

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 573**

51 Int. Cl.:
B29B 9/16 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)
C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06791670 .0**
96 Fecha de presentación: **25.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1917128**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para reducir el contenido de acetaldehído de granulado de poliéster**

30 Prioridad:
26.08.2005 DE 102005040668
12.06.2006 DE 102006027176

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2012

73 Titular/es:
LURGI ZIMMER GMBH
LURGIALLEE 5
60295 FRANKFURT AM MAIN, DE

72 Inventor/es:
OTTO, Brigitta;
SCHÄFER, Roland;
BACHMANN, Holger y
LINKE, Rainer

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 380 573 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

Procedimiento y dispositivo para reducir el contenido de acetaldehído de granulado de poliéster

La invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para reducir el contenido de acetaldehído de granulado de poliéster que se usa preferiblemente para fabricar cuerpos moldeados de poliéster.

5 **Estado de la técnica**

10 Los poliésteres o copoliésteres aromáticos conocidos, especialmente el poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros con bajas proporciones de, por ejemplo, ácido isoftálico o ciclohexanodimetanol, poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(naftalato de etileno) y sus copoliésteres que sirven de material de partida para fibras, películas, láminas y envases se procesan en granulados de viscosidad media después de una policondensación en masa fundida. El grado de policondensación medio, expresado en la viscosidad intrínseca (V.I.), se mueve en el intervalo entre 0,30 - 0,90 dl/g en el poli(tereftalato de etileno) y sus copoliésteres correspondientemente poco modificados después de la policondensación en masa fundida.

Los términos "granulado" y "pastilla" tendrán a continuación el mismo significado y, por tanto, se usan sinónimamente.

15 Como la preparación de granulados con una V.I. superior a 0,65 dl/g, especialmente en autoclaves convencionales, es apenas posible y viscosidades altas > 0,80 dl/g requieren reactores especiales y además los poliésteres para envases para alimentos requieren un contenido de acetaldehído muy bajo, previamente, según el estado de la técnica, a la policondensación en masa fundida se postconectó una policondensación en fase sólida (PFS) que conducía a una elevación de la V.I. en general de 0,05 - 0,4 dl/g y a una reducción del contenido de acetaldehído de aproximadamente 25 - 100 ppm a valores < 1 ppm en el PET (poli(tereftalato de etileno)).

20 Por tanto, en esta policondensación en fase sólida que sigue a la etapa de policondensación en masa fundida, la viscosidad media se eleva de tal forma que se alcancen las resistencias necesarias para el campo de uso correspondiente, se reduzca el contenido de acetaldehído en los envases para alimentos correspondientemente a los requisitos y se reduzca la proporción de oligómeros salientes a un mínimo. A este respecto es además importante que el acetaldehído unido como éster vinílico, también designado acetaldehído de depósito, se descomponga en tal medida que en el procesamiento del granulado de poliéster en envases, especialmente para botellas de poliéster según el procedimiento de soplado y extensión y de extensión e inyección, sólo se forme de nuevo una cantidad mínima de acetaldehído en el poliéster. Especialmente para el envasado de agua mineral en botellas de poliéster, en la pared de la botella de poli(tereftalato de etileno) estarán contenidas menos de 2 ppm de acetaldehído, preferiblemente incluso menos de 1 ppm de acetaldehído.

25 Además de la PFS se conocen procedimientos para la desaldehydización de poli(tereftalato de etileno) por tratamiento con nitrógeno o con aire seco, como en la patente de EE.UU. 4.230.819. Para obtener el bajo contenido de acetaldehído requerido en el material se usan temperaturas de hasta 230 °C, mientras que a menores temperaturas entre 170 y 200 °C permanecen contenidos de acetaldehído insatisfactoriamente altos en el granulado. En el uso de aire a temperaturas altas de este tipo debe contarse con una fuerte degradación termo-oxidante del poliéster. En la utilización de nitrógeno se elevan los costes para el gas y la costosa purificación.

30 En la patente de EE.UU. 4.223.128 se excluyen temperaturas por encima de 220 °C en la utilización de aire como gas portador. La deseada elevación de la V.I. se describe con ayuda de mayores cantidades de aire seco con un punto de rocío de -40 a - 80 °C. A la temperatura de tratamiento de 200 °C citada en los ejemplos de esta patente, el daño oxidativo de los granos granulares individuales no puede excluirse en los procedimientos continuos que presentan un espectro de tiempos de permanencia más o menos ancho.

35 En la PFS se consigue una extensión de cadenas del poliéster en la fase sólida para mantener tan bajas como sean posibles las reacciones secundarias que se producen fuertemente en una masa fundida y una eliminación de los productos secundarios perjudiciales. Con esta extensión de cadenas, que se expresa en una elevación de la V.I., pueden fabricarse productos como botellas o refuerzo de neumáticos que requieren una mayor resistencia. Sin embargo, como los poliésteres son termoplásticos semicristalinos, dependiendo del tipo presentan una proporción amorfa más o menos grande. Este hecho presenta dificultades en la realización de la PFS ya que las proporciones amorfas conducen a aglutinaciones a las temperaturas necesarias para la PFS que pueden conducir hasta a la parada de la planta de producción.

40 Por tanto, se conoce además realizar como etapa previa a la PFS una cristalización de pastillas semicristalinas de la polimerización en masa fundida para evitar la tendencia a la aglutinación bajo atmósfera de nitrógeno o de aire a temperaturas entre 160-210 °C como se describe en las patentes de EE.UU. 4.064.112, 4.161.578 y 4.370.302.

En el documento WO 94/17122 se da a conocer una cristalización de 2 etapas con precalentamiento y enfriamiento intermedio antes de la PFS para evitar aglutinaciones. La temperatura de PFS descrita se encuentra a temperaturas entre 205 y 230 °C.

5 Para mejorar la calidad de las pastillas puede trabajarse, como se describe en los documentos JP 09249744 o US 5.663.290, con gas inerte húmedo antes o durante la PFS o, como se da a conocer en la patente de EE.UU. 5.573.820, las pastillas pueden tratarse previamente antes de la cristalización con agua caliente o directamente con vapor de agua intensamente a temperaturas de hasta 200 °C. Pero en este caso debe contarse con una fuerte disminución no deseada de la V.I. debida a la hidrólisis en el PET incluso a las temperaturas habituales de > 190 °C.

10 Otro procedimiento es el tratamiento de las pastillas que van a cristalizarse con nitrógeno sin secar purificado de la PFS en contracorriente en una 2ª etapa de cristalización como se expone en el documento EP 222 714. El efecto allí descrito para la reducción del contenido de acetaldehído se evalúa más bien como insignificante.

15 Los procesadores de este granulado son sobre todo fabricantes de cuerpos huecos. En las máquinas de preformas que operan según el procedimiento de moldeo por inyección frecuentemente se fabrican parisones, las llamadas preformas, a partir de las cuales se produce a su vez en otra etapa botellas de poliéster en un procedimiento de moldeo por soplado. También son posibles otros moldeos para granulado de poliéster, por ejemplo, en máquinas para la fabricación de películas y láminas.

20 Entretanto también se desarrollaron procedimientos para la preparación de un poliéster con la viscosidad deseada evitando una PFS. Así, por ejemplo, en el documento DE 195 03 053 se describe un procedimiento en el que la masa fundida que sale del reactor de policondensación se mezcla en una línea provista de elementos de mezcla estáticos con un gas inerte y un compuesto de amida poco volátil reductor de AA y se introduce en el periodo de tiempo más corto posible con desgasificación a vacío y con el menor cizallamiento posible de la masa fundida a un dispositivo de moldeo para la fabricación de preformas.

25 En el documento DE 195 05 680, un gas inerte se añade a la masa fundida de policondensación con una V.I. = 0,5-0,75 dl/g, la masa fundida se policondensa en un reactor de postcondensación a vacío hasta una viscosidad de 0,75-0,95 dl/g y la masa fundida se conduce inmediatamente después a una herramienta de moldeo por inyección.

El documento EP 0 842 210 menciona otra posibilidad para evitar la PFS. Allí, la polimerización en masa fundida se realiza hasta una viscosidad de 0,65-0,85 dl/g, el poliéster se enfría y se granula, se funde de nuevo y luego se libera de sustancias volátiles como AA con formación de una gran superficie en un dispositivo adecuado mediante lavado con un agente de lavado adecuado.

30 Si la masa fundida de poliéster no se extrae directamente de una unidad de moldeo, entonces en general se granula para obtener un producto intermedio almacenable y transportable.

35 Para la granulación de plásticos, al mercado se ha lanzado, por ejemplo, el procedimiento de granulación en barras. Este procedimiento destaca porque, en forma de operación continua, barras de plástico relativamente largas se presionan contra una placa perforada y a continuación se conducen por un baño de agua, colgando libremente, después de un corto recorrido de transporte por aire. Debido a la baja superficie de una barra de plástico en comparación con el granulado, a este respecto puede mantenerse una captación de agua dentro de unos límites estrechos. Las barras enfriadas se secan y se introducen a un granulador. En este procedimiento se realiza la granulación en estado sólido. A continuación de esto, normalmente tiene lugar un nuevo secado descrito, por ejemplo, en el documento DE 43 14 162 o en Kunststoffhandbuch. En caso de uso de este procedimiento de granulación es muy grande la posibilidad de una elevación de la temperatura fuertemente puntual en la barra y, por tanto, de un aumento de los fenómenos de descomposición en el polímero y grados de cristalización no homogéneos de pastilla a pastilla. En esta tecnología, el enfriamiento en la pastilla tiene lugar de fuera hacia adentro.

45 Otra posibilidad de la granulación de la masa fundida polimérica después de la policondensación es actualmente sobre todo la granulación sumergida en la que la masa fundida se separa con cuchillas de corte en una cámara de agua posterior directamente después de salir de las boquillas/placas perforadas del granulador. Los granulados separados todavía son plásticos y se deforman por la tensión superficial al templarse en agua fría, teniendo lugar el enfriamiento también de fuera hacia dentro y adoptando un contorno de casi redondo a lenticular. Los granulados enfriados con la corriente de agua se separan de ésta en un separador de agua y se secan y luego se envasan en Big Bags o se transportan a silos hasta el procesamiento posterior (documentos DE 35 41 500, DE 199 14 116, EP 0 432 427, DE 37 02 841). Las pastillas preparadas de esta manera presentan un grado de cristalización homogéneo inferior al 10 %.

50 En el documento US 4.436.782 se describe a su vez un procedimiento para la granulación y el posterior procesamiento de PET en pellas en el que una mezcla de oligómeros de viscosidad de 0,08 - 0,15 se presiona por

boquillas a temperaturas entre 260 °C y 280 °C de manera que se forman gotas que caen por una zona de enfriamiento con atmósfera de gas inerte a un baño de agua o sobre una cinta transportadora y las gotas solidifican en pellas amorfas. En este procedimiento también se forman pellas con una alta proporción de estructuras amorfas.

5 En todos los procedimientos descritos se obtienen granulados con bajo grado de cristalización, normalmente inferior al 12 %. Para elevar la cristalinidad de los granulados poliméricos, por ejemplo, como etapa previa a la PFS se necesitan etapas de reacción notoriamente costosas. Los altos costes de operación surgen, entre otras cosas, por el hecho de que los granulados que llegan a temperatura ambiente deben calentarse primero a la temperatura de cristalización.

10 En el documento WO 01/81450 se describe un procedimiento y un dispositivo para la generación de gotas de productos semielaborados de poliésteres y copoliésteres termoplásticos que supera la desventaja de los procedimientos de granulación anteriormente descritos con respecto a la cristalinidad, describe un acortamiento del procedimiento de procedimientos de granulación convencionales y se basa en etapas de procedimiento y dispositivos conocidos hasta la fecha para preparar productos semielaborados formados por gotas superficialmente cristalizados en forma de monómeros, oligómeros, mezclas de monómero-glicol o de materiales parcialmente policondensados. Para esto, el producto se incorpora en un medio gaseoso, acelerando el medio gaseoso después de la entrada del producto semielaborado formado por gotas en el medio gaseoso el proceso de cristalización del producto semielaborado y produciendo aceleradamente el estado de cristalización, deteniéndose el producto semielaborado formado por gotas a una temperatura > 100 °C y bajo su punto de fusión durante un periodo de tiempo limitado hasta que se complete una cristalización suficiente en la superficie de la gota. Por tanto, aquí también se prevé una capa externa más fuertemente cristalizada. Mediante esto se obtiene una superficie no adherente que promete un tratamiento posterior inmediato dando policondensado altamente polimérico. Un material preparado de esta forma sólo retiene limitadamente las cargas mecánicas necesarias. Aumenta la fragilidad en comparación con una pastilla amorfa. Otra desventaja de esta generación de cristalinidad en el intervalo de bajo peso molecular es una pastilla completamente cristalizada después de terminar la PFS con estructuras cristalinas rígidamente alineadas para cuya destrucción durante el procedimiento de fusión en la fabricación de, por ejemplo, preformas en el procedimiento de colada por inyección debe usarse energía desproporcionadamente mayor. Debido a la alta temperatura de fusión necesaria de aproximadamente 300 °C, el reformado de acetaldehído en las preformas aumenta fuertemente y empeora la calidad, sobre todo también debido a fuertes reacciones de descomposición. Además, existe el riesgo de que el progreso de la PFS se impida o incluso se detenga por la inmovilidad de los extremos de cadenas al aumentar la viscosidad.

35 Otro procedimiento de granulación para la preparación de pastillas cristalizadas durante el proceso de granulación se describe en el documento WO 01/05566. Barras de plástico líquido fundido que salen de boquillas se semicristalizan inmediatamente en un medio líquido térmicamente acondicionado sobre una línea de cristalización, manteniéndose en este medio líquido temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea de las barras de plástico. A continuación de la línea de cristalización sigue el dispositivo de granulación. Debido a la cristalización en la vaina del plástico está presente una resistencia suficiente para fraccionar a continuación las barras de plástico en pellas después de un corto periodo de acondicionamiento térmico en la planta de granulado sin secado previo. Aquí también está presente una capa externa más fuertemente cristalizada. Es desventajoso que después de la granulación de los plásticos esté presente una mezcla de granulado y medio líquido y, por tanto, deba realizarse un secado de los granulados con agentes conocidos.

45 En la solicitud de patente alemana DE 103 49 016 A1, así como en el documento WO 2005/044901 A1, se describe que directamente después de una granulación sumergida las pellas recientemente preparadas se liberan muy rápidamente del agua y se secan y cristalizan utilizando el calor intrínseco. Para evitar una aglutinación de las pastillas, las pellas se transportan inmediatamente después de la centrifugación del agua a una planta de envasado postconectada o a una planta de procesamiento posterior por un transportador de vibración u oscilante después de un tiempo de permanencia suficiente. Con esta tecnología se realiza el proceso de cristalización de adentro hacia afuera en la pella utilizando el calor intrínseco, por lo que se consigue una cristalización más homogénea a través del diámetro del granulado.

50 Las pastillas preparadas mediante este procedimiento pueden procesarse posteriormente según el documento DE 102004015515 A1 en una planta convencional para la desaldehydización en fase sólida para reducir el contenido de acetaldehído a un valor deseado. A este respecto, las pastillas todavía calientes a 140 °C después de la cristalización deben calentarse a 210 °C para la desaldehydización en fase sólida. De esta manera, el contenido de acetaldehído en la pastilla puede reducirse, por ejemplo, de 43 ppm a 0,9 ppm.

Desventajas de los procedimientos de DAH anteriores

55 Los procedimientos conocidos para la desaldehydización en fase sólida tienen varias desventajas. Por una parte, se necesitan varios aparatos de tratamiento, concretamente al menos un granulador, un cristalizador que dado el caso

puede realizarse en dos etapas, así como un reactor, realizándose la desaldehidización en fase sólida. Adicionalmente se necesitan unidades para el transporte posterior de las pastillas entre las etapas individuales, así como unidades de acondicionamiento térmico para ajustar las temperaturas en las pastillas necesarias para la etapa de procedimiento respectiva. Enfriar y calentar varias veces induce además un alto consumo de energía de la planta.

- 5 Otra desventaja considerable de los procedimientos convencionales consiste en que como gas de tratamiento se necesita nitrógeno caro, dado el caso purificado. Esto es necesario porque para calentar las pastillas el gas de tratamiento se introduce con una temperatura que es mayor que la temperatura del granulado propiamente necesaria en la desaldehidización para conseguir una transferencia de calor del gas a las pastillas. Si en este caso se utilizara
- 10 aire como gas de tratamiento, debido a las altas temperaturas se producirían daños oxidativos y la consecuencia sería un contenido de acetaldehído demasiado alto o un reformado de acetaldehído demasiado alto (es decir, formación posterior de acetaldehído).

Objetivo de la presente invención

- 15 Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento que pueda realizarse de forma simplificada en aparatos, así como con bajos costes de operación, y con el que al mismo tiempo se mantengan o incluso se mejoren las pretensiones en materia de calidad especialmente altas a los poliésteres para envases en lo referente a viscosidad, color, contenido de acetaldehído, reformado de acetaldehído, así como comportamiento de fusión. A este respecto se evitarán las desventajas mencionadas del estado de la técnica. Además, se evitará la adición de sustancias reductoras de acetaldehído, los llamados "secuestrantes de acetaldehído". Adicionalmente, se creará la posibilidad de influir en la viscosidad intrínseca (V.I.) a un menor grado
- 20 incluso después de la granulación para, por ejemplo, poder preparar pequeñas cantidades de un granulado para productos especiales sin tener que intervenir en las condiciones de operación del último reactor de polimerización en masa fundida normalmente muy grande antes del granulador.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un dispositivo para la realización del procedimiento según la invención.

- 25 Otro objetivo de la invención es proporcionar un granulado de poliéster con propiedades de procesamiento mejoradas.

Breve descripción de la invención

- 30 La presente invención proporciona un procedimiento según la reivindicación 1. Formas de realización preferidas de este procedimiento se especifican en las reivindicaciones dependientes 2 a 8, así como en la siguiente descripción. Además, la presente invención proporciona un dispositivo según la reivindicación 9. Formas de realización preferidas se especifican en las reivindicaciones dependientes 10 a 12, así como en la siguiente descripción. Además, la presente invención proporciona un granulado de poliéster como se define en las reivindicaciones 13 y 14. Formas de realización preferidas resultan a su vez de las reivindicaciones dependientes 15 y 16, así como de la siguiente descripción.

Breve descripción de la figura

La Figura 1 representa esquemáticamente un dispositivo de acuerdo con la presente invención. Éste se describe detalladamente en la siguiente descripción.

La Figura 2 da a conocer los contenidos de acetaldehído de preformas obtenidas con una herramienta de 72 cavidades.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un granulado con bajo contenido de acetaldehído a partir de una masa fundida de poliéster altamente viscosa con una V.I. entre 0,60 y 1,0 dl/g, en el que

- 45 a) la barra fundida de poliéster se fracciona bajo agua a una temperatura de al menos 90 °C,
- b) el agua acompañante se separa del granulado, preferiblemente se centrifuga, con el menor enfriamiento posible del granulado, de manera que el granulado presente después de la separación del agua una temperatura de al menos 130 °C,
- c) el granulado pobre en agua así obtenido después de la separación del agua se añade a un recipiente de desaldehidización,
- d) el granulado en el recipiente de desaldehidización se trata mediante una corriente de aire de lavado con

una temperatura de entrada entre 180 °C y 200 °C, ascendiendo el tiempo de permanencia del granulado en la parte de desaldehydización del recipiente a 3 a 20 horas; y añadiéndose el granulado en la etapa c) o bien directamente al recipiente de desaldehydización o bien añadiéndose mediante una unidad de dosificación, preferiblemente una esclusa de rueda de celdas, al recipiente de desaldehydización.

5 La separación del agua del granulado en la etapa b) del procedimiento se realiza preferiblemente de acuerdo con la presente invención mediante centrifugación, para lo que son especialmente adecuadas centrifugas. Además, según la invención se prefiere que el granulado que se añada al recipiente de desaldehydización presente una temperatura de granulado de 170 a 195 °C. En relación con el procedimiento de la presente invención, en este contexto es esencial que entre la separación del agua y la incorporación en el recipiente de desaldehydización no se realice ninguna etapa de cristalización como se contempla como esencial en el estado de la técnica.

10 En el caso del poliéster se trata preferiblemente de poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros con bajas proporciones de comonómeros como, por ejemplo, ácido isoftálico, dietilenglicol o ciclohexanodimetanol (CHDM). Sin embargo, el granulado preparado según la invención no contiene preferiblemente CHDM, ya que el poliéster que contiene CHDM presenta peores propiedades de barrera, por ejemplo, para dióxido de carbono y las botellas de aquel material son menos adecuadas para bebidas que contienen ácido carbónico. El granulado de poliéster que contiene CHDM también tiende más bien a aglutinaciones.

15 La masa fundida de poliéster y, por tanto, también el granulado preparado según la invención no contienen sustancias reductoras de acetaldehído.

20 En una forma de realización preferida, en el procedimiento según la invención, el aire de lavado presenta un punto de rocío T_p inferior a 30 °C, preferiblemente inferior a -15 °C y con especial preferencia inferior a -20 °C. El secado del aire de lavado al punto de rocío de -80 °C o a valores todavía más bajos ya no es práctico tanto técnicamente como también económicamente.

25 En una forma de realización preferida, la temperatura de entrada del gas de lavado y la temperatura de entrada del granulado a la entrada al recipiente de DAH tendrán una diferencia lo más baja posible. La diferencia ($T_{GL,E} - T_{G,E}$) entre la temperatura de entrada del granulado $T_{G,E}$ y la temperatura de entrada $T_{GL,E}$ del aire de lavado ascenderá a entre -10 y + 40 K (-283,1 y -233,1 °C), preferiblemente a entre 0 y 30 K (-273,1 y -243,1 °C).

En una forma de realización preferida, en el procedimiento según la invención la diferencia entre la viscosidad intrínseca (V.I.) del poliéster entre la entrada a la unidad de fraccionamiento en la etapa a. y la salida del recipiente de desaldehydización en la etapa d. ascenderá como máximo a $\pm 0,10$ dl/g.

30 En una forma de realización preferida, en el procedimiento según la invención el aire se secará antes de la introducción en el recipiente de desaldehydización mediante tamiz molecular u otros absorbentes.

La solución del objetivo adicional es un dispositivo para la preparación de un granulado con bajo contenido de acetaldehído a partir de una masa fundida de poliéster altamente viscosa constituido por

- a) un granulador sumergido,
- 35 b) una centrifuga
- c) un recipiente de desaldehydización que en la parte superior presenta al menos un orificio de entrada de granulado y al menos un orificio de salida de gas de lavado y en la parte inferior un orificio de salida de granulado, así como en la parte inferior y/o superior al menos un orificio de entrada de gas de lavado,

40 estando conectada la salida de granulado de la centrifuga con la entrada de granulado del recipiente de desaldehydización bien por sólo una unidad de alimentación pasiva o bien por una unidad de alimentación pasiva en combinación con una unidad de dosificación.

El término "unidad de dosificación" también comprenderá todas las unidades conocidas para el experto como "dosificador". En una forma de realización preferida, en el dispositivo según la invención la unidad de dosificación puede ser una esclusa de rueda de celdas.

45 En una forma de realización preferida, en el dispositivo según la invención el recipiente de desaldehydización puede contener accesorios interiores.

En una forma de realización preferida, en el dispositivo según la invención el recipiente de desaldehydización puede contener un órgano de agitación.

A continuación se describe detalladamente la invención. Para la explicación sirve la Figura 1.

Una masa fundida de poliéster altamente viscosa con la V.I. deseada puede prepararse en una planta de policondensación en sí conocida. Como reactor final se utiliza a este respecto un reactor de policondensación para la preparación de viscosidades intrínsecas altas ("HVSR") como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0320586. Éste contiene elementos rascadores para la limpieza continua de masa fundida que se adhiere a los elementos de agitación. Igualmente, como reactor final también es adecuado un llamado reactor de "doble accionamiento" ("Double-Drive") (fabricante: Zimmer AG) que se ha descrito, por ejemplo, en el documento US 3.617.225. Éste contiene un eje dividido en lugar de un eje continuo sobre el que se asientan los elementos de agitación. Los dos semiejes se mueven respectivamente por accionamientos propios. De esta manera es ilimitadamente posible una adaptación del número de revoluciones a las condiciones de reacción, especialmente a la viscosidad de la masa fundida polimérica. También puede utilizarse cualquier otro reactor de policondensación que permita la generación de las viscosidades intrínsecas deseadas.

La masa fundida de poliéster con la V.I. deseada se introduce del reactor final por conducciones de masa fundida correspondientes directamente a una unidad 1 de granulación sumergida en la que la barra de masa fundida se corta con el enfriamiento más bajo posible. La temperatura de la barra de masa fundida a la entrada al granulador 1 ascenderá en el caso de PET a entre 270 y 290 °C, preferiblemente 280 - 285 °C. A este respecto, mediante la granulación sumergida se forma un granulado esférico. Granuladores adecuados para esto pueden obtenerse, por ejemplo, de los fabricantes BKG, Gala Industries y Rieter.

En la granulación sumergida de acuerdo con la presente invención, el agua presenta preferiblemente una temperatura de al menos 90 °C, preferiblemente más de 90 °C a 98 °C, especialmente preferiblemente de 95 °C a 98 °C. La granulación sumergida se realizó sin aplicación adicional de una presión, ya que de acuerdo con la presente invención una granulación sumergida se realiza a temperaturas del agua de por debajo del punto de ebullición.

Para evitar, como se describe a continuación, un enfriamiento excesivo del material de poliéster en esta etapa de procedimiento, el tiempo de permanencia del material de poliéster en la granulación sumergida es preferiblemente tan corto como sea posible, por ejemplo, 30 segundos o menos, más preferiblemente 15 segundos o menos, todavía más preferiblemente 5 segundos o menos, y especialmente de 1 a 0,1 segundos.

El granulado se conduce por la corriente de agua a un dispositivo en el que el agua y el granulado se separan entre sí en la medida de lo posible, debiendo minimizarse el tiempo de contacto entre el agua y el granulado. Para esto es especialmente muy adecuada una centrífuga. La selección de centrifugas adecuadas es posible sin problemas para el experto con conocimiento de la presente invención.

Es esencial para la viabilidad de la presente invención que los dispositivos y etapas de procedimiento descritos hasta este momento se realicen de forma que el granulado que sale de la centrífuga presente una temperatura de al menos 130 °C, preferiblemente de más de 140 °C y con especial preferencia de al menos 170 °C. Por tanto, el enfriamiento debe mantenerse lo más bajo posible. Esto se consigue sobre todo usando agua caliente en el granulador sumergido. Para no enfriar demasiado el poliéster, la temperatura del agua ascenderá al menos a 90 °C, preferiblemente a > 95 °C. Para limitar las pérdidas por evaporación no se superará una temperatura del agua de 98 °C.

El granulo esencialmente liberado del agua se añade a continuación directamente a un recipiente 2 de DAH. En el caso más favorable, el granulado cae directamente al recipiente de DAH procedente de la centrífuga sólo debido a la fuerza de gravedad. Dependiendo de su temperatura, el granulado después de la centrífuga todavía presenta un contenido de agua de 200 a 2000 ppm. En la Figura 1 no se representa la centrífuga por separado, ya que en el uso del granulador sumergido es obligatoriamente necesaria.

Para conseguir una introducción continua controlada, entre la centrífuga y el recipiente 2 de DAH puede conectarse un órgano 3 de dosificación. El órgano 3 de dosificación debe conectarse de forma que el granulado no se enfríe esencialmente y que se prevenga el escape de aire de lavado por la alimentación de granulado. Por ejemplo, puede aislarse térmicamente del entorno y/o calentarse. Este órgano 3 de dosificación es preferiblemente una esclusa de rueda de celdas. Alternativamente pueden usarse, por ejemplo, compuertas y/o válvulas de péndulo doble que acumulan brevemente el granulado a la salida del granulador y se abren a intervalos de tiempo regulares para dejar caer el granulado al recipiente 2 de DAH.

El recipiente 2 de DAH es preferiblemente un recipiente cilíndrico vertical con una entrada 4 para el granulado en la parte superior y una salida 5 para el granulado desaldehydizado en la parte inferior. La parte inferior está preferiblemente realizada como fondo 6 cónico para garantizar una corriente de producto homogénea. El recipiente de DAH puede presentar accesorios interiores estáticos para elevar su estabilidad mecánica, para soportar la presión estática de la columna de granulados, para homogeneizar la corriente de producto y/o para introducir el aire de lavado. Además, puede contener órganos de agitación para mover el granulado. En la zona inferior, el recipiente de DAH puede presentar dispositivos, por ejemplo, tubos de enfriamiento, placas de enfriamiento o similares para

enfriar el granulado.

Además, el recipiente de DAH contiene al menos un orificio **7** de entrada de gas de lavado y al menos un orificio **8** de salida de gas de lavado que están dispuestos de forma que el gas de lavado necesario para la desaldehydización pueda introducirse en paralelo o en contracorriente con respecto al granulado por el recipiente de DAH. Preferiblemente y como se representa en la Figura 1, esta entrada de gas ya se encuentra en el fondo cónico para alcanzar un tiempo de contacto lo más grande posible entre el granulado **100** y el gas **200** de lavado. En la utilización de un refrigerador de granulados interno, la entrada del gas de lavado se encuentra por encima del refrigerador de granulados. En el caso de que estén presentes varios orificios de entrada, éstos pueden estar dispuestos, por ejemplo, en forma anular para garantizar una distribución homogénea del gas.

Para garantizar una distribución de temperatura homogénea en el recipiente de DAH, los orificios **7** de entrada del gas de lavado también pueden disponerse en varios niveles en el recipiente de DAH. Por ejemplo, un primer número de orificios **7** de entrada como se representa en la Figura 1 ya puede estar dispuesto anularmente en el fondo cónico, mientras que un segundo número de orificios de entrada (no representado en la Figura 1) también está dispuesto anularmente a la mitad de camino entre la entrada de granulado y salida de granulado. Los orificios de entrada del gas de lavado están dispuestos preferiblemente en al menos dos niveles. Puede resultar práctico un máximo de cinco niveles. El gas de lavado puede abandonar el recipiente de DAH en su parte superior por una salida **8** de gas separada.

Puede resultar práctico conducir el gas de lavado en paralelo en lugar de en contracorriente con respecto al granulado por el recipiente de DAH. En este caso, la al menos una entrada de gas de lavado debe disponerse en la parte superior y la al menos una salida de gas de lavado en la parte inferior del recipiente de DAH. Aquí también es posible una disposición en varios niveles.

El recipiente de DAH se diseñará de forma que el tiempo de permanencia del granulado en su parte de desaldehydización ascienda a entre 3 y 20 horas, preferiblemente a entre 8 y 14 horas, y con especial preferencia a entre 10 y 14 horas.

El recipiente de DAH puede presentar una unidad de acondicionamiento térmico, por ejemplo, una camisa doble con la que puede introducirse y evacuarse calor al/del interior del recipiente.

El recipiente de DAH posee además una medición **9** de nivel. En la salida de granulado se encuentra una esclusa **10** de rueda de celdas con unidad **11** de accionamiento para descargar el granulado desaldehydizado. El nivel del recipiente de DAH se controla con ayuda de la esclusa **10** de rueda de celdas de descarga con la unidad **11** de accionamiento.

En el caso de que no esté previsto ningún enfriamiento interno en el recipiente de DAH, el granulado cae a continuación de la esclusa **10** de rueda de celdas de descarga a un refrigerador **12** de granulados y de allí a un silo o directamente a un saco o Big Bag.

Como gas de lavado puede utilizarse cualquier gas conocido para este fin, por ejemplo, nitrógeno o aire seco. Sin embargo, por motivos económicos se utiliza preferiblemente aire que puede extraerse de la atmósfera. Éste se seca antes de la entrada al recipiente de DAH hasta que presente un punto de rocío inferior a 30 °C, preferiblemente inferior a -15 °C y con especial preferencia inferior a -20 °C. El secado se realiza preferiblemente según procedimientos generalmente conocidos, por ejemplo, con tamiz molecular o también otros absorbentes adecuados.

El aumento o la disminución de la viscosidad intrínseca que se produce en el procedimiento según la invención puede influirse mediante el punto de rocío ajustado en el secado, es decir, el contenido de agua del gas de lavado. Las particularidades de esto se describen en el documento DE 102004010680 A1.

La relación de aire-pastilla asciende preferiblemente a 4:1 a 0,1:1 (m:m); esto significa que en una unidad de tiempo entre 4 y 0,1 kg de aire se introducen por 1 kg de granulado que entra en el recipiente **2**. Se prefiere especialmente el intervalo de 1:1 a 0,3:1 (m:m). Cantidades de aire mayores requieren soplantes, tubos, unidades de secado y dispositivos similares innecesariamente grandes, así como utilización de energía innecesariamente grande y, por tanto, no son rentables.

El aire usado puede conducirse en un circuito parcialmente o completamente. En este caso, el aire ya usado debe procesarse antes de la nueva entrada en el recipiente **2**. A este respecto, el acetaldehído y el agua en exceso se eliminan mediante adsorción a tamiz molecular o sustancias similares y procedimientos conocidos para el experto. El acetaldehído se descompone ampliamente en agua y dióxido de carbono a las temperaturas de transición vítrea usadas según la invención.

El gas de lavado se calienta antes de la entrada en el recipiente de DAH a una temperatura definida que puede

encontrarse entre 180 y 200 °C. Fuera de este intervalo de temperatura ya no es posible una realización económicamente ventajosa del procedimiento según la invención.

5 La temperatura de producto del granulado en el recipiente de DAH se encontrará entre 170 y 195 °C. Para una desaldehydización que va a operarse económicamente, la temperatura de entrada del gas de lavado y la temperatura de entrada del granulado a la entrada al recipiente de DAH tendrán una diferencia lo más baja posible. La diferencia ($T_{GL,E} - T_{G,E}$) entre la temperatura de entrada del granulado $T_{G,E}$ y la temperatura de entrada $T_{GL,E}$ del aire de lavado ascenderá a entre -10 y + 40 K (-283,1 y -233,1 °C), preferiblemente a entre 0 y 30 K (-273,1 y -243,1 °C).

10 Esto es posible debido a que el granulado ya entra en el recipiente 2 de DAH procedente de la centrífuga a la alta temperatura descrita. En el recipiente de DAH, además de la desaldehydización, para la que debe utilizarse energía, al mismo tiempo tiene lugar una cristalización de las cadenas de poliéster en el granulado, mediante la cual se evita una aglutinación del granulado. Esta cristalización libera energía calorífica. Sorprendentemente se comprobó que estos procesos se solapan en las condiciones de procedimiento mencionadas de forma que debe introducirse considerablemente menos energía calorífica adicional por el gas de lavado.

15 También se comprobó sorprendentemente que el granulado no se aglutina a pesar de su alta temperatura a la entrada al recipiente de DAH, aunque a la entrada al recipiente de DAH todavía presenta un grado de cristalización comparativamente bajo. A la salida del recipiente de DAH, el granulado desaldehydizado tampoco contiene aglutinaciones, aunque en este sitio presenta un grado de cristalización bajo en comparación con el estado de la técnica conocido.

20 Por tanto, una ventaja especial de la presente invención es que en la preparación del granulado de poliéster pueden omitirse etapas de cristalización habituales, por lo que se acorta claramente el tiempo de procedimiento total y se simplifica claramente el gasto en aparatos.

25 Como el gas de lavado caliente circula de abajo hacia arriba por toda la carga de granulados, seca adicionalmente el granulado que se encuentra en la capa superior en el recipiente 2, que después de la separación por centrifugación todavía presenta un contenido de agua de hasta 2000 ppm. Durante la desaldehydización, el secado del granulado continúa hasta valores de 30 ppm de contenido de agua.

30 El granulado de poliéster generado con el procedimiento según la invención presenta propiedades muy favorables para el posterior uso. Debido a la conducción de procedimiento descrita, la viscosidad intrínseca (V.I.) del poliéster sólo cambia poco entre la entrada a la unidad de fraccionamiento en la etapa a. y la salida del recipiente de desaldehydización en la etapa d., controlada en función de la temperatura de producto, el tiempo de permanencia, el punto de rocío y la temperatura del gas de lavado, así como el tamaño de las pastillas. En el ajuste óptimo en el recipiente de DAH, la V.I. de entrada es igual a la V.I. de salida. Sin embargo, en caso de necesidad, la V.I. puede elevarse o reducirse en el recipiente de DAH mediante el punto de rocío del gas de lavado.

35 Mediante el procedimiento según la invención se alcanza un contenido de acetaldehído de < 1 ppm, de manera que el granulado puede utilizarse sin problemas, por ejemplo, para la fabricación de envases para alimentos. Sorprendentemente, el granulado puede procesarse en las unidades de moldeo usadas a este respecto, por ejemplo, máquinas de moldeo por inyección para la fabricación de preformas para botellas a temperaturas comparativamente bajas de como máximo 275 °C, preferiblemente incluso como máximo 255 °C. El límite inferior de la procesabilidad se encuentra por experiencia a aproximadamente 250 °C. Estas bajas temperaturas junto con las condiciones del procedimiento según la invención tienen como consecuencia que el poliéster sólo presenta como máximo de 0 a 2 ppm de reformado de acetaldehído (acetaldehído nuevamente formado) en el transcurso del posterior uso. Por tanto, incluso es posible empezar la fabricación de preformas con granulado preparado según la invención con un mayor contenido de AA, por ejemplo, hasta 3 ppm, y así fabricar una preforma que no presenta más de 3 ppm de AA.

45 Los granulados así preparados tienen una estructura de núcleo-envoltura muy uniforme. Los esferolitos son grandes y están continuamente distribuidos a través de la sección transversal del granulado. No hay ninguna diferencia de V.I. esencial a través de la sección transversal y ninguna estructura de envoltura sólida en comparación con las pastillas de PFS convencionales que se prepararon según el procedimiento tradicional.

El grado de cristalización en las pastillas entre sí es muy homogéneo y a la salida del recipiente de DAH se encuentra por debajo del 52 %, preferiblemente por debajo del 48 %, el HOF (calor de fusión, de "Heat of Fusion") como medida para la energía que debe aplicarse para la fusión de las pastillas se encuentra por debajo de 50 kJ/kg.

50 Por tanto, las características más importantes del granulado de poliéster preparado según el procedimiento según la invención pueden resumirse de la siguiente manera:

- El granulado de poliéster según la invención con un grado de cristalización < 52 %, preferiblemente < 48 % y

un calor de fusión ("Heat of Fusion") (HOF) < 50 kJ/kg puede procesarse posteriormente en botellas a una temperatura del cilindro de como máximo 275 °C, preferiblemente como máximo 255 °C y como mínimo aproximadamente 250 °C.

- 5 • El granulado de poliéster según la invención con un grado de cristalización < 52 %, preferiblemente < 48 % y un calor de fusión ("Heat of Fusion") (HOF) < 50 kJ/kg presenta en el procesamiento posterior en preformas para botellas con una temperatura del cilindro de como máximo 275 °C y como mínimo aproximadamente 250 °C un reformado de acetaldehído de 0 a 8 ppm, preferiblemente como máximo 0 a 2 ppm.
- El granulado de poliéster según la invención no muestra aglutinación independientemente del grado de cristalización.

10 Ejemplos

La invención se describe ahora más detalladamente mediante algunos ejemplos de realización que de ninguna forma son limitantes de la invención. A este respecto, los valores de propiedades especificados se determinaron del siguiente modo:

15 La viscosidad intrínseca (V.I.) se midió a 25 °C en una disolución de 500 mg de poliéster en 100 ml de una mezcla de fenol y 1,2-diclorobenceno (3:2 partes en peso).

La medición de los valores tricromáticos L y b se realizó según HUNTER. Las pastillas de poliéster se cristalizaron inicialmente en la estufa de secado a 135 ± 5 °C durante una hora. Los valores tricromáticos se determinaron después midiendo en un aparato de medición de color de tres intervalos el tono de color de la muestra de poliéster con tres celdas fotoeléctricas cada una de las cuales estaba preconnectada a un filtro rojo, verde y azul (valores X, Y y Z). La evaluación se realizó según la fórmula de HUNTER, siendo

$$L = 10 \sqrt{Y}$$

y

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y (Y - 0,8467 Z)}}$$

25 El contenido de acetaldehído (AA) se determinó expulsando del poliéster el acetaldehído mediante calentamiento en un recipiente cerrado y determinando el acetaldehído en la cámara de gas del recipiente por cromatografía de gases con el sistema de inyección de espacio de cabeza H540 de Perkin Elmer (gas portador: nitrógeno; columna: 1,5 m de acero inoxidable; empaquetamiento: Poropack Q, 80 - 100 de malla; cantidad de muestra: 2 g; temperatura de calentamiento: 150 °C. Tiempo de calentamiento: 90 min).

30 Para determinar el grado de cristalización α (= GC), la densidad ρ de 30 pastillas se determinó en un gradiente de densidad con una mezcla de tetracloroetano/heptano a 23 °C y a partir de ésta se calculó α según

$$\alpha = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)}$$

siendo

la densidad de 100 % de PET cristalino: $\rho_c = 1,455$ y

la densidad de PET amorfo: $\rho_a = 1,332$.

35 La determinación de la entalpía de la masa fundida (calor de fusión, de "Heat of Fusion"; HOF) se realizó en un aparato de DSC de la empresa Mettler correspondientemente a ASTM E 793 de la Sociedad americana para el ensayo de materiales con una tasa de calentamiento de 50 K/min de 100 a 200 °C, 5 min de reposo a esta temperatura y a continuación con una tasa de calentamiento de 10 K/min hasta 300 °C; la energía consumida se determinó en kJ/kg.

40 Todos los ejemplos se realizaron con granulado de esférico a lenticular con una masa promedio de 17 mg/pastilla. El poliéster del último reactor de polimerización en masa fundida (DHI) tuvo la siguiente composición de comonomeros:

comonomero: 2 % en masa de ácido isoftálico (IPA); 1,4 % en masa de dietilenglicol (DEG). El contenido de catalizador ascendió a 210 ppm de Sb, la proporción de cobalto a 10 ppm y el contenido de estabilizador se encontró en 15 ppm de P.

Los resultados más importantes de los ejemplos citados se representan en las siguientes Tablas 1 y 2.

5 Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

En el ejemplo comparativo, pastillas amorfas con una V.I. estándar del procedimiento de polimerización en masa fundida se cristalizaron y se policondensaron en fase sólida para la preparación de PET ligeramente modificado para el envasado de bebidas dulces.

10 A este respecto, en un granulador sumergido convencional de tipo AH 2000 de la empresa BKG se prepararon pastillas, ajustándose la temperatura del circuito de agua a aproximadamente 80 °C mediante enfriamiento del agua. La presión en el sistema de agua se ajustó a la presión atmosférica en la centrífuga. El tiempo de permanencia del material de poliéster en el granulador de agua ascendió a 44 segundos, la temperatura de las pastillas a la salida de la centrífuga a 70 a 80 °C. Las pastillas tuvieron las siguientes propiedades:

15 V.I. = 0,61 dl/g; contenido de AA = 40 ppm, GC = 8 %. En una primera etapa de cristalización, en un cristalizador de lecho fluidizado con un tiempo de permanencia de 60 min y una temperatura de 200 °C se obtuvieron pastillas con las siguientes propiedades: V.I. = 0,62 dl/g; contenido de AA = 12,3 ppm; GC = 46,1 %. En una segunda etapa de cristalización, en un cristalizador de cuba con un tiempo de permanencia de 180 min y una temperatura de 215 °C se obtuvieron las siguientes calidades: V.I. = 0,63 dl/g; contenido de AA = 8,3 ppm; GC = 53,1 %. Estas pastillas se transportaron a continuación a una reactor de PFS convencional y allí se policondensaron en fase sólida a una temperatura de 207,5 °C durante un tiempo de permanencia de 12 horas. En las tres etapas se utilizó nitrógeno con un punto de rocío (Tp) de -50 °C como gas portador. La relación de gas:pastilla (m:m) ascendió a 1:1.

20 En el Ejemplo 1 también se realizó después de la granulación sumergida un tratamiento de cristalización de dos etapas, un tratamiento que no es necesario según la invención.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

25 En el ejemplo comparativo 2, pastillas altamente condensadas con una V.I. = 0,74 dl/g y un contenido de AA = 51 ppm se granularon y se cristalaron según el procedimiento de cristalización por calor latente con un sistema CrystallCut® de BKG, incluido un canal de vibración. A este respecto se generó un GC del 41 %; las pastillas que se obtuvieron a este respecto se procesaron posteriormente. En el sistema CrystallCut® se presentaron los siguientes parámetros: circuito de agua sin refrigerar, temperatura del agua 90 a 95 °C, tiempo de permanencia del material de poliéster en el agua aproximadamente 0,6 horas, temperatura de las pastillas a la salida de la centrífuga 150 a 160 °C, tiempo de permanencia en el canal de cristalización 12 minutos. Se omitieron las otras dos etapas de cristalización usadas en el Ejemplo 1. El granulado caliente a 140 °C procedente del canal de cristalización se transportó directamente a un recipiente de DAH mediante una unidad de transporte adecuada sin almacenamiento intermedio o enfriamiento entretanto (gas de lavado nitrógeno con Tp -30 °C). La temperatura en la etapa de desaldehydización en fase sólida ascendió a 213 °C a un tiempo de permanencia de 6,7 horas.

30 En el Ejemplo 2, después de la granulación también se realiza un tratamiento de cristalización que, como se ha descrito en el Ejemplo 2, es tanto costoso como también significa un gasto significativo de aparatos.

Ejemplos 3, 4 y 6

40 Se omitieron las dos etapas de cristalización y el canal de cristalización usados en los Ejemplos 1 y 2. La presión en el sistema de agua del granulado se correspondió con la presión atmosférica en la centrífuga. El circuito de agua del granulador estuvo sin refrigerar, la temperatura del agua ascendió a 90 a 95 °C, el tiempo de permanencia del material de poliéster en el agua ascendió a 0,4 segundos. La salida de la unidad de secado (centrífuga) del granulador se instaló según la invención directamente sobre el recipiente de DAH para dosificar el granulado caliente semicristalino con temperaturas de al menos 175 °C directamente sobre una esclusa de rueda de celdas en el recipiente que se encontraba directamente debajo. El GC a la entrada del recipiente de DAH fue muy distinto y osciló entre 2 - 38 %, el contenido de AA se encontró en 49 a 53 ppm.

45 En el recipiente de DAH se desplazó en contracorriente aire caliente de > 175 °C y con un punto de rocío (Tp) entre 0 °C y -50 °C y con una relación de gas:pastilla (m:m) de 4:1 a 0,7:1. El aire de lavado caliente se inyectó en la parte cónica del recipiente de DAH mediante un distribuidor anular y abandonó éste de nuevo por encima del nivel máximo. El tiempo de permanencia de las pastillas se encontró en 12 a 14 horas. El caudal se encontró en 40 kg/h. En las series de experimentos realizadas continuamente se comprobó que no se había producido proporción de polvo medible o visible tanto en las corrientes de aire de escape que se forman continuamente como también en el

recipiente de DAH vaciado después de terminar el experimento.

Ejemplo 3

5 Pastillas con una temperatura de 175 °C se transportaron por una esclusa de rueda de celdas directamente al recipiente de DAH. El aire de lavado conducido en contracorriente tuvo una temperatura de 200 °C y un punto de rocío (Tp) de 0 °C. La relación de gas:pastilla (masa:masa) fue 4:1. El tiempo de permanencia de las pastillas fue 14 horas. La proporción de AA en el aire de escape ascendió a 0,05 ppm con intercambio al 100 %, es decir, sin recirculación.

Ejemplo 4

10 Pastillas con una temperatura de 190 °C se transportaron por una esclusa de rueda de celdas directamente al recipiente de DAH. El aire de lavado conducido en contracorriente tuvo una temperatura de 190 °C y un punto de rocío (Tp) de -50 °C. La relación de gas:pastilla (masa:masa) fue 0,7:1. El tiempo de permanencia de las pastillas fue 12 horas. La proporción de AA en el aire de escape ascendió a 0,1 ppm con exclusión del 70 %, es decir, el 30 % de la cantidad de aire se condujo de nuevo al circuito.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

15 El material de PET de PFS establecido para la comparación para el Ejemplo 6 según la invención se obtuvo del mercado, se analizó y se procesó en la máquina de preformas.

Ejemplo 6

20 Para el experimento en el Ejemplo 6, al sistema de granulación se introdujo una masa fundida de PET con una V.I. de 0,77 dl/g. En este ejemplo se omitió la unidad de dosificación y, por tanto, las pastillas calientes muy poco cristalizadas (GC de aproximadamente el 2 %) se incorporaron directamente al recipiente de DAH en caída libre. En este experimento, las pastillas en el tubo de caída se extrajeron para el análisis y se enfriaron inmediatamente en nitrógeno líquido para congelar su estado actual. La temperatura media en el recipiente de DAH se encontró en 180 °C. El aire de lavado introducido en contracorriente tuvo una temperatura de 205 °C y su punto de rocío se encontró en -20 °C. La relación de gas-pastilla fue 0,7:1 (m:m).

25 Ejemplo 7

Se operó como en el Ejemplo 6, es decir, sin unidad de dosificación, pero con una relación de gas-pastilla de 0,3:1 (m:m). El punto de rocío del aire de lavado se encontró en -28 °C.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Material de partida							
V.I. [dl/g]	0,63	0,74	0,74	0,74	-	0,77	0,775
GC [%]	53	41	38	38	-	2	5
AA [ppm]	8,3	51	53	53	-	49	47,5
Color b	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-	-0,2	0
Condiciones del procesamiento posterior							
	PFS convencional	DAH en fase sólida con N ₂	DAH con aire	DAH con aire	PFS convencional	DAH con aire	DAH con aire
TP [h]	12	6,7	14	12	-	12	12
T _{prod} [°C]	207	210	175	180	-	180	185
Gas	Nitrógeno	Nitrógeno	Aire	Aire	-	Aire	Aire
T _p [°C]	-50	-30	0	-50	-	-20	-28
Gas: pastilla [m:m]	0,7:1	1:1	4:1	0,7:1	-	0,7:1	0,3:1
Δ V.I. [dl/g]	0,18	0,06	0	0,06	-	0,04	0,05
Producto final							
V.I. [dl/g]	0,80	0,80	0,74	0,80	0,81	0,81	0,825
AA [ppm]	0,8	0,9	2,8	0,8	0,8	0,9	0,6
GC [%]	56	50	44	46	58	47	48
HOF [kJ/kg]	59	52	39	40	59	42	44
Color b	-1,5	-1,1	-1,5	-0,5	-2	+0,5	+1,5

5 La procesabilidad de los granulados obtenidos de esta manera se comprobó en una máquina de preformas del tipo Husky HL160 (herramienta de 2 cavidades, peso de la preforma 31 g para botellas de 1 l), sirviendo la temperatura más baja posible de la unidad de fusión, es decir, de la prensa extrusora (“temperatura del cilindro”), de criterio de evaluación. Otro criterio es el tiempo de ciclo, es decir, el tiempo total necesario para la fabricación de una preforma en la herramienta de cavidades desde la expulsión de una preforma hasta la expulsión de la siguiente preforma.

10 El material de los Ejemplos 3, 4, 6 y 7 pudo procesarse sin problemas tanto a una temperatura del cilindro de 275 °C como también a 255 °C. El granulado usado en el Ejemplo 2 pudo procesarse en preformas concretamente a 255 °C. Sin embargo, las preformas no eran claras en la zona del fondo. Por el contrario, el procesamiento del granulado del Ejemplo 1 sólo fue posible a una temperatura del cilindro de 260 °C. A 255 °C, el granulado del Ejemplo 1 no pudo fundirse suficientemente rápido. El procesamiento del granulado del Ejemplo 5 sólo fue posible incluso a una temperatura del cilindro de 275 °C. La Tabla 2 muestra las condiciones de procesamiento y los resultados de análisis respectivos de las preformas obtenidas a partir de estos experimentos de procesamiento. Por tanto, los materiales de los ejemplos comparativos no muestran tan buena idoneidad para el procesamiento en preforma como los materiales obtenidos de acuerdo con la presente invención.

15 **Tabla 2**

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
T del cilindro [°C]	255	255	255	255	255	255	265
Tiempo de ciclo [s]	12,5	12,5	12,5	12,5	15,0	15,0	15,0
Δ AA [ppm]	n.p.	n.p.	0,2	0,5	n.p.	1,4	1,3
Δ V.I. [dl/g]	n.p.	n.p.	-0,010	-0,015	n.p.	-0,010	-0,02
T del cilindro [°C]	260	260	-	-	-	-	-
Tiempo de ciclo [s]	12,5	12,5	-	-	-	-	-
Δ AA [ppm]	1,4	0,6	-	-	-	-	-
Δ V.I. [dl/g]	-0,02	-0,015	-	-	-	-	-
T del cilindro [°C]	275	275	275	275	275	275	275
Tiempo de ciclo [s]	12,5	12,5	12,5	12,5	15,0	15,0	15,0
Δ AA [ppm]	1,7	1,2	0,5	1,4	4,5	2,1	1,7
Δ V.I. [dl/g]	-0,035	-0,020	-0,020	-0,022	-0,050	-0,040	-0,035
n.p.= procesamiento no posible Δ AA = reformado del acetaldehído durante la fabricación de preformas							
* = procesamiento posible, pero preformas opacas Δ V.I. = cambio de la viscosidad durante la fabricación de preformas							

20 En el Ejemplo 3, a la temperatura del cilindro de 255 °C en la máquina de preformas, el valor del reformado del acetaldehído a +0,2 ppm sólo se encontró insignificativamente por encima del valor de AA inicial; la disminución de la viscosidad se encontró con un valor muy bajo de -0,01 dl/g. El efecto de la desaldehydización fue claramente mejor al elevar la temperatura media del producto . Al mismo tiempo, la viscosidad aumentó perceptiblemente en el aire seco utilizado. El grado de cristalización y el HOF aumentaron, pero todavía se encontraron muy por debajo de los valores de las pastillas convencionales (véase el Ejemplo 1). La reducción de la relación de gas-pastilla sólo tuvo una pequeña influencia.

25 Las pastillas preparadas según la invención a partir del Ejemplo 6 pudieron procesarse bien en general. El valor de reformado del acetaldehído y la disminución de la viscosidad durante la fabricación de preformas se encontraron en total a un nivel claramente mejor que en el caso de las pastillas de PFS convencionales en el Ejemplo 5.

Esto muestra claramente que el granulado fácilmente fundible que puede prepararse por el procedimiento según la invención también presenta ventajas decisivas en el procesamiento posterior en lo que se refiere al contenido de

acetaldehído en la preforma: mediante la posible menor temperatura de fusión se forma menos acetaldehído en la preforma.

5 Al mismo tiempo, debido a una menor temperatura del cilindro, puede ahorrarse energía en las máquinas de preformas. Los valores de las botellas físicos más importantes se midieron de las botellas de 1 l fabricadas a partir de estas preformas. Éstos se correspondieron con los requisitos del mercado.

10 La mejor procesabilidad de los granulados preparados según la invención también se mostró en los experimentos de procesamiento con una máquina de preformas comercial (Husky HyPET 300 P100/120 E140 con herramienta de 72 cavidades, peso de la preforma 26 g): a este respecto se procesaron granulados que se habían preparado correspondientemente a los Ejemplos 1 (comparación) o 6. Se midieron los contenidos de acetaldehído de todas las preformas del cuadrante superior izquierdo de la herramienta, que presentó en total 72 posiciones de preformas, y se representaron en la Fig. 2 en los campos correspondientes. El número en cada campo se corresponde a este respecto con el contenido de acetaldehído en [ppm] de la preforma fabricada en esta posición. Se muestra que en el procesamiento del granulado preparado según la invención a partir del Ejemplo 6 se constató tanto una concentración de acetaldehído más baja total como también más uniforme en la preforma (véase la Fig. 2a) que en el granulado habitualmente preparado a partir del Ejemplo comparativo 1 (Fig. 2b). Esto indica claramente un comportamiento de flujo mejorado, es decir, más homogéneo, de la masa fundida a partir del granulado preparado según la invención.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de un granulado con bajo contenido de acetaldehído a partir de una masa fundida de poliéster altamente viscosa con una V.I. entre 0,60 y 1,0 dl/g, caracterizado porque
- 5 a) la barra fundida de poliéster se fracciona bajo agua a una temperatura de al menos 90 °C,
- b) el agua acompañante se separa del granulado con el menor enfriamiento posible del granulado, de manera que el granulado presente después de la separación del agua una temperatura de al menos 130 °C,
- c) el granulado pobre en agua así obtenido después de la separación del agua se añade a un recipiente de desaldehydización, y
- 10 d) el granulado en el recipiente de desaldehydización se trata mediante una corriente de aire de lavado con una temperatura de entrada entre 180 °C y 200 °C, ascendiendo el tiempo de permanencia del granulado en la parte de desaldehydización del recipiente a 3 a 20 horas; y añadiéndose el granulado en la etapa c) bien directamente al recipiente de desaldehydización o bien añadiéndose mediante una unidad de dosificación, preferiblemente una esclusa de rueda de celdas, al recipiente de desaldehydización.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aire de lavado presenta un punto de rocío T_p inferior a 30 °C, preferiblemente inferior a -15 °C y con especial preferencia inferior a -20 °C.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación de aire-granulado en el recipiente de desaldehydización asciende a 4:1 a 0,1:1, preferiblemente a 0,7:1 a 0,3:1.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la diferencia entre la temperatura de entrada del granulado y la temperatura de entrada del aire de lavado asciende a entre -10 y + 40 K (-283,1 y -233,1 °C), preferiblemente a entre 0 y 30 K (-273,1 y -243,1 °C).
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la diferencia entre la viscosidad intrínseca (V.I.) del poliéster entre la entrada a la unidad de fraccionamiento en la etapa a) y la salida del recipiente de desaldehydización en la etapa d) asciende a como máximo 0,10 dl/g.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la viscosidad intrínseca del producto se ajusta mediante el ajuste del punto de rocío T_p del aire de lavado y la temperatura del producto.
- 25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la separación del agua del granulado en la etapa b) se realiza mediante centrifugación.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el granulado en la etapa d) presenta una temperatura de 170 a 195 °C.
- 30 9.- Dispositivo para la preparación de un granulado con bajo contenido de acetaldehído a partir de una masa fundida de poliéster altamente viscosa, constituido por
- a) un granulador sumergido,
- b) una centrífuga,
- 35 c) un recipiente de desaldehydización que en la parte superior presenta al menos un orificio de entrada de granulado y en la parte inferior un orificio de salida de granulado, así como al menos un orificio de entrada de gas de lavado y al menos un orificio de salida de gas de lavado,
- caracterizado porque la salida de granulado de la centrífuga está conectada con la entrada de granulado del recipiente de desaldehydización bien por sólo una unidad de alimentación pasiva o bien por una unidad de alimentación pasiva en combinación con una unidad de dosificación.
- 40 10.- Dispositivo según la reivindicación 9, en el que la unidad de dosificación es una esclusa de rueda de celdas.
- 11.- Dispositivo según la reivindicación 9, en el que el recipiente de desaldehydización contiene accesorios interiores.
- 12.- Dispositivo según la reivindicación 9, en el que el recipiente de desaldehydización contiene un órgano de agitación.
- 45 13.- Granulado de poliéster que puede obtenerse según un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 con un grado de cristalización < 52 %, preferiblemente < 48 %, y un calor de fusión ("Heat of Fusion") (HOF) < 50 kJ/kg,

ES 2 380 573 T3

caracterizado porque puede procesarse posteriormente en preformas para botellas a una temperatura del cilindro de como máximo 275 °C, preferiblemente de como máximo 255 °C.

- 5 14.- Granulado de poliéster que puede obtenerse según un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 con un grado de cristalización < 52 %, preferiblemente < 48 %, y un calor de fusión ("Heat of Fusion") (HOF) < 50 kJ/kg, caracterizado porque en el procesamiento posterior en preformas para botellas con una temperatura del cilindro de como máximo 275 °C presenta un reformado de acetaldehído de como máximo 0 a 8 ppm, preferiblemente de como máximo 0 a 2 ppm.
- 10 15.- Granulado de poliéster según una de las reivindicaciones 13 ó 14, en el que el granulado de poliéster no contiene comonomero de ciclohexanodimetanol.
- 10 16.- Granulado de poliéster según una de las reivindicaciones 13 a 15 que no muestra aglutinaciones independientemente del grado de cristalización.

Figura 1

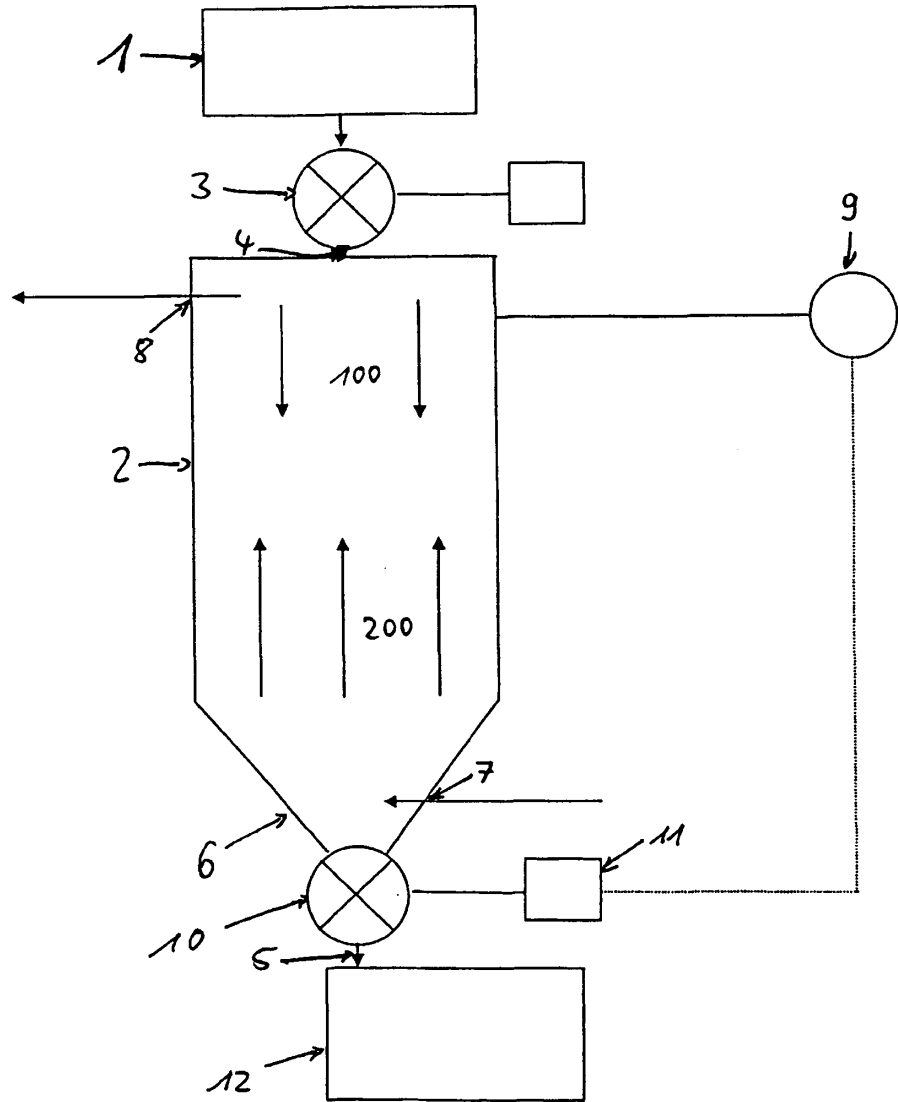


Figura 2

Fig. 2a:

3,8	3,5	3,8			
3,7	3,8	3,6			
4,7	3,5	3,7			
3,9	3,4	3,6			
4,1	3,6	3,5			
3,4	3,5	3,4			

Fig. 2b:

4,2	3,5	4,5			
3,4	4,0	4,1			
3,9	4,4	4,4			
4,0	3,7	3,2			
4,0	4,6	4,8			
3,7	4,0	3,9			