7% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 70% en peso, aproximadamente 80% en peso, aproximadamente 90.0% en peso, aproximadamente 95.0% en peso, aproximadamente 99.0% en peso del copoliéster sulfonado de metal, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. Sin embargo, son posibles otras cantidades. La cantidad particular depende de las propiedades deseadas de la composición de copoliéster. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado de metal incluye aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso del segundo prepolímero. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado de metal incluye aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso del segundo prepolímero.

55 El primer y el segundo alquilendiol pueden incluir dioles adecuados conocidos en la técnica. Por ejemplo, el alquilendiol puede incluir glicoles que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los dioles pueden ser diol alifático cíclico de cadena lineal, ramificada, diol alifático-aromático, diol aromático, no sustituidos o sustituidos o una combinación de dos o más de los mismos. El diol también puede ser poli(alquilenéter)glicoles con pesos moleculares entre aproximadamente 250 y aproximadamente 4,000. Los ejemplos de alcoholes dihidroxilados incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y poli(éter etilénico)glicoles. Los dioles ramificados incluyen dioles ramificados alifáticos de C₄-C₁₆. El diol ramificado puede tener 4-12 átomos de carbono. En algunas formas de realización, el diol ramificado puede tener 4-10 átomos de carbono. En otras formas de realización, el diol ramificado puede tener 4-8 átomos de carbono.

60 En algunas formas de realización, los alquilenoles incluyen dioles alifáticos ramificados de C₄-C₅. Los ejemplos de dioles ramificados incluyen, pero no se limitan a, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetilpentanodiol y similares. El diol puede ser un diol cicloalifático que tiene entre 6-20 átomos de carbono, con la condición de que, si se usa un ciclohexanodiol, este se incluya con al menos un diol cíclico o ramificado adicional. Por ejemplo, se puede usar isosorbida o una mezcla de (cis, trans)1,3-ciclohexanodimetanol y (cis, trans)1,4-ciclohexanodimetanol. Los ejemplos de diol aromático pueden incluir xilenglicol e hidroquinona. En una forma de

realización, el diol puede ser 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, dímero-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), poli(éter de etileno) glicoles, poli(éter de butileno) glicoles, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetilpentanodiol, isosorbida o una mezcla de (cis, trans) 1,3-ciclohexanodimetanol y (cis, trans) 1,4 ciclohexanodimetanol, xilenglicol o hidroquinona.

El primer alquilendiol puede ser un diol de cadena lineal o ramificada que tiene 3 a 12 átomos de carbono por molécula. Los ejemplos de primeros dioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, dodecanodiol o una combinación de dos o más de los mismos. En algunas formas de realización, el primer alquilendiol es etilenglicol.

Los ejemplos de segundos alquilendiolos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, dodecanodiol o una combinación de dos o más de los mismos. En algunas formas de realización, el segundo alquilendiol es distinto del etilenglicol. En algunas formas de realización, el segundo alquilendiol es butanodiol.

En algunas formas de realización, el copoliéster puede incluir un componente de diol que comprende de 45 a 75 % molar de etilenglicol y del 5 al 25% molar de al menos un diol distinto de etilenglicol en base al % molar total del componente de diol.

El segundo prepolímero se puede preparar usando procedimientos adecuados conocidos en la técnica. Por ejemplo, el sulfonato aromático, o una sal del mismo, o el éster del mismo pueden hacerse reaccionar con un segundo alquilendiol a una temperatura y presión adecuadas durante una cantidad de tiempo suficiente para obtener el segundo prepolímero. Se pueden emplear condiciones de esterificación adecuadas para la preparación del segundo prepolímero. Por ejemplo, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C o inferior. Esto puede incluir una temperatura de aproximadamente 200°C o inferior, aproximadamente 100°C o inferior, a aproximadamente 80°C o inferior, a aproximadamente 50°C o inferior, a aproximadamente 45°C o inferior, a aproximadamente 40°C o inferior, a aproximadamente 35°C o inferior, a aproximadamente 30°C o inferior, a aproximadamente 25°C o inferior o a aproximadamente 20°C o inferior, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. La reacción se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 30 bares, aproximadamente 2 bares a aproximadamente 20 bares, aproximadamente 3 bares a aproximadamente 10 bares, aproximadamente 4 bares a aproximadamente 5 bares, y varía entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, la presión de reacción es de hasta aproximadamente 20 bares, hasta aproximadamente 10 bares, hasta aproximadamente 5 bares, hasta aproximadamente 3 bares, hasta aproximadamente 2 bares, hasta aproximadamente 1 bar, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. La reacción puede llevarse a cabo durante un período de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos, aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, aproximadamente 5 horas a aproximadamente 8 horas, aproximadamente 8 horas a aproximadamente 15 horas, aproximadamente 15 horas a aproximadamente 25 horas, aproximadamente 25 h a aproximadamente 40 h, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, la reacción de un sulfonato aromático, una sal del mismo o un éster del mismo con un alquilendiol se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 160°C a aproximadamente 195°C a una presión de hasta aproximadamente 4 bares durante un período de aproximadamente 2 h a aproximadamente 3 h. En algunas formas de realización, la reacción de un sulfonato aromático, una sal del mismo o un éster del mismo con un alquilendiol se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 160°C a aproximadamente 215°C a una presión de hasta aproximadamente 4 bares durante un período de aproximadamente 2 h a aproximadamente 3 h.

El copoliéster sulfonado puede producirse mediante técnicas de polimerización adecuadas conocidas en la técnica. Por ejemplo, el primer prepolímero y el segundo prepolímero pueden polimerizarse usando técnicas de policondensación adecuadas conocidas en la técnica. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado se produce mediante cualquiera de las técnicas de policondensación convencionales en estado fundido o sólido. El procedimiento de policondensación por fusión puede llevarse a cabo en modo discontinuo, semicontinuo o continuo. El procedimiento se realiza mejor en un reactor equipado con una columna de destilación y un agitador u otro medio de agitación. La columna de destilación separa el producto volátil de reacción (agua y/o alcohol) de los reactivos volátiles (por ejemplo, etilenglicol). El uso de una columna de destilación permite la operación en una relación molar más baja de etilenglicol a ácido tereftálico, lo cual sirve para suprimir la formación de DEG. La policondensación en estado fundido se puede llevar a cabo en un procedimiento convencional como PTA, DMT y glucólisis de PET PCR. Cuando se usa ácido tereftálico en el procedimiento de polimerización, el producto de reacción volátil será agua; cuando se usa un éster como el tereftalato de dimetilo, el producto de reacción volátil será el alcohol correspondiente (como el metanol), junto con cantidades más pequeñas de agua. El procedimiento continuo de polimerización puede usarse para preparar poliésteres.

El procedimiento del primer aspecto de la invención incluye hacer reaccionar el copolímero sulfonato metálico reaccionado con un bloque de poliéster de cristalización rápida, para proporcionar un copoliéster sulfonado amorfo. El poliéster de cristalización rápida se puede agregar en cualquier etapa del procedimiento de síntesis de copoliéster. Por ejemplo, se puede agregar al final de la esterificación o antes del final de la reacción de policondensación. En una forma de realización, el poliéster de cristalización rápida se agrega al final de la policondensación. En algunas formas

de realización, el poliéster de cristalización rápida se puede agregar al menos una etapa que se lleva a cabo antes, durante y después de la reacción de polimerización. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida tiene un grado de polimerización que puede variar de 2 a más de 100. Por ejemplo, el grado de polimerización puede variar de al menos aproximadamente 5, al menos aproximadamente 10, al menos aproximadamente 20, al menos aproximadamente 25, al menos aproximadamente 30, al menos aproximadamente 40 o al menos aproximadamente 50, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida tiene un grado de polimerización de al menos aproximadamente 20. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida tiene un grado de polimerización de más de aproximadamente 50.

Los polímeros de cristalización rápida adecuados se conocen en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polipropileno (PTT), naftalato de polibutileno (PBN), poliéster de cristalización rápida, naftalato de polipropileno (PTN) o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. El poliéster de cristalización rápida presente en el producto de copoliéster sulfonado se obtiene de la reacción de polimerización de al menos un ácido dicarboxílico aromático o alifático o éster del mismo y alquilendiol. El ácido dicarboxílico aromático útil para obtener el poliéster de cristalización rápida es ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 3,4'-difenil éter dicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido ftálico o ácido 4,4'-metilénbis(benzoico), mientras que el éster del ácido dicarboxílico aromático que puede usarse para obtener el poliéster es tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, 2,6-naftalato de dimetilo, dicarboxilato de éter de dimetil-3,4'-difenilo, hexahidroftalato de dimetilo, 2,7-naftalato de dimetilo, ftalato de dimetilo o dimetil-4,4'-metilénbis(benzoato), o combinaciones de cualesquiera dos o más de los mismos. El alquilendiol es etilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol y hexanodiol, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

El poliéster de cristalización rápida se agrega a la composición de copoliéster sulfonado en diversas cantidades. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida se agrega en una cantidad que varía de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 99% en peso del peso total del copoliéster sulfonado. Esto incluye formas de realización en las que la cantidad varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 99%, de aproximadamente 20% a aproximadamente 95%, de aproximadamente 30% a aproximadamente 92%, de aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% y de aproximadamente 60% a aproximadamente 75% del peso total de la composición de copoliéster, y oscila entre dos cualesquiera de estos valores o menos que cualquiera de estos valores. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida puede constituir desde aproximadamente 0.01% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 70% en peso, aproximadamente 80% en peso, aproximadamente 90.0% en peso, aproximadamente 95.0% en peso, aproximadamente 99.0% en peso, y oscila entre dos cualesquiera de estos valores o menos que cualquiera de estos valores. Sin embargo, son posibles otras cantidades. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida se agrega en una cantidad de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 30% en peso del peso total del copoliéster. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida se agrega en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso del peso total del copoliéster. En algunas formas de realización, el poliéster de cristalización rápida se agrega en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso del peso total del copoliéster. En otras formas de realización, el poliéster de cristalización rápida se agrega en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso del peso total del copoliéster. En una forma de realización, el copoliéster incluye aproximadamente 15 a aproximadamente 30% en peso de al menos un poliéster de cristalización rápida. En otra forma de realización, el copoliéster incluye aproximadamente 10 a aproximadamente 25% en peso de al menos un poliéster de cristalización rápida.

En una forma de realización, el primer prepolímero, el segundo prepolímero y el poliéster de cristalización rápida están conectados entre sí a través de un enlace de éster.

El procedimiento del primer aspecto de la invención incluye cristalizar el copoliéster sulfonado amorfo para formar un copoliéster sulfonado cristalizado. Se pueden usar técnicas de cristalización adecuadas conocidas en la técnica para producir el copoliéster sulfonado cristalizado. La reacción de cristalización puede realizarse calentando el copoliéster amorfo a una temperatura adecuada durante un período de tiempo adecuado. Por ejemplo, la cristalización se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 300°C, aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C, aproximadamente 50°C a aproximadamente 250°C, aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C y aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C, y varía entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado amorfo se cristaliza a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110°C a aproximadamente 150°C para producir un copoliéster sulfonado cristalizado.

La reacción de producir el primer prepolímero y/o el segundo prepolímero puede incluir además la adición de uno o más aditivos. En algunas formas de realización, el aditivo es un agente de nucleación, agente ramificador, extensor de cadena, antioxidante, plastificantes, agente estabilizante, un agente colorante u otros aditivos. También se pueden agregar aditivos antes o durante o después de la reacción de polimerización para impartir la propiedad requerida al copoliéster resultante. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a colorantes; pigmentos; aditivos ignífugos como éter

decabromodifenílico y triarilfosfatos, como trifenilfosfato; agentes de refuerzo tales como fibras de vidrio; estabilizadores térmicos; estabilizadores de luz ultravioleta, auxiliares de procedimiento, modificadores de impacto, aditivos que mejoran el flujo, ionómeros, polímeros de cristal líquido, fluoropolímeros, olefinas que incluyen olefinas cíclicas, poliamidas y copolímeros de acetato de vinilo y etileno.

5 Los aditivos descritos en el presente documento, por ejemplo, el plastificante, el agente antioxidante, el agente estabilizante y el oligómero con extremo encapsulado, si están presentes, se pueden incorporar, por ejemplo, a una concentración de aproximadamente 0.001% en peso, aproximadamente 0.01% en peso, aproximadamente 0.02 % en peso, aproximadamente 0.05% en peso, aproximadamente 0.1% en peso, aproximadamente 0.5% en peso, aproximadamente 1.0% en peso, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 10.0% en peso, aproximadamente 15.0% en peso, aproximadamente 20.0% en peso, aproximadamente 30.0 % en peso, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. Otros aditivos, como por ejemplo, el agente de nucleación y el agente de ramificación, si están presentes, pueden incorporarse, por ejemplo, a una concentración de aproximadamente 0.1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 5000 ppm, aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 7500 ppm, aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 2000 ppm, aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 1000 ppm, o aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 500 ppm, y oscila entre dos cualesquiera de estos valores o menos que cualquiera de estos valores.

En el presente documento se divulga un copoliéster obtenido por los procedimientos de primer aspecto de la invención, en el que el copoliéster incluye 40% en peso a 90% en peso del primer prepolímero que tiene un grado de polimerización ≥ 4 , inclusive, 5% en peso a 30 % en peso del segundo prepolímero que tiene un grado de polimerización ≥ 2 , inclusive, 5% en peso a 30% en peso del poliéster de cristalización rápida que tiene un grado de polimerización superior a 20, y uno o más de un plastificante líquido, un agente de nucleación, un agente de ramificación, un agente antioxidante y un agente estabilizante.

Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, un plastificante líquido, un agente de nucleación, un agente de ramificación, un agente antioxidante, un agente estabilizador y un oligómero con extremo encapsulado. En algunas formas de realización, el aditivo puede ser un agente de ramificación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm, un agente de nucleación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm, un plastificante líquido en una cantidad de 0.5 a 2% en peso, y al menos un agente antioxidante en una cantidad que varía de 0.1 a 5%. Otros agentes útiles para el propósito de la presente divulgación incluyen al menos un oligómero con extremo encapsulado en una cantidad de 1 a 20% en peso.

El agente de ramificación puede ser, pero no se limita a, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico); trimetil-1,2,4-benzenotricarboxilato; anhídrido 1,2,4-benzenotricarboxílico (anhídrido trimelítico); ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico; ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico); dianhídrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (anhídrido piromelítico); dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico; dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico; ácido cítrico; ácido tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxílico; ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico; pentaeritritol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol; ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico; sorbitol; glicerina; o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. En particular, los agentes de ramificación pueden incluir pentaeritritol, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido piromelítico y sorbitol.

Se cree que el agente de nucleación mejora la cristalinidad y aumenta la temperatura de deformación por calor del producto de poliéster. El agente de nucleación puede ser orgánico o inorgánico. Los ejemplos de agentes de nucleación inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, silicato de calcio, polvo de nano sílice, talco, microtalco, ailyn, caolinita, montmorillonita, mica sintética, sulfuro de calcio, nitruro de boro, sulfato de bario, óxido de aluminio, óxido de neodimio o una sal metálica de fenilfosfonato. El agente de nucleación inorgánico puede ser modificado por un material orgánico para mejorar su dispersabilidad en el producto de poliéster de la presente descripción.

Los ejemplos de agentes de nucleación orgánicos incluyen, pero no se limitan a, sales metálicas de ácido carboxílico, tales como benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de litio, benzoato de calcio, benzoato de magnesio, benzoato de bario, tereftalato de litio, tereftalato de sodio, tereftalato de potasio, oxalato de calcio, laurato de sodio, laurato de potasio, miristato de sodio, miristato de potasio, miristato de calcio, octacosanoato de sodio, octacosanoato de calcio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de bario, montanato de sodio, montanato de calcio, toluoilato de sodio, salicilato de sodio, salicilato de potasio, salicilato de zinc, dibenzoato de aluminio, dibenzoato de potasio, dibenzoato de litio, β -naftalato de sodio y ciclohexano carboxilato de sodio; sulfonatos orgánicos tales como p-toluenosulfonato de sodio y sulfoisofalato de sodio; amidas de ácido carboxílico tales como amida de ácido esteárico, amida de ácido etilenbislaurico, amida de ácido palmítico, amida de ácido hidroxiesteárico, amida de ácido erúxico y trimesato de tris(t-butilamida); sales metálicas de compuestos fosfóricos tales como bencilideno sorbitol y derivados de los mismos, fosfato de sodio-2,2'-metilbis (4,6-di-t-butilfenilo) y 2,2-metilbis (4,6-di-t-butilfenilo) sodio y similares, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

Los ejemplos de plastificantes líquidos incluyen, pero no se limitan a, N-isopropilbencenosulfonamida, N-tert-butilbencenosulfonamida, N-pentilbencenosulfonamida, N-hexilbencenosulfonamida, N-n-octilbencenosulfonamida, N-metil-N-butilbencenosulfonamida, N-metil-N-etilbencenosulfonamida, N-metil-N-propilbencenosulfonamida, N-etil-

N-propilbencenosulfonamida, N-etil-p-etilbencenosulfonamida, N-etil-p-(t-butil)bencenosulfonamida, N-butil-p-butilbenceno sulfonamida, N-butil tolueno sulfonamida, N-t-octil tolueno sulfonamida, N-etil-N-2-etilhexil tolueno sulfonamida, N-etil-N-t-octil tolueno sulfonamida y tri-octiltrimetitato y similares, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

- 5 Entre los ejemplos de agentes antioxidantes se incluyen, pero no se limitan a, Irganox® 1010, Irganox® 1076, Irgafos® 126 e Irgafos® 168. De modo similar, nitrato de cobre (hasta 150 ppm) junto con yoduro de potasio, bromuros de potasio (hasta 1000 ppm) o cualquier otro estabilizador de luz & UV que se pueda agregar para mejorar la resistencia a la intemperie de los polímeros.

- 10 Los ejemplos de agentes estabilizantes incluyen, pero no se limitan a, ácido ortofosfórico, trimetilfosfato (TMP), trifetilfosfato (TEPA) o acetato de trietilfosfeno (TEPA). En algunas formas de realización, se usa un ácido orto-fosfórico como agente estabilizante.

Los ejemplos de oligómeros con extremo encapsulado incluyen, pero no se limitan a, oligómeros de politereftalato de etileno, politereftalato de butileno, politereftalato de trimetileno, polinaftalato de trimetileno y polinaftalato de butileno y similares, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

- 15 Los procedimientos y productos descritos en el presente documento pueden incluir otros aditivos adecuados conocidos en la técnica tales como, pero no se limitan a, pigmentos, aditivos ignífugos como éter de decabromodifenilo y triarilfosfatos, como trifetilfosfato, agentes de refuerzo como fibras de vidrio, estabilizadores térmicos, auxiliares de procedimiento de estabilizadores de luz ultravioleta, modificadores de impacto, aditivos que mejoran el flujo, ionómeros, polímeros de cristal líquido, fluoropolímeros, olefinas que incluyen olefinas cíclicas, poliamidas y copolímeros de acetato de vinilo etileno.

- 20 En una forma de realización, el procedimiento del primer aspecto de la invención también incluye someter el copolímero cristalizado a condiciones de polimerización en estado sólido. Dicha acción aumenta el peso molecular y la viscosidad intrínseca del copolímero. La polimerización en estado sólido se realiza bajo vacío o en presencia de una corriente de un gas inerte. Los gases inertes adecuados incluyen, pero no se limitan a, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, neón, criptón, xenón y similares. Las temperaturas de polimerización en estado sólido adecuadas pueden variar desde una temperatura igual o superior a la temperatura de reacción de polimerización hasta una temperatura por debajo de su punto de fusión. Por ejemplo, la reacción de polimerización en estado sólido se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 400°C o inferior, aproximadamente 300°C o inferior, aproximadamente 200°C o inferior, aproximadamente 100°C o inferior, aproximadamente 80°C o inferior, a aproximadamente 50°C o menos, a aproximadamente 45°C o menos, a aproximadamente 40°C o menos, a aproximadamente 35°C o menos, a aproximadamente 30°C o menos, a aproximadamente 25°C o menos o a aproximadamente 20°C o menos, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. En algunas formas de realización, la polimerización en estado sólido se realiza a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 400°C, aproximadamente 80°C a aproximadamente 350°C, aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C, aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C, aproximadamente 180°C a aproximadamente 200°C, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye. El copoliéster puede polimerizarse en estado sólido durante un tiempo suficiente para aumentar su peso molecular o su IV al valor deseado. Por ejemplo, la reacción de polimerización en estado sólido se puede llevar a cabo durante un período de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos, aproximadamente 1 h a aproximadamente 5 h, aproximadamente 5 h a aproximadamente 8 h, aproximadamente 8 h a aproximadamente 15 h, aproximadamente 15 h a aproximadamente 25 h, aproximadamente 25 h a aproximadamente 40 h, y oscila entre cualesquiera dos de estos valores y los incluye.

- 45 En una forma de realización, el copoliéster cristalizado se somete a polimerización en estado sólido colocando el polímero granulado o pulverizado en una secadora giratoria de un gas inerte, tal como nitrógeno, o a un vacío de 1 torr (0.00133322 bares), a una temperatura elevada, superior a 150°C, pero por debajo de la temperatura de fusión, durante un período de aproximadamente 4 a aproximadamente 16 horas. En algunas formas de realización, la polimerización en estado sólido se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 180°C a aproximadamente 200°C, lo que da como resultado un aumento de la viscosidad inherente a aproximadamente 0.5 dl/g.

- 50 Los procedimientos descritos en el presente documento pueden modificarse para proporcionar copoliésteres con propiedades deseadas tales como peso molecular, contenido de oligómeros y viscosidad inherente. En algunas formas de realización, la viscosidad intrínseca del copoliéster es al menos 0.250 dL/g. En una forma de realización, el copoliéster, después de la polimerización en estado sólido, tiene una viscosidad inherente de al menos 0.250 dL/g y un contenido de oligómero inferior al 1.2% en peso, preferiblemente inferior al 1.0% en peso y más preferiblemente inferior al 0.5%. A pesar de tener un alto % en peso de residuo sulfonado, el copoliéster descrito en el presente documento puede cristalizarse mediante SSP. El copoliéster es insoluble en agua. Por lo tanto, se puede usar agua mientras se cortan los gránulos en el procedimiento de moldeado. Además, el copoliéster tiene suficiente resistencia a la fusión para mezclarse con diversos poliésteres o poliamidas de alta viscosidad intrínseca.

El procedimiento del primer aspecto de la invención puede incluir poner en contacto un componente de ácido dicarboxílico que tiene aproximadamente 45 a aproximadamente 95% molar de residuo de ácido tereftálico, y hasta aproximadamente 15% molar de al menos un residuo de ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico, con un

- componente diol que tiene de aproximadamente 45 a aproximadamente 75% molar de etilenglicol y hasta aproximadamente 25% molar de al menos un diol distinto de etilenglicol, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 240°C a aproximadamente 260°C a una presión de hasta aproximadamente 4 bares durante aproximadamente 2 a aproximadamente 3 h para formar un éster intermedio; poner en contacto un componente sulfonado que comprende aproximadamente 5 a aproximadamente 40% molar de un residuo que es un monómero sulfonado terminado en hidroxilo o un monómero sulfonado terminado en carboxilo basado en el % molar total de ácido o alcohol con el éster intermedio para obtener una mezcla de reacción; someter la mezcla de reacción a una presión en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 500 torr a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 240 a aproximadamente 260°C durante hasta aproximadamente 30 minutos para obtener un prepolímero; someter el prepolímero a policondensación en presencia de ácido fosfórico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 280 a aproximadamente 290°C a una presión de menos de aproximadamente 0,2 mbar durante aproximadamente 2 a aproximadamente 3 h para obtener un polímero; poner en contacto el polímero con hasta aproximadamente 30% en peso de al menos un poliéster de cristalización rápida para obtener un poliéster fundido; cristalizar el poliéster fundido a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110°C a aproximadamente 150°C para producir un poliéster cristalizado; y calentar el poliéster cristalizado al vacío a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 195°C durante aproximadamente 10 a aproximadamente 20 h para la polimerización en estado sólido. El copoliéster exhibe una viscosidad inherente de al menos aproximadamente 0.25 dL/g y menos de aproximadamente 1.0% en peso de contenido de oligómero después del aumento de la viscosidad intrínseca en la polimerización en estado sólido.
- El copoliéster puede prepararse tratando proporciones molares iguales de residuos de ácido dicarboxílico (100% molar) y residuos de diol (100% molar) para formar unidades repetitivas (100% molar). Los porcentajes molares proporcionados en la presente descripción, por lo tanto, pueden basarse en los moles totales de residuos ácidos, los moles totales de residuos de diol o los moles totales de unidades repetidas. Por ejemplo, un componente sulfonado que contiene 35% molar de un residuo de un monómero sulfonado terminado en hidroxilo y un monómero sulfonado terminado en carboxilo basado en el % molar total de ácido o alcohol, significa que el poliéster contiene 30% molar del componente sulfonado de un total de 100 % molar de diácido, diol o la unidad de repetición. Por lo tanto, hay 30 moles de componente sulfonado entre cada 100 moles de unidades repetitivas. De manera similar, el polímero en bloque que contiene 35% molar de un componente sulfonado basado en los residuos ácidos totales contiene 35% molar de componente sulfonado de un total de 100% molar de residuos ácidos.
- En este documento se describe un copoliéster modificado producido por los procedimientos descritos anteriormente. El copoliéster es capaz de mejorar la afinidad de tinción de los poliésteres tales como PET y la resistencia de las poliamidas a las manchas y la suciedad. El copoliéster modificado incluye al menos un bloque de copolímero sulfonado de metal y es cristizable y puede mejorarse mediante polimerización en estado sólido para lograr el peso molecular deseado y la viscosidad intrínseca y reducir el contenido de oligómero. El copoliéster puede incluir un copolímero sulfonado que comprende un componente sulfonado que incluye 5 a 40% molar de un residuo que es monómero sulfonado terminado en hidroxilo o monómero sulfonado terminado en carboxilo basado en el % molar total de ácido o alcohol. Como alternativa, el copoliéster puede incluir un copolímero que comprende un componente sulfonado que incluye del 15 al 35% molar de un residuo que es monómero sulfonado terminado en hidroxilo o monómero sulfonado terminado en carboxilo basado en el % molar total de ácido o alcohol.
- También se describe en el presente documento un copoliéster obtenido por el procedimiento descrito en el presente documento. El copoliéster incluye del 40 al 90% de un primer prepolímero que tiene un grado de polimerización entre 4 y 10, que comprende dicarboxilato de alquilenarilo derivado de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos o un éster de los mismos y uno o más alquiliendoles; 5 a 30% en peso de un segundo prepolímero que tiene un grado de polimerización entre 2 y 5, que incluye poliéster sulfonato metálico obtenido de al menos un ácido dicarboxílico aromático sulfonado metálico o éster del mismo y etilenglicol; 5 a 30% en peso de uno o más bloques de poliéster de cristalización rápida que tienen un grado de polimerización superior a 20; uno o más plastificantes líquidos en una cantidad de 0.5 a 2% en peso; al menos un agente de nucleación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; al menos un agente de ramificación en una cantidad de 10 ppm a 2000 ppm; al menos un agente antioxidante en una cantidad que varía de 0.1 a 5% en peso; al menos un agente estabilizante; al menos un aditivo, u opcionalmente, al menos un oligómero con extremo encapsulado en una cantidad de 1 a 20% en peso. El copoliéster se caracteriza por al menos una de las siguientes propiedades: viscosidad intrínseca superior a 0.25 dL/g; contenido de oligómero inferior al 1.2% en peso; contenido de dietileno inferior al 0.5% en peso; grupo terminal carboxílico menos de 50 meq/kg, cristalinidad superior al 25%; y contenido de sal sulfonada superior al 15%.
- El procedimiento del primer aspecto de la invención puede incluir además la mezcla por fusión del copoliéster sulfonado con nailon o poliéster, extrudiendo un filamento e hilando el filamento para obtener una fibra o hilo. El copoliéster sulfonado se puede mezclar por fusión con un nailon o un poliéster en cantidades adecuadas para obtener la composición de poliamida o poliéster sulfonado con las propiedades deseadas. Las condiciones adecuadas de mezcla por fusión son conocidas en la técnica. Generalmente, hasta el 25% en peso del copoliéster sulfonado o lote maestro del mismo se mezcla en poliéster para mejorar su afinidad de tinción por los tintes catiónicos, y hasta el 30% en peso del copoliéster sulfonado se mezcla con nailon para mejorar la resistencia a las manchas.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un producto de copoliéster sulfonado hecho mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención; el producto de copoliéster exhibe al menos uno de: un

5 contenido de oligómero de menos de 1.5% en peso; un contenido de dietileno de menos del 1.5% en peso; un grupo terminal carboxílico de menos de 100 meq/kg; una cristalinidad superior al 20%; y un contenido de sal sulfonada superior al 15% en peso; en donde: una mezcla del copoliéster sulfonado con politereftalato de etileno exhibe una mayor afinidad de tinción catiónico que un politereftalato de etileno no mezclado; o una mezcla del copoliéster sulfonado con un nailon exhibe una resistencia mejorada a las manchas a baja temperatura en comparación con un nailon no mezclado. El copoliéster sulfonado en dicho producto de copoliéster puede incluir: al menos 70% en peso de copolímero sulfonado, y al menos 30% en peso de un poliéster de cristalización rápida, en donde el copolímero incluye un componente de ácido dicarboxílico que comprende 45 a 95 moles % de residuo de ácido tereftálico y hasta 15% molar de al menos un residuo de ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico; un componente sulfonado que comprende del 5 al 40% molar de un residuo que es monómero sulfonado terminado con hidroxilo o monómero sulfonado terminado con carboxilo basado en el % molar total de ácido o alcohol; o un componente de alquilendiol que comprende 45 a 75% molar de etilenglicol y hasta 25% molar de al menos un alquilendiol distinto de etilenglicol. El copoliéster puede tener una viscosidad inherente de al menos 0.250 dL/g y un contenido de oligómero inferior a menos de 1.2% en peso después de la mejora de la viscosidad intrínseca en la polimerización en estado sólido. En una forma de realización, la viscosidad inherente del poliéster está en el intervalo de 0.30 a 0.50 dL/g y la cristalinidad es superior al 25%. Los copoliésteres sulfonados se pueden extrudir y/o moldear para obtener fibras y otros artículos. Las fibras obtenidas de la mezcla del co-poliéster sulfonado y el poliéster (PET) tienen una propiedad teñible catiónica superior. Las fibras obtenidas de la mezcla de copoliéster sulfonado y nailones tienen resistencia mejorada a las manchas.

20 Copoliésteres sulfonados modificados se pueden usar en aplicaciones de fibra o hilo. El copoliéster sulfonado incluye al menos un poliéster; al menos un copolímero sulfonado y al menos un poliéster de cristalización rápida y opcionalmente uno o más aditivos. El copolímero sulfonado presente en el producto de copoliéster sulfonado se obtiene de la reacción de polimerización de al menos un ácido dicarboxílico sulfonado o un éster del mismo y alquilendiol.

25 El ácido dicarboxílico sulfonado útil para obtener el copolímero sulfonado incluye, pero no se limita a, ácido tereftálico sulfonado, ácido isoftálico sulfonado (NaSIPA), ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico sulfonado (NaDIMSIP), ácido 3,4'-difeníl éter dicarboxílico sulfonado, ácido hexahidroftálico sulfonado, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico sulfonado, ácido ftálico sulfonado y ácido 4,4'-metilenbis(benzoico) sulfonado, mientras que el éster del ácido dicarboxílico aromático sulfonado que puede usarse para obtener el copolímero sulfonado es tereftalato sulfonado de dimetilo, isoftalato de dimetilsulfonato (DIMSIP), 2,6-naftalato sulfonado de dimetilo, éter sulfonado de dimetil-3,4'-difenílo, dicarboxilato sulfonado de dimetilo, 2,7-naftalato sulfonado de dimetilo, ftalato sulfonado de dimetilo o 4,4'-metilenbis(benzoato) sulfonado de dimetilo. El alquilendiol usado para obtener el copolímero sulfonado incluye, pero no se limita a, etilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol o una combinación de dos o más de los mismos. Los aditivos adecuados útiles para obtener el copolímero sulfonado incluyen, pero no se limitan a, agente de nucleación, agente de ramificación, extensor de cadena, antioxidante, plastificantes, agente estabilizante, etc.

35 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, por medio del presente documento se proporciona un lote maestro de copoliéster sulfonado cristalizabile, hecho mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención. El lote maestro contiene $\geq 15\%$ en peso de sal sulfonada y, opcionalmente, un compatibilizador de hasta el 10% en peso de la composición total, de modo que en la polimerización en estado sólido se puede llevar al nivel de I.V., y tiene un contenido de oligómero de menos del 1.5% en peso, menos del 1.2% en peso, preferiblemente por debajo del 0.5% en peso, lo más preferiblemente de 0.25% en peso del copoliéster sulfonado.

Una mezcla del copoliéster sulfonado con politereftalato de etileno puede exhibir una mayor afinidad de tinción catiónico que un politereftalato de etileno no mezclado. Una mezcla del copoliéster sulfonado con un nailon puede exhibir una resistencia mejorada a las manchas a baja temperatura en comparación con un nailon no mezclado.

45 El copoliéster puede exhibir una afinidad de tinción catiónico superior al poliéster (PET) y una resistencia a las manchas mejorada a los nilones a baja temperatura. El copoliéster puede fabricarse mediante el procedimiento de condensación en estado fundido descrito anteriormente para tener una viscosidad inherente de al menos aproximadamente 0.25 dl/g, y a menudo tan alta como aproximadamente 0.35 dl/g o mayor, sin tratamiento adicional. El producto hecho mediante polimerización en fusión, después de extrudir, enfriar y granular, está en estado amorfo (no cristalino). El producto puede hacerse semicristalino calentándolo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 110°C a aproximadamente 150°C durante un período prolongado de tiempo (aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas). Esto induce la cristalización, de modo que el producto puede calentarse hasta por debajo de la temperatura de fusión del poliéster para elevar el peso molecular y obtener la viscosidad intrínseca deseada.

50 El lote maestro de copoliéster sulfonado cristalizabile puede tener una viscosidad intrínseca equivalente de politereftalato de etileno de hasta 1.2 dL/kg. El lote maestro puede combinarse adicionalmente con composiciones de poliéster o poliamida. En algunas formas de realización, el copoliéster en polimerización en estado sólido se lleva a una viscosidad intrínseca equivalente de PET deseada de hasta 1.2 dL/kg. En algunas formas de realización, el poliéster sulfonado tiene un contenido de oligómero de menos de aproximadamente 0.5% en peso. También se divulga un procedimiento para fabricar un ionómero de copoliéster con una viscosidad en estado fundido de al menos 8000 P y bajos contenidos de oligómero. Los procedimientos proporcionan un copoliéster sulfonado con propiedades beneficiosas tales como, por ejemplo, viscosidad intrínseca y peso molecular deseados, cristalinidad mejorada (por ejemplo, al menos 25% de cristalinidad), menor contenido de oligómeros (por ejemplo, menos del 1.2% en peso) y

menor contenido de grupo carboxílico extremo (por ejemplo, menos de 50 meq/kg). El copoliéster sulfonado puede emplearse en aplicaciones de extrusión y moldeo. El copoliéster sulfonado se puede mezclar por fusión y/o extrudir con politereftalato de etileno (PET) para mejorar su capacidad de tinción catiónico. El copoliéster sulfonado se puede fundir y/o extrudir con nailon para mejorar su resistencia a las manchas y la suciedad. El producto de copoliéster sulfonado puede usarse en una cantidad que varía de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 20% en peso con termoplásticos de formación de fibras que incluyen, pero no se limitan a, poliésteres (tales como PET, PBT, PTT) y poliamidas (nailon-6, nailon-66, etc.).

En algunas formas de realización, el lote maestro de copoliéster sulfonado cristizable del tercer aspecto de la invención incluye $\geq 15\%$ en peso de una sal sulfonada que tiene una viscosidad intrínseca equivalente de politereftalato de etileno de hasta 1.2 dL/kg. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado cristizable tiene un contenido de oligómero de menos de aproximadamente 0.5% en peso. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado cristizable actúa como un compatibilizador entre poliéster o nailon. En algunas formas de realización, el copoliéster sulfonado cristizable incluye un compatibilizador de hasta el 10% en peso de la composición total a base de poliéster o nailon.

También se describen procedimientos para preparar fibras coloreadas de poliéster o poliamida, en donde el procedimiento incluye la mezcla en fusión de un una resina de poliamida o poliéster, un agente colorante y un copoliéster sulfonado cristalizado, en donde el copoliéster sulfonado exhibe al menos uno de: una viscosidad intrínseca superior a 0.25 dL/g; un contenido de oligómero de menos de 0.5% en peso; un contenido de dietileno de menos de 0.5% en peso; un contenido de grupo carboxílico extremo de menos de 50 meq/kg; una cristalinidad superior al 25%; y un contenido de sal sulfonada mayor o igual a 15% en peso.

Los agentes colorantes adecuados para su uso en fibras son conocidos en la técnica y pueden incluir, pero no limitarse a: colorantes, pigmentos inorgánicos u orgánicos, o mezclas de estos. En algunas formas de realización, los agentes colorantes incluyen colorantes tales como, pero sin limitación, azoicos, azometina, metina, antraquinona, ftalocianina, dioxazina, flavantona, indantrona, antrapirimidina, o tintes de complejos metálicos. En una forma de realización, el agente colorante es un óxido metálico, óxido metálico mixto, sulfuro metálico, ferrita de zinc, pigmento de aluminosulfosilicato de sodio, negro de humo, ftalocianina, quinacridona, compuesto azoico de níquel, agente colorante monoazoico, antraquinona o perileno. En algunas formas de realización, el agente colorante es azul disolvente 132, amarillo disolvente 21, rojo disolvente 225, rojo disolvente 214 y violeta disolvente 46, negro de humo, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, óxido de zinc, azul ultramarino, aluminato de cobalto, óxidos de hierro, azul pigmento 15, azul pigmento 60, marrón pigmento 24, rojo pigmento 122, rojo pigmento 147, pigmento rojo 149, pigmento rojo 177, pigmento rojo 178, pigmento rojo 179, pigmento rojo 202, pigmento rojo 272, pigmento violeta 19, pigmento violeta 29, pigmento verde 7, pigmento amarillo 119, pigmento amarillo 147 y pigmento amarillo 150, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

Dependiendo del color deseado, se puede usar cualquier cantidad de agentes colorantes diferentes en proporciones variables. En algunas formas de realización, el agente colorante puede constituir de aproximadamente 0.001% en peso, aproximadamente 0.01% en peso, aproximadamente 0.1% en peso, aproximadamente 0.5% en peso, aproximadamente 1% en peso, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 8% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 15% en peso, aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 25% en peso, aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 50% en peso de la composición total, y oscila entre cualesquiera dos de estos dos valores o menos de cualquiera de estos valores. Sin embargo, son posibles otras cantidades. La cantidad particular depende del color deseado de la composición de fibra. En algunas formas de realización, la composición incluye aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 10% en peso del agente colorante.

El agente colorante se puede agregar en cualquier momento durante el proceso. Por ejemplo, el agente colorante se agrega durante la formación del primer prepolímero, el segundo prepolímero o durante o después de la reacción de polimerización. En algunas formas de realización, el agente colorante se puede combinar primero con el primer prepolímero, el segundo prepolímero, el polímero de cristalización rápida, el copoliéster sulfonado, el poliéster o la poliamida o una mezcla de los mismos para formar un concentrado de color que puede usarse posteriormente en el procedimiento de formación de fibras. En algunas formas de realización, el agente colorante se puede agregar durante o después del procedimiento de formación de fibras. En algunas formas de realización, el agente colorante se puede usar para teñir el producto textil o de fibra incoloro.

En algunas formas de realización, el copoliéster se utiliza para fabricar tonos coloreados y profundos de tela o hilos, y componentes plásticos. En algunas formas de forma de realización, el copoliéster se utiliza para fabricar fibras de colores profundos y brillantes mediante el uso de al menos un procedimiento de extrusión e hilado como, por ejemplo, moldeo por soplado y fraguado en caliente o moldeo por soplado y fraguado en frío. La coloración de las fibras generalmente se realiza mezclando poliéster o nailon con colorante (también conocido como tinción en solución) y luego extruyendo o hilando; o primero hacer hilo blanco y someterlo a tinción; o primero haciendo telas, alfombras, etc. y luego sometiéndolas a tinción. Los copoliésteres sulfonados descritos en el presente documento pueden usarse, pero no se limitan a, aplicaciones textiles tales como la preparación de fibras, hilos, etc. El material obtenido del uso del copoliéster sulfonado exhibe una afinidad de tinción superior a los materiales colorantes básicos reactivos, agentes

colorantes o pigmentos, y también exhibe una buena propiedad de resistencia a las manchas cuando se mezcla con nailon mientras se producen las fibras.

5 Los procedimientos y las composiciones de copoliéster modificado descritas en el presente documento presentan varias ventajas sobre las realizadas mediante otros procedimientos conocidos. Dichas ventajas incluyen, pero no se limitan a, producir copoliésteres sulfonados con propiedades mecánicas y reológicas mejoradas, bajo contenido de oligómeros, baja viscosidad intrínseca, mayor contenido de sal de sulfonato, impartir una afinidad de tinción mejorada al poliéster, impartir a las poliamidas una mejor resistencia a las manchas y resistencia a la suciedad.

10 El copoliéster modificado y las composiciones poliméricas descritas en el presente documento pueden utilizarse para diversas aplicaciones. Las aplicaciones típicas de uso final incluyen, pero no se limitan a, fibras e hilos extrudidos y no extrudidos para diversas aplicaciones como, por ejemplo, prendas de vestir, cortinas, tapizados, revestimientos de paredes, telas industriales pesadas, cuerdas, cordones, cordones de zapatos, mallas, alfombras y tapetes.

La presente invención, así descrita en general, se entenderá más fácilmente con referencia a los siguientes ejemplos que se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

Ejemplos

15 En los ejemplos a continuación, así como en toda la solicitud, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados. Si no se definen, los términos tienen sus significados generalmente aceptados.

PET: politereftalato de etileno,

PTA: ácido tereftálico purificado,

PCR: reciclado postconsumo,

20 MEG: monoetilenglicol,

DEG: dietilenglicol,

SIPA: ácido 5-sulfoisoftálico,

DMSIP: dimetil-5-sulfoisoftalato,

N.A.: Agente de nucleación,

25 PBT: politereftalato de butileno,

PTN: politereftalato de trimetileno,

NaSIPA: sal sódica del ácido 5-sulfoisoftálico,

NaDMSIP: sal sódica de dimetil-5-sulfoisoftalato,

SSP: polimerización en estado sólido,

30 dl/gm: decilitros por gramo,

meg/kg: miliequivalentes/kilogramo,

% en peso: porcentaje en peso,

I. V.: viscosidad intrínseca,

T_g: temperatura de transición vítrea,

35 T_{Ch}: temperatura de cristalización,

T_m: temperatura de fusión

Viscosidad intrínseca

40 La viscosidad intrínseca (I.V.) es una medida de la masa molecular del polímero y se mide mediante solución diluida utilizando un viscosímetro Ubbelohde. Todas las viscosidades intrínsecas se miden en una mezcla 60:40 de fenol y s-tetracloroetano con una concentración de 0.5%. El tiempo de flujo del disolvente y la solución se verifican en baño de agua para I.V., mantenido a 25°C. La I.V., η , se obtuvo a partir de la medición de la viscosidad relativa, η_r , para una concentración de polímero único usando la ecuación de Billmeyer:

$$IV = [\eta] = 0.25[(RV-1)+3 \ln RV] / c$$

ES 2 809 504 T3

Donde η es la viscosidad intrínseca, RV es la viscosidad relativa; y c es la concentración de la solución polimérica (en g/dL). La viscosidad relativa (RV) se obtiene de la relación entre los tiempos de flujo de la solución (t) y el tiempo de flujo de la mezcla de disolvente puro (t_0).

$$RV = \eta_{rel} = \text{Tiempo de flujo de solución (t)}/\text{Tiempo de flujo de disolvente (t}_0\text{)}$$

- 5 La I.V. debe controlarse para que la capacidad del procedimiento y las propiedades finales de un polímero permanezcan en el intervalo deseado. La bureta certificada de clase 'A' se utiliza para la medición de IV con mayor exactitud.

Color

- 10 Los parámetros de color se midieron con un instrumento Hunter Lab Ultrascan VIS. El iluminante D65 y el ángulo de 10° se utilizan para medir el color. Se usaron chips polimerizados en estado amorfo y sólido (SSP) para verificar mediante el modo de reflectancia del color de Hunter. En general, los cambios medidos también pueden verse a simple vista. El color de los chips transparentes amorfos/SSP se clasificó utilizando los valores de la Escala Hunter (L/a/b) y la Escala CIE ($L^*a^*b^*$) que se basan en la teoría del Color Oponente. Esta teoría supone que los receptores en el ojo humano perciben el color como los siguientes pares de opuestos.

- 15 • Escala L/L *: claro vs. oscuro donde un número bajo (0-50) indica oscuro y un número alto (51-100) indica claro.
• escala a/a *: rojo vs. verde donde un número positivo indica rojo y un número negativo indica verde.
• escala b/b *: amarillo vs. azul donde un número positivo indica amarillo y un número negativo indica azul.

Los valores de L^* después de SSP son más altos debido al blanqueamiento causado por la cristalización esferulítica del polímero.

- 20 Contenido de DEG/EG IPA/BDO:

Para determinar el dietilenglicol (DEG), etilenglicol (EG), ácido Isoftálico (IPA) y butanodiol (BDO) en copolíesteres sulfonados, se transesterifica la muestra de polímero con metanol en una autoclave a 200°C durante 2.5 horas con acetato de zinc como catalizador.

- 25 Durante la metanólisis, la muestra de polímero se despolimeriza y el líquido se filtra a través de papel de filtro Whatman 42. Después de la filtración, se inyectó 1 microlitro del líquido en cromatografía de gases Agilent (GC) en configuración de GC controlada. Según el RT (tiempo de retención), los DEG/EG/IPA/BDO se calculan con el estándar interno ISTD (éter de dimetilo tetraetilenglicol) y los resultados se declaran como % en peso.

Grupos extremos de COOH:

- 30 El polímero se disolvió en una mezcla de fenol y cloroformo (50: 50 p/v) en condiciones de reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, los grupos extremos de COOH se determinaron usando titulación frente a una solución de KOH alcohólico de bencilo de 0.025 N con azul de bromofenol como indicador. Se ejecuta un espacio en blanco simultáneamente con la muestra y el punto extremo final es el cambio de color de azul a amarillo. Los grupos COOH se calculan en base al cálculo a continuación y los resultados se expresan en meq de COOH/kg. En la ecuación, TR es el volumen de KOH alcohólico de bencilo consumido para la muestra, N es la normalidad del KOH alcohólico de bencilo y el blanco es el volumen de KOH alcohólico de bencilo consumido para la solución de muestra.

$$[(TR - \text{Blanco}) \times N \times 1000] = \text{grupos extremos de COOH (meq/kg)}$$

Análisis de DSC

- 40 El calorímetro diferencial de barrido (DSC) es un analizador térmico que puede determinar con precisión y rapidez el comportamiento térmico de los polímeros, como las temperaturas de transición vítrea (T_g), las temperaturas exotérmicas pico de cristalización (T_{ch}), las temperaturas endotérmicas pico (T_m), los calores de cristalización (ΔH) y calores de fusión para todos los materiales. Se usó un DSC modelo Jade de Perkin-Elmer para controlar las propiedades térmicas de todas las muestras de polímeros a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10°C por minuto. Se utilizó una purga de nitrógeno para evitar la degradación por oxidación.

Cristalinidad mediante DSC y DGC:

- 45 El calorímetro diferencial de barrido (DSC) y la columna de gradiente de densidad (DGC) se usa para calcular la cristalinidad de las muestras de polímeros.

Mediante DSC, la cristalinidad se calcula por calor de fusión (ΔH) de T_m1 (ciclo de calor 1) con calor específico de polímero.

- 50 Mediante DGC (columna de gradiente de densidad), la cristalinidad se calcula con la ayuda de bolas estándar conocidas que flotan en el densitómetro Lloyds.

Contenido de sal sulfonada:

5 Para determinar el contenido de azufre en la muestra de polímero, la muestra se fusiona con pellas de hidróxido de sodio en un crisol de níquel, y luego se descompone para formar una masa fundida transparente usando un horno de mufla a 600°C. El crisol se lavó con agua y la solución se acidificó con HCl. La solución se calentó luego hasta casi ebullición y se añadieron 20 ml de cloruro de bario al 10% para formar un precipitado. La mezcla se mantuvo en un baño de agua caliente durante 2 horas, se enfrió y se dejó sedimentar durante 12 horas. La solución se filtró luego, se calentó a 350°C y se encendió para formar una ceniza. El material se siguió calentando luego a 600°C durante 3 horas en un horno.

El contenido de azufre se calculó después de la ceniza en base a la siguiente ecuación:

$$10 \quad \text{Azufre (\% en peso)} = [\text{peso de la ceniza (g)} \times 0.1374 \times 100] / (\text{peso de la muestra (g)})$$

Contenido de oligómero;

15 El contenido de oligómero en las muestras de polímero se determinó por procedimientos de reflujo Soxhlet. Las muestras de polímero se refluyeron con 1,4-dioxano durante 2 horas en un calentador de manto. Después de 2 horas, la muestra a reflujo se filtró a través de papel de filtro Whatmann 42 y el filtrado se transfirió a un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml limpio, seco y pesado previamente. El filtrado se calentó luego hasta sequedad en una placa caliente a 180°C. Después de secar, el vaso de precipitados se mantuvo en un horno de aire a 140°C durante 30 minutos. Finalmente, el contenido de oligómero (% en peso) se calculó de acuerdo con la siguiente:

$$\{[(\text{Vaso con Residuo (g)}) - (\text{Vaso Vacío (g)})] / \text{peso de la muestra (g)}\} \times 100.$$

20 Los siguientes ejemplos se dan con el propósito de ilustrar diversas formas de realización de la invención y no pretenden limitar la presente invención de ninguna manera. Los presentes ejemplos, junto con los procedimientos descritos en el presente documento son actualmente representativos de formas preferidas de realización, son ejemplares y no pretenden ser limitaciones del alcance de la invención. A los expertos en la materia se les ocurrirán cambios en los mismos y otros usos que están abarcados dentro del espíritu de la invención tal como se define por el alcance de las reivindicaciones.

25 **Ejemplo 1: Preparación de copoliéster sulfonado** (5% en peso de ácido isoftálico, 16% en peso de un monómero sulfonado y 30% en peso de politereftalato de butileno). A un reactor de 20 litros de volumen equipado con un agitador mecánico, una columna de reflujo compacta, una entrada de nitrógeno y una fuente de calor se agregaron 2.03 kg de etilenglicol, 0.5 kg de ácido isoftálico (IPA), 4.176 kg de ácido tereftálico, 3.35 g de trióxido de antimonio (280 ppm como antimonio), 1.69 g de acetato de cobalto (40 ppm como cobalto) y 2 g de acetato de sodio (200 ppm como acetato de sodio). La esterificación se llevó a cabo a una temperatura de 240-260°C a una presión de hasta 4,0 bares durante 2-3 h. Después de completar la esterificación al 90%, el reactor se despresurizó y se añadió éster sulfonado terminado con hidroxilo, tal como solución de 5-sulfoisofthalato de bis (2-hidroxietil) sodio.

35 La mezcla de reacción se sometió a una presión en el intervalo de 400 a 500 torr a una temperatura en el intervalo de 240 a 260°C durante hasta 30 minutos para obtener un prepolímero. El prepolímero se transfirió al reactor de policondensación después de la adición de ácido fosfórico. La mezcla de reacción se presurizó luego hasta 760 torr por presión de N₂ y se añadió ácido fosfórico. La mezcla de reacción se mantuvo durante 10 minutos para mezclar. La reacción de policondensación se llevó a cabo a una temperatura de 280 a 290°C a una presión de menos de 0.2 torr. Al final de la policondensación, se añadieron 3 kg de politereftalato de butileno (PBT) y se aplicó una presión de 0.5 bar para fundir y disolver los chips de PBT. Después de lograr una viscosidad de fusión suficiente, se detuvo la polimerización. El polímero fundido se enfrió en agua fría y luego se cortó para formar pellas. La viscosidad intrínseca del polímero amorfo fue de 0.35 dl/g y el rendimiento del producto del reactor fue superior al 93% (rendimiento).

45 El peso molecular del polímero puede aumentarse significativamente cargando primero las pellas de polímero en una secadora giratoria y calentando el contenido bajo una corriente de nitrógeno hasta 145°C durante un período de 7 h para obtener el polímero cristalizado. Después de la cristalización, se aplicó alto vacío al secador y las pellas cristalizadas se calentaron hasta 195°C durante 15-0 h. Esto produce una polimerización en estado sólido y permite que el peso molecular se incremente significativamente, como lo refleja la viscosidad intrínseca (I.V) del polímero. Las temperaturas de fusión, cristalización y transición vítrea del polímero se midieron usando DSC y los resultados se recopilan en la Tabla 2.

50 El 5-sulfoisofthalato de bis (2-hidroxietil) sodio usado aquí se preparó por separado como se menciona en la solicitud de patente JP 57023627. En un reactor separado, se mezclaron 1.6 kg de NaDMSIP y 4.8 kg de etilenglicol para formar una solución, y se añadió a la solución 0.1% en peso de acetato de sodio (con respecto a NaDMSIP). La solución se agitó luego a una temperatura de hasta 185°C durante 90 min. El subproducto, es decir, metanol, se recogió y la solución se mantuvo como tal durante una hora a 200°C para garantizar la conversión completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar y se filtró para obtener un sólido que se usó como tal sin ninguna purificación adicional.

55 **Ejemplo 2: Preparación de copoliéster sulfonado.** Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se usó 16 % en peso de monómero de NaSIPA en lugar de NaDMSIP y los resultados se recopilan en la Tabla 2, más adelante.

Ejemplo comparativo 1. Preparación de copoliéster (12% en peso de ácido isoftálico, 16% en peso de NaDMISP; sin politereftalato de butileno). A un reactor de 20 litros equipado con un agitador mecánico, una columna de reflujo empaquetada, una entrada de nitrógeno y una fuente de calor se agregaron 3.15 kg de etilenglicol, 1.20 kg de ácido isoftálico, 6.07 kg de ácido tereftálico, 3.35 g de trióxido de antimonio (280 ppm como antimonio), 1.69 g de acetato de cobalto (40 ppm como cobalto) y 2 g de acetato de sodio (200 ppm como acetato de sodio). La esterificación se realizó a una temperatura de 240-260°C a una presión de hasta 4.0 bares durante 2-3 horas. Después de completar la esterificación al 90%, el reactor se despresurizó y se añadieron 6 kg de un éster sulfonado terminado con hidroxilo, tal como una solución de 5-sulfoisofalato de bis (2-hidroxietil) sodio. La mezcla de reacción se sometió a una presión de 400 a 500 torr a una temperatura de 240 a 260°C durante hasta 30 minutos para obtener un prepolímero. La mezcla de reacción se presurizó hasta 760 torr por presión de N₂ y se añadió ácido fosfórico. La mezcla de reacción se mantuvo durante 10 minutos para mezclar. El prepolímero se transfirió al reactor de policondensación. Luego se llevó a cabo una reacción de policondensación a una temperatura de 280-290°C a una presión de menos de 0.2 torr. Cuando se logró una viscosidad de fusión suficiente, se detuvo la polimerización y se vació el polímero del reactor a través de la matriz en el fondo. El polímero fundido sale de la matriz como filamento y se enfría en agua fría. Debido a la alta resistencia de fusión del polímero, fue difícil cortar los hilos en pellas. La viscosidad intrínseca del polímero amorfo fue de 0.28 dl/g y el rendimiento del producto del reactor fue de aproximadamente el 75% (rendimiento). El pico de cristalización o el pico de fusión no se observó en la curva de análisis de DSC. El polímero tiene una alta naturaleza amorfa y un bajo punto de fusión. Los intentos de aumentar el peso molecular del polímero fallaron ya que el producto se pegaba a 100°C.

Ejemplo comparativo 1. Preparación de copoliéster (12% en peso de ácido isoftálico, 16% en peso de NaDMSIP y 7.5% en peso de dietilenglicol; sin politereftalato de butileno). A un reactor de 20 litros de volumen, equipado con un agitador mecánico, una columna de reflujo empaquetada, una entrada de nitrógeno y una fuente de calor; se agregaron 2.52 kg de etilenglicol, 1.20 kg de ácido isoftálico, 5.803 kg de ácido tereftálico, 0.75 kg de dietilenglicol, 3.35 g de trióxido de antimonio (280 ppm como antimonio), 1.69 g de acetato de cobalto (40 ppm como cobalto) y 2 g de acetato de sodio (200 ppm como acetato de sodio). La esterificación se llevó a cabo a una temperatura de 240-260°C a presión de hasta 4.0 bares durante 2 a 3 horas. Después de completar aproximadamente el 90% de esterificación, el reactor se despresurizó y se añadió éster sulfonado terminado con hidroxilo, tal como una solución de 5-sulfoisofalato de bis (2-hidroxietil) sodio. La mezcla de reacción se sometió a una presión en el intervalo de 400 a 500 torr a una temperatura en el intervalo de 240 a 260°C durante hasta 30 minutos para obtener un prepolímero. El prepolímero se transfirió al reactor de policondensación después de la adición de ácido fosfórico. La reacción de policondensación se llevó a cabo a una temperatura de 280-290°C a una presión inferior a 0.2 torr. Cuando se logró una viscosidad de fusión suficiente, se detuvo la polimerización y el polímero se vació del reactor a través de la matriz en el fondo del reactor. El polímero fundido que salió de la matriz en forma de filamento se enfrió en agua fría y luego se cortó para formar pellas. La viscosidad intrínseca del polímero amorfo fue de 0.35 dl/g y el rendimiento del producto del reactor fue de aproximadamente el 85% (rendimiento). El polímero amorfo exhibe una viscosidad fundida reducida pero un rendimiento superior en comparación con el poliéster descrito en el Ejemplo 3. El pico de cristalización o el pico de fusión no se observó en la curva de análisis de DSC. Mientras se enfriaban bruscamente las hebras de polímero en agua fría para el vaciado, se observó que el polímero era soluble en agua. Los intentos de aumentar el peso molecular del polímero fallaron ya que el producto se pegaba a 100°C.

Ejemplos 3 a 11. Preparación de polímeros. Como se describe en la Tabla 1, se sintetizaron diferentes polímeros/poliésteres usando un procedimiento similar al del Ejemplo 1. Las cantidades de materia prima en la Tabla 1 están en % en peso, con respecto al polímero. La cantidad restante es de ácido tereftálico. La temperatura de fusión (T_m), la temperatura de cristalización (T_{ch}) y la T_g del copoliéster se midieron usando DSC, y los resultados se recopilan en la Tabla 2, más adelante.

Tabla 1: Formulaciones para hacer varios copoliésteres

Ejemplo #	IPA	NaSIPA	NaDMSP	DEG	PEG	NA	PBT	PTN
1	5		16				30	
2	5	16					30	
5		20				0.5 BaSO ₄	15	
6			20				20	
7			25				20	
8	5	14				0.5 Sílice	25	
9	8	12			3			20
10	5	18				0.5 Sílice + 0.2 BaSO ₄	20	

11	5		18				25
12**			20			20	0
Ej. comparativo 1	12		16			Nil	
Ej. comparativo 2	12		16	7.5		Ni1	

** Con escamas recicladas post-consumo

DEG es dietilenglicol; PEG es polietilenglicol; NA es agente de nucleación; PBT es politereftalato de butileno; y PTN es politereftalato de trimetileno.

Ejemplo 12 Síntesis de copoliéster utilizando escamas de polietilenteraftalato reciclado postconsumo (PCR). A un reactor de 20 litros de volumen, equipado con un agitador mecánico, una columna de reflujo empaquetada, una entrada de nitrógeno y una fuente de calor, se añadieron 6.01 kg de escamas recicladas postconsumo, 1.55 kg de meg (para la glucólisis de escamas recicladas posconsumo), 0.845 g de acetato de cobalto (20 ppm como cobalto). La glucólisis se llevó a cabo a una temperatura de 240-250°C, a presión en un intervalo de 2-3 bares durante 1-2 h. Después de la glucólisis, se añadió éster sulfonado terminado con hidroxilo, tal como solución de 5-sulfoisoftalato de bis (2-hidroxietil) sodio. La mezcla de reacción se sometió a una presión en el intervalo de 400 a 500 torr a una temperatura en el intervalo de 240 a 260°C durante hasta 30 minutos para obtener un prepolímero. La mezcla de reacción se presurizó hasta 760 torr por presión de N₂ y se añadió ácido fosfórico. La mezcla de reacción se mantuvo durante 10 minutos para mezclar. El prepolímero se transfirió al reactor de policondensación. La reacción de policondensación se llevó a cabo a una temperatura de 280-290°C a una presión de menos de 0.2 torr. Luego se añadieron 20% en peso de politereftalato de butileno al final de la policondensación y se aplicó una presión de 0.5 bares para fundir y disolver todos los chips de PBT. Cuando se logró una viscosidad de fusión suficiente, se detuvo la polimerización y se vació el polímero del reactor a través de la matriz en el fondo. El polímero fundido que salió de la matriz en forma de filamento se enfrió con agua fría y luego se cortó para formar pellas. La viscosidad intrínseca del polímero amorfo fue de 0,37 dl/g y el rendimiento del producto del reactor fue de aproximadamente el 93% (rendimiento).

El peso molecular del polímero puede aumentarse significativamente cargando primero las pellas de polímero en un secador giratorio y calentando el contenido bajo una corriente de nitrógeno hasta 145°C durante un período de 7 h para obtener el polímero cristalizado. Después de la cristalización, se aplicó alto vacío al secador y las pellas cristalizadas se calentaron hasta 195°C durante 15 a 20 horas. Esto produce una polimerización en estado sólido y permite que el peso molecular se incremente significativamente. La viscosidad intrínseca (I.V.) del polímero fue de aproximadamente 0.52 dl/g.

Las temperaturas de fusión, cristalización y transición vítrea de los copolímeros se midieron usando DSC y los resultados se recopilan en la Tabla 2.

Tabla 2: Análisis de los poliésteres sulfonados

Ej. #	I.V. (Dl/g)	Rendimiento (% en peso)	-COOH (Meq/kg)	DEG (% en peso)	SSP Análisis de muestra				
					I.V. (Dl/g)	T _g (°C)	T _{ch} (°C)	T _m (°C)	Contenido de oligómero (% en peso)
1	0.35	93	38	3	0.4	66	169	217	0.28
2	0.38	95	55	7	0.52	62	170	209	0.23
3	0.32	92	51	6	0.50	61	172	210	0.30
4	0.33	94	42	3.5	0.48	62	169	210	0.25
5	0.31	90	42	3.8	0.5	64	175	208	0.30
6	0.38	93	50	6	0.52	62	167	210	0.28
7	0.38	93	48	5.5	0.50	59	162	203	0.23
8	0.35	93	45	7.5	0.48	61	168	210	0.30

Ej. #	I.V. (Dl/g)	Rendimiento (% en peso)	-COOH (Meq/kg)	DEG (% en peso)	SSP Análisis de muestra				
					I.V. (Dl/g)	T _g (°C)	T _{ch} (°C)	T _m (°C)	Contenido de oligómero (% en peso)
9	0.36	92	43	4	0.5	63	167	209	0.25
10**	0.35	96	35	2.5	0.52	66	165	215	0.30
Comp . 1	0.31	75	45	3					5.0
Comp . 2	0.33	85	45	10					4.8
** Con escamas recicladas post-consumo									

- 5 Como se discutió anteriormente, el polímero descrito en los Ejemplos comparativos 1 y 2 se prepara sin usar poliéster de cristalización rápida. Ambos poliésteres no lograron mostrar picos de cristalización y fusión debido a la naturaleza altamente amorfa de los poliésteres. Además, los poliésteres exhibieron un alto contenido de oligómero y un rendimiento muy bajo del reactor debido a la alta viscosidad de fusión.
- El polímero descrito en los Ejemplos 1 y 2 incluye 5% en peso de IPA, 16% en peso de monómero sulfonado y 30% en peso de picos de cristalización de PBT a 169°C y 170°C, respectivamente. El contenido de oligómero de los poliésteres descritos en los Ejemplos 1 y 2 es inferior al 0.5% en peso y tiene un alto rendimiento del reactor.
- 10 El polímero descrito en los ejemplos 3, 6 y 8 se prepara añadiendo un agente de nucleación con politereftalato de butileno en calidad de poliéster de cristalización rápida. Los poliésteres son cristalizables en un intervalo de temperatura de 168°C a 172°C, y exhiben un contenido de oligómero por debajo del 0.30% en peso.
- 15 El tereftalato de politrimetileno se usa como poliéster de cristalización rápida en el poliéster descrito en los ejemplos 7 y 9. Estos poliésteres muestran valores bajos de T_{ch} (temperaturas de cristalización), buen rendimiento del reactor y bajo contenido de oligómero. El poliéster descrito en el Ejemplo 10 utiliza escamas recicladas postconsumo en lugar de ácido tereftálico purificado y monoetilenglicol. Se obtiene un alto rendimiento del reactor de aproximadamente el 96% usando escamas recicladas postconsumo. La temperatura de cristalización del copoliéster es 165°C, y el contenido de oligómero es inferior al 1% en peso.
- Los ejemplos anteriores, que se proporcionan a modo de ilustración, no pretenden ser limitantes de la presente invención.
- 20 Las formas de realización, descritas ilustrativamente en el presente documento, pueden practicarse adecuadamente en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones, no específicamente descritos en el presente documento. Así, por ejemplo, los términos "que comprende", "que incluye", "que contiene", etc., se leerán de manera expansiva y sin limitación. Además, los términos y expresiones empleados en este documento se han utilizado como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención en el uso de dichos términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o partes de las mismas, pero sí se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la tecnología reivindicada. Además, se entenderá que la frase "que consiste esencialmente en" incluye aquellos elementos específicamente expresados y aquellos elementos adicionales que no afectan materialmente las características básicas y nuevas de la tecnología reivindicada. La frase "que consiste en" excluye cualquier elemento no especificado.
- 25
- 30 Otras formas de realización se exponen en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un copoliéster sulfonado y el procedimiento comprende:
 - polimerizar un primer prepolímero con un segundo prepolímero para formar un copolímero sulfonado metálico;
 - 5 hacer reaccionar el copolímero sulfonado metálico con un bloque de poliéster de cristalización rápida para proporcionar un copoliéster sulfonado amorfo; y
 - cristalizar el copoliéster sulfonado amorfo para formar un copoliéster sulfonado cristalizado;
 - en el cual:
 - el primer prepolímero comprende el producto de reacción de un ácido dicarboxílico o éster del mismo, y un primer alquilendiol; y
 - 10 el segundo prepolímero comprende el producto de reacción de un sulfonato aromático o una sal o éster del mismo, con un segundo alquilendiol.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el copoliéster sulfonado cristalizado exhibe al menos uno de:
 - una viscosidad intrínseca superior a 0.15 dL/g;
 - un contenido de oligómero de menos de 1.5% en peso;
 - 15 un contenido de dietileno de menos del 1.5% en peso;
 - un contenido de grupo carboxílico extremo de menos de 150 meq/kg;
 - una cristalinidad superior al 20% mediante columna de gradiente de densidad; y
 - un contenido de sal sulfonada mayor o igual al 15% en peso,
 - todos medidos como se describe en la parte experimental de la descripción.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además someter el copoliéster sulfonado cristalizado a polimerización en estado sólido.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el copoliéster sulfonado metálico comprende del 40% en peso al 90% en peso del primer prepolímero y/o el copoliéster sulfonado metálico comprende del 5% en peso al 40% en peso del segundo prepolímero.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico o el éster del mismo comprende un ácido dicarboxílico alifático, un dicarboxilato alifático, un ácido dicarboxílico cicloalifático, un dicarboxilato cicloalifático, un ácido dicarboxílico aromático o un dicarboxilato aromático; y el primer alquilendiol comprende etilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol o hexanodiol y el segundo alquilendiol comprende etilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, butanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol o dodecanodiol.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sal de sulfonato aromático comprende un metal que es Li, Na, K, Mg, Ca, Ni o Fe, y/o el sulfonato aromático comprende sulfonato de ácido tereftálico, sulfonato de ácido isoftálico (SIPA), sulfonato de ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, sulfonato de ácido 3,4'-difeníl-éter-dicarboxílico, sulfonato de ácido hexahidroftálico, sulfonato de ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, sulfonato de ácido ftálico, sulfonato de 4,4'-metilénbis (ácido benzoico), o una sal del mismo.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliéster de cristalización rápida está presente en 1% en peso a 30% en peso del peso total del copoliéster y el poliéster de cristalización rápida comprende politereftalato de butileno, tereftalato de polipropileno, polinaftalato de butileno o polinaftalato de propileno.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer prepolímero se prepara haciendo reaccionar el ácido dicarboxílico o el éster del mismo con el primer alquilendiol a una temperatura de 240°C a 260°C, y a una presión de
 - 40 hasta 4 bares por 2 horas a 3 horas.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además fundir el copoliéster sulfonado con un nailon o un poliéster, extrudir un filamento e hilar el filamento para obtener una fibra o hilo.
10. Un producto de copoliéster sulfonado hecho mediante el procedimiento de la reivindicación 1 para uso en la fabricación de fibras e hilos y el producto de copoliéster exhibe al menos uno de:
 - 45 un contenido de oligómero de menos de 1.5% en peso;

un contenido de dietileno de menos del 1.5% en peso;
un contenido de grupo carboxílico extremo de menos de 100 meq/kg;
una cristalinidad superior al 20%; y
un contenido de sal sulfonada superior al 15% en peso;

- 5 todos medidos como se describe en la parte experimental de la descripción;
donde:

una mezcla del copoliéster sulfonado con politereftalato de etileno exhibe una mayor afinidad de tinción catiónica que un politereftalato de etileno no mezclado; o

- 10 una mezcla del copoliéster sulfonado con un nailon exhibe una resistencia mejorada a las manchas a baja temperatura en comparación con un nailon no mezclado.

11. El lote maestro de copoliéster sulfonado cristalizable hecho mediante el procedimiento de la reivindicación 1 que comprende $\geq 15\%$ en peso de un contenido de sal sulfonada y, opcionalmente, un compatibilizador de hasta 10% en peso de la composición total, y que tiene un contenido de oligómero inferior a 1,5 % en peso del copoliéster sulfonado.

- 15 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el bloque de poliéster de cristalización rápida comprende polímeros que alcanzan una cristalinidad más alta que el PET normal mientras se calienta el artículo de polímero solidificado o mientras se enfría a partir de polímero fundido.