



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 799**

51 Int. Cl.:
B29B 9/12 (2006.01)
B29B 9/16 (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01)
C08J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06700647 .8**
96 Fecha de presentación : **17.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1846207**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Pella compartimentada para una eliminación mejorada de contaminantes.**

30 Prioridad: **18.01.2005 US 644613 P**
18.01.2005 US 644622 P
24.01.2005 US 646329 P
05.05.2005 US 677829 P
31.10.2005 US 731775 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

73 Titular/es: **M & G POLIMERI ITALIA S.p.A.**
Via Morolense, Km. 10
03010 Patrica, FR, IT

72 Inventor/es: **Richardson, Delane N.;**
Sisson, Edwin A. y
Korwin, Rebecca S.

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 366 799 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

Pella compartimentada para una eliminación mejorada de contaminantes

5 **Prioridad y referencias cruzadas**

10 Esta solicitud de patente reivindica el beneficio de la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. N° de serie 60/644.613 presentada el 18 de enero de 2005; la solicitud de patente provisional de EE.UU. N° de serie 60/646.329 presentada el 24 de enero de 2005; la solicitud de patente provisional de EE.UU. N° de serie 60/677.829 presentada el 5 de mayo de 2005; la solicitud de patente provisional de EE.UU. N° de serie 60/731.775 presentada el 31 de octubre de 2005, y la solicitud de patente provisional de EE.UU. N° de serie 60/644.622 presentada el 18 de enero de 2005.

15 **Antecedentes de la invención**

Campo de la invención

20 Esta invención se refiere de manera general a una pella compartimentada multicomponente para incrementar la eficacia de la eliminación de contaminantes, como los contaminantes que se encuentran en poliésteres reciclados después de su consumo.

Técnica relacionada

25 Es muy conocido el procesamiento después de su consumo del polietilentereftalato reciclado (RPET) para fabricar una variedad de productos útiles para el consumo tales como macetas y postes. Normalmente, el procedimiento de reciclaje utiliza contenedores de poliéster (PET) usados, principalmente polietilentereftalato, tales como contenedores desechados de bebidas carbonatadas, que se recogen, se clasifican, se lavan y se separan de los contaminantes para dar una fuente de RPET relativamente limpia. Adicionalmente, la fabricación de productos moldeados de PET imperfectos o dañados, particularmente botellas moldeadas por soplado usadas para que contengan bienes de consumo, da como resultado una ingente cantidad de desperdicios de PET que los fabricantes de dichos productos desearían poder reutilizar. El RPET producido mediante procedimientos de reciclaje convencional generalmente se encuentra en forma molida o en copos, que posteriormente se somete a un proceso fundido o posteriormente se forman pellas por parte del usuario final.

35 El RPET siempre se somete a una operación de molienda a fin de conseguir que el material sea más fácil de manipular y procesar. Los equipos de molienda convencionales reducen el RPET a partículas o copos de 9,53 mm aproximadamente (3/8 pulgadas). La molienda se lleva a cabo de manera que se garantice la producción de un tamaño de copo consistente, empleando una malla o tamiz a través del cual debe pasar el material molido que sale de la trituradora. Aunque el equipo convencional de procesamiento en fundido y formación de pellas de copos de RPET está diseñado para manejar copos de 9,53 mm (3/8 pulgadas), también se producen comercialmente algunos materiales de RPET que tienen tamaños de hasta 12,7 mm (1/2 pulgada) y de sólo 6,35 mm (1/4 pulgadas). La densidad aparente de los copos de RPET de 9,53 mm (3/8 pulgadas) generalmente varía entre 352 g/l aproximadamente y 561 g/l aproximadamente (entre 22 y 35 pulgadas por pie cúbico aproximadamente).

45 De manera similar, las pellas de RPET y PET generalmente se forman con un tamaño uniforme estándar de 3,05 mm aproximadamente (0,12 pulgadas) de diámetro. La densidad aparente de esas pellas generalmente varía entre 801 aproximadamente y 929 g/l aproximadamente (entre 50 y 58 pulgadas por pie cúbico aproximadamente). Normalmente, el equipo de procesamiento en fundido del PET y RPET está diseñado para aceptar pellas que tengan las dimensiones y características físicas anteriormente mencionadas.

50 El aspecto crítico para conseguir de manera consistente productos finales de alta calidad utilizando RPET es la descontaminación exhaustiva de los copos o pellas de RPET. Se produce una descontaminación significativa durante el lavado y la clasificación de los restos de PET. Las botellas y contenedores de PET que llegan se trituran para formar fragmentos de PET y para eliminar las etiquetas sueltas, la suciedad, y otras partículas extrañas adheridas. Después de eso, la mezcla se clasifica por aire y los fragmentos restantes se lavan en una disolución detergente en caliente para eliminar fragmentos de etiquetas y adhesivos adicionales de los fragmentos de PET. Los fragmentos de PET lavados a continuación se aclaran y se colocan en una serie de baños de flotación donde se eliminan las partículas extrañas más pesadas y más ligeras. A continuación los fragmentos de PET restantes se secan y se venden como copos de RPET. Así, se eliminan del RPET las etiquetas y los pegamentos base, poliolefinas, PVC, papel, vidrio, y metales, todos ellos que afectan adversamente a la calidad y el comportamiento del producto final.

65 De preocupación reciente son los contaminantes tóxicos que se pueden introducir en una corriente de procesamiento típica de RPET. Ejemplos de dichos contaminantes incluyen pesticidas, disolventes, herbicidas, e hidrocarburos clorados que podrían contaminar el RPET por contacto fortuito inadvertido durante el procesamiento o el transporte del mismo, o por el reciclaje de botellas y contenedores de PET que se han usado por los

consumidores para guardar sustancias tóxicas durante algún periodo de tiempo.

5 Con respecto a la posibilidad de que pudieran estar contenidos contaminantes tóxicos en RPET diseñado para su uso en contacto con la comida, la FDA de EE.UU. ha fijado protocolos para los niveles de dichos contaminantes en estas aplicaciones, y ha establecido sustitutos y límites de concentración para establecer la eficacia del lavado y los procedimientos de descontaminación posteriores. Debido a que los protocolos de la FDA de EE.UU. requieren que los contaminantes seleccionados estén dentro de la matriz del RPET, el contaminante es extrudido en la fusión del RPET o es introducido en el RPET exponiéndolo al contaminante seleccionado durante dos semanas. A continuación los contaminantes difunden hacia la matriz polimérica de la pared de una botella o un contenedor que posteriormente se recicla. Por consiguiente, un procedimiento de descontaminación eficaz requerirá que el contaminante se extraiga, en parte, de los copos de RPET producidos a partir de las paredes de una botella o un contenedor, a fin de cumplir con el límite requerido de concentración del contaminante.

10 Existen muchos procedimientos para purificar el RPET de manera que sea adecuado para su reutilización en envases alimentarios. En general, estos procedimientos se pueden clasificar en despolimerización hasta materiales en bruto, despolimerización hasta oligómeros de bajo peso molecular y extracción de medio a elevado peso molecular. La patente de EE.UU. N° 6.545.061 es un ejemplo de despolimerización hasta materiales en bruto y describe un procedimiento de despolimerización y purificación de polietilentereftalato que comprende: a) la conducción de acetólisis sobre polietilentereftalato reciclable para formar ácido tereftálico y diacetato de etilenglicol; la reacción de dicho ácido tereftálico con metanol para formar dimetiltereftalato; y la reacción de dicho dimetiltereftalato con dicho diacetato de etilenglicol en condiciones de transesterificación y policondensación para formar un producto de polietilentereftalato, dicho producto de polietilentereftalato que tiene unidades de dietilenglicol a una concentración inferior al 1,5% en peso aproximadamente, en base al peso total de dicho producto de polietilentereftalato. La patente de EE.UU. N° 6.410.607 es un ejemplo de despolimerización hasta oligómeros de bajo peso molecular y describe un procedimiento de despolimerización y purificación que comprende: la puesta en contacto de un poliéster contaminado con una cantidad de un glicol para proporcionar una relación molar superior del 1 aproximadamente a 5 unidades totales de glicol aproximadamente a unidades totales de ácido dicarboxílico a una temperatura entre 150°C aproximadamente y 300°C aproximadamente y a una presión absoluta de 0,5 aproximadamente a 3 bar aproximadamente con agitación en un reactor durante un tiempo suficiente para producir, en el reactor, una capa superior que comprende un contaminante de densidad relativamente baja que flota por encima de una capa inferior que incluye un líquido que comprende un oligómero despolimerizado de dicho poliéster; y la separación, mientras aún está con dicha agitación, de dicha capa superior de dicha capa inferior eliminando dicha capa superior del reactor en una primera corriente y eliminando dicha capa inferior del reactor en una segunda corriente. La deficiencia inherente de los procedimientos de despolimerización son los costes operativos. En todos los casos, el producto resultante se debe repolimerizar en una fase fundida para a fin de volverse utilizar. Por tanto, existe la necesidad de proporcionar una técnica de purificación de alta eficacia sin despolimerizar el polímero.

40 La patente de EE.UU. N° 5.876.644 es un ejemplo de despolimerización del polímero hasta un nivel de peso molecular medio y describe un procedimiento de reciclaje del poliéster después de su consumo para obtener poliéster reciclado de una pureza suficientemente elevada para cumplir los requerimientos para envases alimentarios. El procedimiento incluye la limpieza de trozos triturados de poliéster después de su consumo para eliminar contaminantes superficiales; la fusión de los trozos de poliéster después de su consumo con la superficie limpia; la extrusión del fundido después de su consumo; la mezcla del fundido de poliéster después de su consumo con un fundido de prepolímero de poliéster virgen; la solidificación y la formación de pellas del fundido mezclado mientras el prepolímero de poliéster virgen permanece como prepolímero; y la polimerización de las pellas mezcladas sólidas en estado sólido. Aunque este procedimiento particular evita la etapa de polimerización fundida, es ineficaz debido a que mezcla el poliéster después de su consumo con un fundido de prepolímero de poliéster virgen. Esta mezcla crea una sola pella de una dispersión homogénea del material contaminado por toda la pella. Puesto que la polimerización en estado sólido o en fase sólida es un procedimiento de extracción limitado por la difusión, los contaminantes localizados en la parte interna de la pella no migrarán lo suficiente para ser eliminados. Esta deficiencia limita la cantidad del contaminante en el poliéster después de su consumo o la cantidad de material de poliéster contaminado en la pella.

55 Las patentes de Estados Unidos N° 5.899.392 y 5.824.196 son ejemplos de extracción de elevado peso molecular. Para mantener el polímero dentro de pesos moleculares razonables, las extracciones de elevado peso molecular pueden exponer el material a la etapa de extracción sólo durante un tiempo limitado o el polímero incrementará su peso molecular por encima de límites prácticos. La patente de Estados Unidos N° 5.899.392 intenta superar esta limitación y la limitación de la difusión de la técnica anterior reduciendo el tamaño de partícula para minimizar la trayectoria de difusión e incrementar el área superficial. La patente de Estados Unidos N° 5.899.392 reivindica un procedimiento para la eliminación de un contaminante que ha penetrado en las matrices de copos de RPET en copos de RPET, que comprende las etapas de trituración de los copos de RPET, para preparar partículas que tengan un tamaño de partícula medio entre 0,127 mm aproximadamente (0,005 pulgadas) y 2,54 mm aproximadamente (0,1 pulgadas) de diámetro; y la extracción del contaminante de las partículas de RPET provocando que el contaminante difunda fuera de la superficie de las partículas de RPET. La deficiencia del tamaño reducido es que las partículas pequeñas generalmente se deben re-extrudir en pellas de un tamaño manejable y se deben mezclar en fundido o mezclar en seco con el PET virgen no contaminado.

5 Sería deseable desarrollar un procedimiento para la descontaminación de RPET y producir RPET "limpio", en el que el RPET limpio presentaría un nivel residual de contaminante que sería aceptable para la fabricación de nuevas botellas y contenedores de PET de calidad alimentaria, pero conseguir esto sin las etapas del procedimiento adicionales de molienda fina o repolimerización.

Sumario de la invención

10 Esta invención describe una pella compartimentada que comprende al menos dos compartimentos en el que el primer compartimento con el área superficial más grande en contacto con el aire comprende polímero termoplástico contaminado y el segundo compartimento comprende polímero termoplástico no contaminado. Adicionalmente se describe que el polímero termoplástico contaminado se puede seleccionar del grupo que consiste en polietilentereftalato reciclado y copolímeros de polietilentereftalato reciclado y el polímero termoplástico no
15 contaminado se puede seleccionar del grupo que consiste en polietilentereftalato virgen y copolímeros de polietilentereftalato reciclado.

El documento US-B-6.669.986 describe una pella compartimentada según el preámbulo de la reivindicación 1.

20 También se describe un procedimiento de reciclaje de un poliéster después de su consumo para obtener un poliéster reciclado que comprende las etapas de:

limpiar trozos triturados de un poliéster después de su consumo para eliminar los contaminantes de su superficie, produciendo así trozos de poliéster después de su consumo con la superficie limpia;

25 fundir los trozos de poliéster después de su consumo con la superficie limpia para producir un fundido de poliéster después de su consumo;

extrudir el fundido de poliéster después de su consumo para reducir la viscosidad intrínseca del fundido de poliéster después de su consumo y eliminar contaminantes adicionales;

30 formar un filamento compartimentado que comprende al menos dos compartimentos constituidos por el fundido de poliéster después de su consumo y un fundido de poliéster virgen, en el que el compartimento exterior cercano al aire consiste en el fundido de poliéster después de su consumo y el compartimento interno consiste en el fundido de poliéster virgen;

35 solidificar y formar pellas con el filamento compartimentado para obtener pellas compartimentadas sólidas; y

extraer los contaminantes de las pellas compartimentadas sólidas.

40 El documento US-A-5.876.644 describe un procedimiento de purificación de un poliéster después de su consumo según el preámbulo de la reivindicación 4.

45 Además se describe que el poliéster después de su consumo supone menos del 35% en peso de la pella compartimentada. También se describe que la etapa de extracción comprende el mantenimiento de las pellas compartimentadas en un intervalo de temperaturas entre 150°C y 1°C por debajo del punto de fusión de la pella y la eliminación de los contaminantes de la superficie de la pella.

50 También se describe que la etapa de eliminación de los contaminantes de la superficie comprende el mantenimiento de las pellas en un entorno de extracción del vacío, el paso de vapor sobre las pellas, el paso de un vapor no reactivo sobre las pellas, o el paso de un gas inerte o una mezcla de gases inertes sobre las pellas.

55 Además se describe que la etapa de extracción comprende la exposición de las pellas compartimentadas a un líquido que elimina al menos un contaminante y que el líquido puede solubilizar poliamida y que el líquido puede ser ácido fórmico o etilenglicol.

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 representa una pella de resina con dos compartimentos o zonas en la configuración núcleo-envoltura.

La Figura 2 representa una pella de resina con dos compartimentos o zonas en la configuración de núcleo-envoltura donde el núcleo está encapsulado, rodeado, o encerrado por una capa de envoltura exterior.

65 La Figura 3 representa una pella de resina con tres compartimentos o zonas en una configuración multicapa o en sándwich.

La Figura 4 representa una pella de resina de tres zonas compartimentadas configurada en dos capas

concéntricas que rodean a un núcleo.

Descripción detallada de la invención

5 La siguiente forma de realización demuestra cómo la estructura compartimentada es una mejora con respecto a la técnica anterior.

10 Las patentes de Estados Unidos N° 5.627.218 y 5.747.548 enseñan muchas técnicas para la fabricación de pellas compartimentadas. En una forma de realización hay, al menos, dos zonas o regiones en la pella, preferentemente un núcleo y una envoltura. En ésta, y en todas las formas de realización siguientes, el núcleo-envoltura con los extremos sellados, como se enseña en la patente de Estados Unidos N° 6.669.986, es la estructura preferida de la pella.

15 La estructura de núcleo-envoltura se obtiene usando dos extrusores. Si se desea un tercer anillo, es necesario un extrusor adicional. El primer extrusor suministra la alimentación líquida que forma el material del núcleo que se extrude linealmente en el centro del filamento. Al mismo tiempo, el material de la envoltura se extrude en el segundo extrusor en la capa de envoltura que cubre concéntricamente el núcleo. La patente de Estados Unidos N° 6.669.986 describe una troqueladora de múltiples agujeros para fabricar una pella de núcleo-envoltura. La Figura 1 muestra el filamento multicapa de núcleo-envoltura. El elemento 1 es el núcleo y el elemento 2 es la envoltura.

20 Otra forma de realización preferida es cerrar los extremos de la pastilla de manera que el polímero con la viscosidad de fusión más elevada esté completamente rodeado y encerrado por el polímero con una viscosidad de fusión baja en la envoltura. Esta forma de realización preferida se representa en la Figura 2, en la que se cierran los extremos de la pella de manera que el núcleo interno, marcado por 21, está completamente rodeado y encerrado por la envoltura, marcada por 22. Esta estructura expone más área superficial y aumenta aún más la eficacia de extracción.

25 La patente de Estados Unidos N° 6.669.986 enseña que las pastillas multicapa con forma esférica o elíptica o de disco que tienen la circunferencia total que incluye la cara terminal del material del núcleo recubierto con el material de la envoltura se pueden preparar redondeando la cara terminal cortada. Una manera de preparar una pastilla con una envoltura en la capa externa que encierra los contenidos de las capas internas se consigue cortando el filamento de la pastilla cerca del troquel debajo del agua.

30 Es evidente para alguien experto en la materia que el filamento puede consistir en más de dos capas concéntricas anulares. Esto se conseguiría usando otro alimentador o un troquel diferente. La Figura 4 representa esta pastilla que tiene 3 zonas compartimentadas con un núcleo 41 que consiste en el material limpio, en el que el núcleo está revestido por una capa intermedia 42 que está constituida de un material limpio o contaminado, que a su vez está rodeada por una capa externa 43 que está constituida de material contaminado.

35 La primera etapa es formar por extrusión un filamento multicapa. Un componente se extrude en el centro de la pella y el otro componente se extrude en torno al componente central. El filamento multicapa formado por extrusión se corta mediante una granuladora antes o después de que se enfríe, según sea necesario, y se forma en pellas multicapa.

40 Para el enfriamiento, se adoptan medios de refrigeración generales. Por ejemplo, se adopta un procedimiento para la inmersión del filamento multicapa en un tanque con agua fría. El filamento multicapa enfriado con agua preferentemente se envía a la granuladora después de eliminar la humedad adherida a la superficie mediante un dispositivo de goteo de agua.

45 La granuladora corta el filamento multicapa con una longitud específica mediante una cuchilla rotatoria, o similar. Al cortar el filamento multicapa según está, se obtienen pellas multicapa en forma de columnas dobles que comprenden el material del núcleo y el material de la envoltura.

50 En general, se fabrican pellas multicapa con un diámetro exterior de 2 a 8 mm aproximadamente.

55 Se debe reconocer que la separación absoluta de las zonas compartimentadas no es esencial. A pesar de que los materiales se puedan encontrar en zonas separadas, puede haber cierta cantidad de contaminante en las zonas internas y algo de polímero no contaminado en las zonas externas. La falta de separación absoluta es cierta para todas las formas de realización de la invención.

60 Los polímeros termoplásticos se pueden moldear en láminas estratificadas que a continuación también se cortan en forma de cubos. La estructura mínima es de dos capas, pero la estructura preferida para una estructura de moldeo de la invención se representa en la Figura 3. En la construcción en sándwich o en capas hay al menos tres capas donde la capa media, marcada por 33, del material limpio se empareda entre una primera capa externa, marcada por 31, y una segunda capa externa, marcada por 32, en donde cada capa externa contiene el material contaminado. Alternativamente, sólo la capa más externa puede contener el material contaminado.

65

5 En la mayoría de procedimientos de extracción, los contaminantes se eliminan de la superficie de la pella y a continuación salen (difunden) hacia afuera desde el centro de la pella hasta la pared exterior. Por tanto es ventajoso colocar el material que contiene el contaminante en la pared exterior de la pella y colocar el material sin contaminante, o alternativamente con una cantidad de contaminantes sustancialmente inferior, en la zona interna denominada núcleo.

10 Una forma de realización preferida es el diseño de núcleo-envoltura donde el núcleo comprende políéster de bajo peso molecular conocido como polímero de alimentación con una viscosidad intrínseca (VI) que varía preferentemente entre 0,45 y 0,62 dl/g, y la envoltura comprende el políéster contaminado, normalmente políéster reciclado después de su consumo. Las VI típicas del PET reciclado después de su consumo están en el intervalo de 0,60 a 0,82 dl/g.

15 Dicho PET reciclado después de su consumo, políéster reciclado, o polietilentereftalato reciclado a menudo procede de botellas blandas para bebidas y están disponibles comercialmente en todo el mundo. Para poder ser reciclado, el material debe haber existido como sólido al menos una vez antes de ser extrudido en el núcleo. Una envoltura de políéster reciclado después de su consumo tendría una composición variable representativa de los polímeros termoplásticos usados en envases en ese momento y por tanto contendría una mezcla de los diversos políésteres de enpaquetamiento existentes en el mercado.

20 Un tipo especial de políéster reciclado después de su consumo es el tipo conocido como políéster reciclado después de su consumo regulado por la FDA. La FDA es la Food and Drug Administration de Estados Unidos y es la encargada de promulgar las regulaciones que gobiernan el uso de plásticos en envases alimentarios. "Regulado por la FDA" significa que el políéster reciclado después de su consumo cumple con las regulaciones de la FDA que gobiernan el uso de plásticos en envases alimentarios y de bebidas antes de ser puestos en la pastilla compartimentada. Para cumplir con las regulaciones de la FDA la resina debe ser de una pureza adecuada para su uso en envases alimentarios según lo requerido por la Ley para Alimentos, Fármacos y Cosméticos según reglamentos modificados y de aplicación. Algunos políésteres reciclados después de su consumo se fabrican usando procedimientos que han sido revisados por la FDA, y la FDA ha publicado que valora que el material procedente de ese procedimiento es de una pureza adecuada de acuerdo con 21 C.F.R 174.5, a condición de que cumpla además con 21 C.F.R 177.1630. A menudo esto se denomina "carta de no objeción". También se considera que estos políésteres reciclados después de su consumo cumplen la limitación de estar regulados por la FDA, y serían considerados políésteres reciclados después de su consumo regulados por la FDA. Es importante entender que un políéster reciclado después de su consumo regulado puede cumplir los requerimientos y estar regulado por la FDA para los propósitos de esta memoria descriptiva y no tener una "carta de no objeción" en cuanto al procedimiento usado para limpiar el políéster.

40 El políéster reciclado después de su consumo regulado por la FDA es probable que aún contenga contaminantes, por tanto, incluso el políéster reciclado después de su consumo regulado por la FDA y otros plásticos reciclados regulados por la FDA se beneficiarán de esta invención, siempre y cuando estén contaminados.

45 Esta estructura de la pella se somete a continuación a al menos una etapa de extracción para eliminar el contaminante. Algunas etapas de extracción también incrementarán el peso molecular tanto del polímero contaminado como del polímero no contaminado. La extracción usando temperaturas elevadas y extracción del vacío o temperaturas elevadas y la exposición del polímero a una corriente de vapor de un gas inerte son ejemplos de dichas etapas de extracción.

50 Alguien experto en la materia reconocerá que si el procedimiento de extracción incrementa el peso molecular de los polímeros, entonces la localización de los polímeros en la pella influirá en la tasa de incremento de la VI. Una vez determinado el peso molecular final, la persona experta en la materia seleccionará un peso molecular de partida inferior de cada zona respectiva de manera que el peso molecular final es el peso molecular deseado del polímero en cada zona respectiva.

55 Polímeros termoplásticos adecuados para su uso en la presente invención incluyen cualquier homopolímero o copolímero termoplástico. Ejemplos de polímeros termoplásticos inertes al oxígeno son polietilentereftalato, polibutilentereftalato, politrimetilentereftalato, y polietilennaftalato, políésteres ramificados, poliestirenos, policarbonato, cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilideno, poli(acrilamida), poli(acrilonitrilo), polivinilacetato, ácido poli(acrílico), polivinilmetiléter, copolímero de etilenvinilacetato, copolímero de etilenvinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, poli(1-hexeno), poli(4-metil-1-penteno), poli(1-buteno), poli(3-metil-1-buteno), poli(3-fenil-1-propeno) y poli(vinilciclohexano). Preferentemente, el polímero termoplástico usado en la presente invención comprende un polímero o copolímero de políéster tal como polietilentereftalato o un copolímero cristalizable de polietilentereftalato.

65 Se entiende que el polímero termoplástico adecuado para su uso en la presente invención se puede preparar en una película, lámina, o artículo moldeado por inyección.

Los polímeros empleados en la presente invención se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización convencionales muy conocidos en la técnica. Los polímeros y copolímeros de políéster se pueden preparar

mediante polimerización en fase fundida que supone la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico, o su diéster correspondiente. También se pueden usar los diversos copolímeros resultantes del uso de múltiples dioles y diácidos. Los polímeros que contienen unidades de repetición de una única composición química son homopolímeros. Los polímeros con dos o más unidades de repetición químicamente diferentes en la misma macromolécula se denominan copolímeros. Para mayor claridad, un polímero de tereftalato, isoftalato y naftalato con etilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodimetanol contiene seis monómeros distintos y está considerado un copolímero. La diversidad de las unidades de repetición depende del número de los diferentes tipos de monómeros presentes en la reacción inicial de polimerización. En el caso de poliésteres, los copolímeros incluyen la reacción de uno o más dioles con un diácido o múltiples diácidos, y a veces también se denominan terpolímeros.

Ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen aquellos que comprenden entre 6 aproximadamente y 40 átomos de carbono aproximadamente. Ácidos dicarboxílicos específicos incluyen, pero no están limitados a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,2-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares. Ésteres específicos incluyen, pero no están limitados a, ésteres ftálicos y diésteres naftálicos.

Estos ácidos o ésteres se pueden hacer reaccionar con un diol alifático que tenga entre 2 aproximadamente y 10 átomos de carbono aproximadamente, un diol cicloalifático que tenga entre 7 aproximadamente y 14 átomos de carbono aproximadamente, un diol aromático que tenga entre 6 aproximadamente y 15 átomos de carbono aproximadamente, o un glicoléter que tenga entre 4 y 10 átomos de carbono. Dioles adecuados incluyen, pero no están limitados a, 1,4-butenodiol, trimetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, resorcinol, e hidroquinona.

Preferentemente, los polímeros termoplásticos usados en la presente invención comprenden un polímero de poliéster que significa un homopolímero o copolímero tal como polietilentereftalato o un copolímero cristizable de polietilentereftalato. Para mayor claridad, los términos polietilentereftalato cristizable, y el grupo que consiste en polietilentereftalatos cristalizables, se refiere a polímeros que son cristalizables y están constituidos por al menos un 85% de segmentos de repetición de polietilentereftalato. El 15% restante puede ser cualquier otra combinación de unidades de repetición de ácido-glicol, con la condición de que el polímero resultante sea capaz de conseguir un grado de cristalinidad de al menos el 5%, y más preferentemente del 10%.

El término poliéster cristizable se refiere a un polímero que es cristizable y al menos el 85% de sus restos ácido se seleccionan del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico o sus respectivos dimetilésteres.

Los términos polietilennaftalato, polietilentereftalato, PET, RPET, por tanto no están restringidos al homopolímero, sino que también se refieren a los respectivos copolímeros.

También se pueden usar comonómeros polifuncionales, normalmente en cantidades de entre el 0,1 aproximadamente y el 3% molar aproximadamente. Comonómeros adecuados incluyen, pero no están limitados a, anhídrido trimelítico, trimetilpropano, dianhídrido piromelítico (PMDA), y pentaeritritol. También se pueden usar poliácidos o polioles que forman poliésteres.

Un poliéster preferido es polietilentereftalato (homopolímero de PET) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada 1:1 de ácido tereftálico, o su éster, con etilenglicol. Otro poliéster preferido es polietilennaftalato (homopolímero de PEN) formado a partir de la reacción estequiométrica aproximada 1:1 a 1:1,6 de ácido naftalendicarboxílico, o su éster, con etilenglicol.

Otro poliéster preferido adicional es polibutilentereftalato (PBT). También se prefieren copolímeros de PET, copolímeros de PEN, y copolímeros de PBT. Copolímeros y terpolímeros específicos de interés son PET con combinaciones de ácido isoftálico o su diéster, ácido 2,6-naftalendicarboxílico o su diéster, y/o ciclohexanodimetanol.

La reacción de esterificación o policondensación del ácido carboxílico o del éster con glicol normalmente tiene lugar en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados incluyen, pero no están limitados a, óxido de antimonio, triacetato de antimonio, etilenglicolato de antimonio, organomagnesio, óxido de estaño, alcóxidos de titanio, dilaurato de dibutilestaño, y óxido de germanio. Estos catalizadores se pueden usar en combinación con acetatos o benzoatos de cinc, manganeso, o magnesio. Se prefieren catalizadores que comprenden antimonio.

Debido a la conveniencia de que esta estructura de la pella sea para envases alimentarios, en USA 21 CFR 177.1000-177.2910 (edición revisada de abril de 1997) se listan otros poliésteres adecuados.

El politrimetilentereftalato (PTT) es otro poliéster preferido. Se puede preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3-propanodiol con al menos un diácido aromático o uno de sus alquilésteres. Diácidos y alquilésteres preferidos incluyen ácido tereftálico (TPA) o dimetiltereftalato (DMT). Por consiguiente, el PTT preferentemente comprende al menos el 80% molar aproximadamente de TPA o DMT. Otros dioles que se pueden copolimerizar en dicho poliéster

incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y 1,4-butanodiol. Ácidos aromáticos y alifáticos que se pueden usar simultáneamente para preparar un copolímero incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido sebáico.

5 Catalizadores preferidos para la preparación de PTT incluyen compuestos de titanio y de circonio. Compuestos catalíticos de titanio adecuados incluyen, pero no están limitados a, alquilatos de titanio y sus derivados, sales de complejos de titanio, complejos de titanio con ácidos hidroxicarboxílicos, co-precipitados de dióxido de titanio-dióxido de silicio, y dióxido de titanio que contiene compuestos alcalinos hidratados. Ejemplos específicos incluyen tetra-(2-etilhexil)-titanato, tetraesteariltitanato, diisopropoxi-bis(acetil-acetonato) de titanio, di-n-butoxi-bis(trietanolaminato) de titanio, tributilmonoacetiltitanato, triisopropil monoacetiltitanato, titanato del ácido tetrabenzoico, oxalatos y malonatos de álcali-titanio, hexafluorotitanato de potasio, y complejos de titanio con ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico. Los compuestos catalíticos de titanio preferidos son tetrabutylato de titanio y tetraisopropilato de titanio. También se pueden usar los compuestos de circonio correspondientes.

15 El polímero preferido de esta invención también puede contener pequeñas cantidades de compuestos de fósforo, tales como fosfatos, y un catalizador tal como un compuesto de cobalto, que tiende a conferir un matiz azul. Otros agentes que se pueden incluir son absorbentes de infrarrojos tales como negro de carbón, grafito, y diversos compuestos de hierro.

20 Después de la polimerización en fase fundida, el polímero resultante se puede colocar en el compartimento interno (núcleo) con el polímero contaminado en la envoltura y se puede someter a la pella al procedimiento de extracción. Uno de dichos procedimientos de extracción es el procedimiento de polimerización en fase sólida descrito a continuación.

25 Alternativamente, la polimerización en fase fundida descrita anteriormente se puede realizar en la pella tradicional, seguido por una etapa de cristalización y a continuación una etapa de polimerización en fase sólida (SSP) para incrementar el peso molecular, medido por la viscosidad intrínseca, necesario para la fabricación de botellas. A continuación el polímero limpio o virgen polimerizado en fase sólida se puede extrudir en el núcleo de la invención.

30 La cristalización y polimerización se puede llevar a cabo con la reacción en una secadora en un sistema de tipo discontinuo. Alternativamente, la cristalización y polimerización se puede conseguir en un procedimiento en continuo en fase sólida en el que el polímero fluye desde un reactor a otro después del tratamiento térmico predeterminado en cada reactor.

35 Las condiciones de cristalización preferentemente incluyen una temperatura entre 100 °C aproximadamente y 190 °C aproximadamente. Las condiciones para la polimerización en fase sólida preferentemente incluyen una temperatura entre 200 °C aproximadamente y 232 °C aproximadamente, y más preferentemente entre 215 °C aproximadamente y 232 °C aproximadamente. La polimerización en fase sólida se puede llevar a cabo durante un tiempo suficiente para incrementar el peso molecular hasta un nivel deseado, que dependerá de su aplicación. Para una aplicación típica en botella, el peso molecular preferido corresponde a una viscosidad intrínseca de entre 0,65 aproximadamente y 1,0 dl/g aproximadamente, determinada mediante el ASTM D-4603-86 a 30 °C en una mezcla de fenol y tetracloroetano al 60/40 en peso. El tiempo necesario para alcanzar este peso molecular puede variar entre 8 horas aproximadamente y 45 horas aproximadamente.

45 El otro componente de esta forma de realización es un contaminante que se puede extraer del polímero. Los contaminantes de la invención son aquellos contaminantes que se pueden extraer de la pella de poliéster en su forma sólida. La extracción normalmente se produce en presencia de temperatura (150 °C hasta 1 °C por debajo del punto de fusión de la pella) y una fuerza impulsora en la superficie de la pella tal como destilación por vapor de agua, extracción del vacío, corriente de vapor, o corriente líquida. Ejemplos de contaminantes son los diversos aromatizantes orgánicos encontrados en alimentos que migran hacia el polímero, productos químicos domésticos, compuestos domésticos de alto y bajo punto de ebullición que se pueden almacenar en el contenedor, e incluso algunos materiales poliméricos que se pueden introducir intencionalmente en la matriz polimérica principal o mediante el procedimiento de reciclado. Los pegamentos, la poli-m-xililenadipamida (MXD6), y el cloruro de polivinilo son ejemplos de dichos polímeros que se pueden extraer de la superficie usando una extracción en líquido. El MXD6, por ejemplo, es soluble en ácido fórmico.

50 La eficacia de la eliminación se puede demostrar usando tolueno, metanol, monometilarsenato de calcio, cloroformo, benzofenona, y fenildecano como sustitutos de los contaminantes. La comparación es la cantidad de material introducido en el polímero al comienzo del procedimiento y la cantidad que permanece presente después del procedimiento.

60 En una forma de realización, la pella se puede preparar extrudiendo el núcleo de un filamento polimérico a partir de un prepolímero (0,52 de VI) de un copolímero de polietilentereftalato y extrudiendo una envoltura sobre el núcleo del 2 al 50% en peso aproximadamente de la pella a partir de trozos de poliéster después de su consumo lavado. A continuación el filamento se convierte en pellas sólidas de núcleo-envoltura. Los contaminantes se extraen de las pellas someténdolas a 225 °C y pasando nitrógeno a través de las pellas durante 16 horas. El tiempo de extracción será el tiempo necesario para alcanzar la viscosidad intrínseca adecuada o el tiempo necesario para eliminar la

cantidad necesaria de contaminantes. Una variación del procedimiento de extracción es el uso de vacío en lugar de un barrido con nitrógeno.

5 En otra forma de realización, la capa de la envoltura después de su consumo reciclada contendrá entre el 0,01 y el 8% en peso de envoltura de poli-m-xililenadipamida (nailon MXD6). A continuación la pella se expone a ácido fórmico a 95°C para extraer el nailon de la envoltura.

10 En las formas de realización anteriores, será evidente que la superficie del material contaminado es mayor y que la trayectoria de difusión es más corta que si el contaminante estuviera disperso de manera homogénea por toda la pella. Por tanto, se mejora la eficacia de los procedimientos de purificación extractivos.

Parte experimental

15 Los siguientes datos demuestran la eficacia mejorada de la presente invención. Debido a que la mayoría de contaminantes son volátiles, se pueden extraer exponiendo el polímero al calor y a una fuerza conductora que podría ser el barrido con un gas inerte o vacío. En los experimentos se usaron colorantes orgánicos volátiles como sustitutos de otros contaminantes. La eficacia de eliminación mejorada se determinó midiendo el color de un artículo elaborado a partir de las pellas tanto antes como después de la extracción.

20 El experimento consistía en la pella control y la pella compartimentada del ejemplo de trabajo. En la primera serie se preparó la pella control extrudiendo poliéster y añadiendo 110 ppm de Solvent Dye 13 (SV-13) al extrusor. En el ejemplo de trabajo se usó el mismo poliéster en la pella compartimentada. El 50% de la pella consistía en el núcleo que estaba exento de cualquier colorante (contaminación). Al poliéster en la envoltura se le añadió la misma cantidad de colorante que la cantidad añadida a la pella control (110 ppm en base a la pella completa). Debido a que la pella era 50% núcleo:50% envoltura, la envoltura contenía 220 ppm de SV-13, en peso de la envoltura.

25 Las pellas se cristalizaron y a continuación se mezclaron en una relación 3:1 con PET no coloreado y se moldearon por inyección en una preforma, se soplaron en una botella y se midieron las L*, a*, b* de Hunter. La proximidad de los números, en particular de L*, indica que los materiales partían con la misma cantidad de colorante.

30 A continuación las pellas restantes se sometieron a temperatura elevada en presencia de un barrido con nitrógeno durante 10 horas. Después de 10 horas, las pellas se recogieron, se moldearon por inyección en la misma preforma que las pellas iniciales y se volvió a medir el color.

35 Como se muestra en la Tabla I, el L* más alto y el b* más bajo del soplado de las paredes de la botella procedente de la preforma realizada con las pellas compartimentadas demuestran que se eliminaron más compuestos volátiles de las pellas compartimentadas que de las pellas control mezcladas. Esto confirma la observación de que había más colorante en la parte superior de la tapa del reactor después de la extracción de las pellas compartimentadas que el que había presente después de la extracción de las pellas mezcladas.

40 Delta E es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de cada valor a partir de su color neutro que es 100, 0, 0 para el espacio de color de L*, a*, b* y es igual a:

45 $SQRT((100-L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2)$, donde SQRT es la función raíz cuadrada de los números entre paréntesis.

TABLA I – RESULTADOS EXPERIMENTALES

Color antes de la extracción, mezclado a 1:3 con PET no coloreado	Mezcla control	Pella compartimentada
L*	84,3	85,0
a*	1,2	1,0
b*	-6,9	-5,9
Delta E	10,4	9,1
Color después de la extracción, sin mezclar		
L*	69,8	72,5
a*	4,9	3,6
b*	-21,7	-17,2
Delta E	31,4	26,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una pella compartimentada que comprende al menos dos compartimentos (1, 2, 21, 22) caracterizados porque el primer compartimento (2, 22) con el área superficial más grande en contacto con el aire comprende polímero termoplástico contaminado y el segundo compartimento (1, 21) comprende polímero termoplástico no contaminado.
2. La pella compartimentada de la reivindicación 1, en el que el polímero termoplástico compartimentado se selecciona del grupo que consiste en polietilentereftalato reciclado y copolímeros de polietilentereftalato reciclado.
- 10 3. La pella compartimentada de la reivindicación 2, en el que el polímero termoplástico no contaminado se selecciona del grupo que consiste en polietilentereftalato virgen y copolímeros de polietilentereftalato reciclado.
4. Un procedimiento de purificación de un poliéster después de su consumo que comprende:
- 15 la limpieza de trozos triturados de un poliéster después de su consumo para eliminar los contaminantes de su superficie produciendo así trozos de poliéster después de su consumo con la superficie limpia;
- 20 la fusión de los trozos de poliéster después de su consumo con la superficie limpia para producir un fundido de poliéster después de su consumo;
- 25 la extrusión del fundido de poliéster después de su consumo para reducir la viscosidad intrínseca del fundido de poliéster después de su consumo y eliminar contaminantes adicionales;
- caracterizado porque dicho procedimiento comprende la formación de un filamento compartimentado que consiste en al menos dos compartimentos (1, 2, 21, 22) constituidos por el fundido de poliéster después de su consumo y un fundido de poliéster virgen en el que el compartimento exterior (2, 22) próximo al aire consiste en el fundido de poliéster después de su consumo y el compartimento interno (1, 21) consiste en el fundido de poliéster virgen;
- 30 la solidificación y la formación de pellas del filamento compartimentado para obtener pellas compartimentadas sólidas; y
- la extracción de los contaminantes de las pellas compartimentadas sólidas.
- 35 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el poliéster después de su consumo supone menos del 35% en peso de la pella compartimentada.
6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que la etapa de extracción comprende el mantenimiento de las pellas compartimentadas en un intervalo de temperaturas entre 150°C y 1°C por debajo del punto de fusión de la pella y la eliminación de los contaminantes de la superficie de la pella.
- 40 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la etapa de eliminación de los contaminantes de la superficie comprende el mantenimiento de las pellas en un entorno de extracción del vacío.
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la etapa de eliminación de los contaminantes de la superficie comprende el paso de vapor sobre las pellas.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el vapor es no reactivo al poliéster después de su consumo en la pella compartimentada.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el vapor es un gas inerte, o una mezcla de gases inertes.
11. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la etapa de extracción comprende la exposición de las pellas compartimentadas a un líquido que elimina al menos un contaminante.
- 55 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la poliamida es soluble en el líquido.
13. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que el líquido es ácido fórmico o etilenglicol.

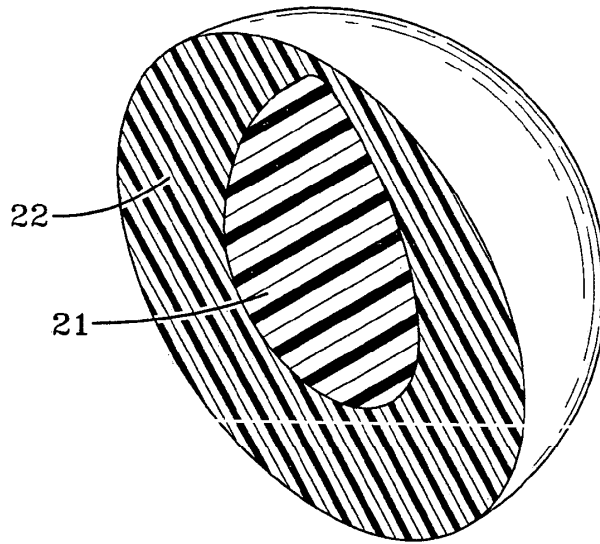
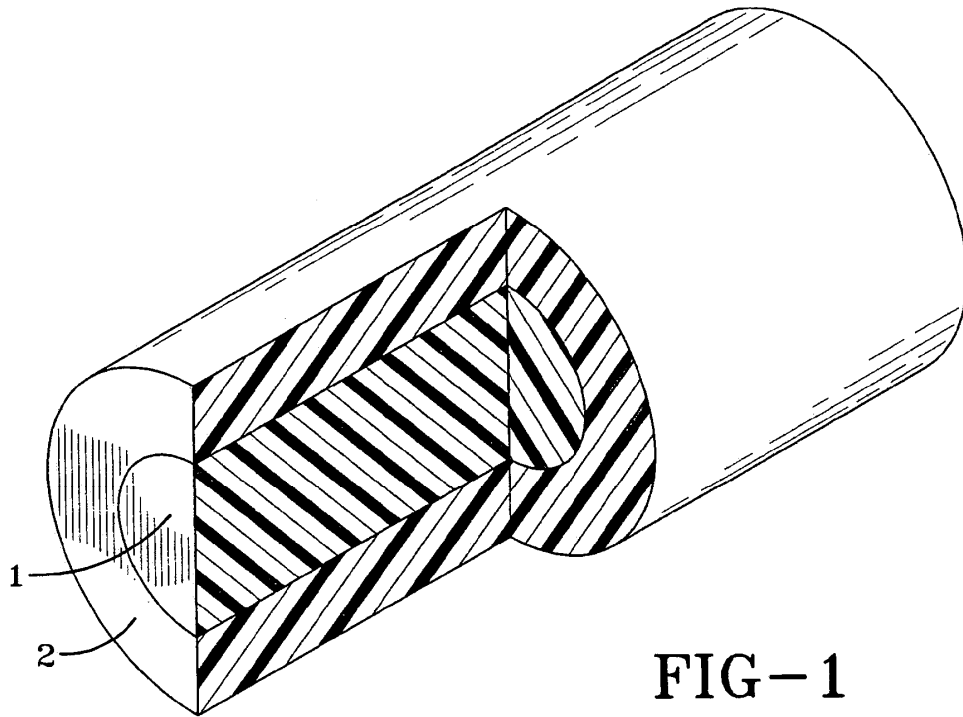


FIG-2

