

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 748**

51 Int. Cl.:

B29B 9/06 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2008 E 08800435 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2209599**

54 Título: **Procedimiento para la cristalización de polímeros cristalizables con elevada tendencia a la aglomeración**

30 Prioridad:

16.11.2007 DE 102007055242

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

11.03.2013

73 Titular/es:

**BÜHLER AG (100.0%)
BAHNHOFSTRASSE
9240 UZWIL, CH**

72 Inventor/es:

**CULBERT, BRENT ALLAN;
CHRISTEL, ANDREAS y
RODRIGUES, MAURICIO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 397 748 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 para la cristalización de polímeros cristalizables con elevada tendencia a la aglomeración

5 Los procedimientos para la cristalización de polímeros se aplican a gran escala con el fin de facilitar el almacenamiento, el transporte, el tratamiento o el procesamiento de los polímeros. Dependiendo de la velocidad de cristalización de los polímeros, se realiza la cristalización espontáneamente durante la producción de las partículas poliméricas, o bien tiene que realizarse una etapa de procesamiento para la cristalización. Dependiendo de la
10 La tendencia a la aglomeración de un polímero, tienen que seleccionarse las condiciones de proceso en el proceso de cristalización, de tal forma que se garantice un proceso estable, que excluya la formación de partículas aglomeradas. La tendencia a la aglomeración depende, en tal caso, de la composición del polímero, pero también de sus propiedades de entrada al proceso de cristalización. Se han realizado diferentes pruebas para modificar las condiciones de entrada de tal forma que se reduzca la tendencia a la aglomeración de los polímeros.

La patente US3746688 (Berkau) describe una reducción de la adhesividad de PET en el proceso de cristalización mediante un secado previo de varias horas.

15 La patente US 3014011 (Zoetbrood) describe una reducción de la adhesividad de PET en el proceso de cristalización mediante un tratamiento previo con un agente de hinchamiento, y sobre todo se utiliza agua como agente de hinchamiento.

20 Sin contar la influencia en sentido contrario que se le atribuye al agua en el PET durante la cristalización, ese tipo de procesos para la modificación del contenido de agua son complicados y requieren largos tiempos de proceso. En ningún caso se indica que el proceso pueda simplificarse mediante la combinación con el proceso de granulación y que la adhesividad del granulado pueda reducirse antes de la cristalización.

La patente US5919872 (Tung et. al) describe el uso de agentes de recubrimiento para reducir la tendencia a la aglomeración. Sin embargo, esos medios de recubrimiento modifican la composición del polímero, lo cual no es aceptable para cada aplicación.

25 Un gran número de patentes asocian la granulación con una cristalización subsiguiente (US3544525, Balint et. al; EP1203040, Borer et. al.; así como US2005/0085620 Bruckmann), en cuyo caso los granulados se mantienen a una temperatura a la cual se efectúa una cristalización, lo cual conduce a un inicio inmediato de la cristalización. De esta manera no es posible una reducción de la adhesividad antes de la cristalización.

30 La patente US7204945 (Bonner) describe una combinación directa de la granulación con la cristalización subsiguiente ligeramente por debajo de la temperatura de cristalización. Pero no se indica que la adhesividad del granulado pueda reducirse antes de la cristalización.

La patente WO06/021118 (Christel et. al.) describe un proceso en el cual se efectúa un calentamiento previo de las partículas poliméricas antes de la cristalización, mediante calor del subsiguiente proceso de policondensación de fases sólidas. Pero no se indica que la adhesividad del granulado pueda reducirse antes de la cristalización.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso que reduzca la tendencia a la aglomeración de un polímero evitando las desventajas mencionadas con anterioridad.

40 Este objeto se logra, de acuerdo con la invención, proporcionando un proceso para la producción de un polímero semicristalino que comprende las etapas de producir un polímero fundido a partir de un polímero cristizable, formar partículas y solidificar el polímero fundido, enfriar las partículas, tratar las partículas y cristalizar las partículas, en cuyo caso el tratamiento entre el enfriamiento de las partículas y las cristalización de las partículas comprende agitar durante un periodo de tiempo de más de 1 minuto hasta menos de 30 minutos a una temperatura que se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero +10 °C, y la cristalización se efectúa por una vía térmica con disipación de calor. De esta manera surgen partículas poliméricas con una tendencia a la aglomeración
45 disminuida, de tal modo que puede lograrse una cristalización continua con proporción de remezclado ostensiblemente baja, por lo cual el tiempo de residencia necesario para la cristalización se disminuye, y de esta manera también se disminuyen las dimensiones y el consumo de energía de los equipos necesarios para la cristalización.

50 Los polímeros adecuados son los polímeros termoplásticos cristalizables. Los polímeros se obtienen a partir de sus monómeros mediante una reacción de polimerización, como por ejemplo polimerización por radicales libres, aniónica o catiónica, poliadición o policondensación. Los polímeros de un tipo de polímero se obtienen de los mismos monómeros principales. Puede utilizarse una cantidad limitada de otros monómeros, los llamados comonómeros. Un ejemplo es el polioximetileno (POM), que habitualmente se produce mediante polimerización catiónica o aniónica a partir de su formaldehído monomérico o su trioxano trimérico. En especial se trata de policondensados

termoplásticos cristalizables, como poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polihidroxialcanoatos, polilactidas o sus copolímeros.

5 Los policondensados se obtienen mediante reacción de policondensación con la disociación de un producto de reacción de bajo peso molecular. Aquí puede realizarse la policondensación directamente entre los monómeros o a través de una etapa intermedia en la cual se transforman subsecuentemente mediante transesterificación, en cuyo caso la transesterificación puede efectuarse a su vez con la disociación de un producto de reacción de bajo peso molecular, o por medio de polimerización con apertura de anillo. De manera esencial, el policondensado obtenido es lineal en cuyo caso puede formarse un número reducido de ramificaciones.

10 Los policondensados de un tipo de polímero se obtienen de los mismos monómeros principales. Puede utilizarse una cantidad limitada de otros monómeros llamados comonómeros.

15 El poliéster es un polímero que habitualmente se obtiene mediante policondensación de sus monómeros, un componente diol y un componente de ácido dicarboxílico. Se utilizan diferentes componentes de diol en su mayoría lineales o cíclicos. De igual manera, pueden utilizarse diferentes componentes de ácido dicarboxílico en su mayoría aromáticos. En vez de ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse sus correspondientes ésteres de dimetilo. Ejemplos típicos de los poliésteres son el tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT) y naftalato de polietileno (PEN), que se utilizan como homopolímeros o como copolímeros.

20 El tereftalato de polietileno se obtiene de sus monómeros, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico, en cuyo caso el componente de diol, como comonómero principal, consiste en etilenglicol (1,2-etandiol) y el componente de ácido dicarboxílico, como monómero principal, consiste en ácido tereftálico. Como comonómeros entran en consideración otros compuestos de diol o de ácido dicarboxílico lineales, cíclicos o aromáticos. Los comonómeros típicos son dietilenglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) o 1,4-bis-hidroximetilciclohexano (CHDM). Los tereftalatos de polietileno adecuados presentan una adhesividad intrínseca en el rango de 0.3 a 1 dl/g/ medido con 0.5 g de PET en 100 ml de fenol/diclorobenceno (1:1).

25 Los polihidroxialcanoatos son polímeros que se obtienen mediante policondensación de sus monómeros con la fórmula general HO-CH(R)-(CH₂)_n-COOH, donde R representa, de manera habitual, un hidrocarburo alifático con 1 a 15 átomos de carbono y n = 1 a 10, habitualmente 1 a 3. Un ejemplo típico es polihidroxibutirato con R = CH₃ y n = 1.

Las polilactidas (conocidas como ácido poliláctico, PLA) son polímeros que pueden obtenerse directamente disociando agua del ácido láctico o mediante polimerización con apertura de anillo de sus dímeros cíclicos (lactidas).

30 El polímero puede ser un nuevo material o un material reciclado. Materiales reciclados se denominan polímeros reprocesados de los procesos de producción y de procesamiento (post-industriales), o polímeros recolectados y reprocesados después del uso por parte de consumidores (post-consumo).

35 Pueden agregarse aditivos al polímero. Como aditivos son adecuados, por ejemplo, catalizadores, colorantes y pigmentos, bloqueadores de UV, auxiliares de procesamiento, estabilizantes, modificadores de impacto, propelentes de tipo químico y físico, materiales de carga, agentes de nucleación, agentes ignífugos, plastificantes, barreras o partículas mejoradoras de propiedades mecánicas, cuerpos de refuerzo como esferas o fibras, así como sustancias reactivas como, por ejemplo, absorbentes de oxígeno, absorbentes de acetaldehído o sustancias que incrementan el peso molecular, etc.

40 La producción de un polímero fundido se realiza en aparatos o reactores conocidos en el estado de la técnica. Básicamente, entran en consideración los reactores de polimerización, en los cuales se producen polímeros en fase líquida, como por ejemplo un reactor con agitador, reactor de jaula o reactores de discos, o aparatos en los cuales se funden los polímeros previamente producidos, como por ejemplo extrusores o amasadores. La producción de polímeros fundidos puede realizarse de forma continua o por lotes. Para el procesamiento adicional se prefieren los procesos continuos.

45 Las sustancias volátiles no deseadas, como impurezas de un reciclado, disolvente restante de la producción de polímeros así como monómeros, dímeros, oligómeros o productos de disociación de la producción del polímero fundido, pueden eliminarse mediante un dispositivo de desgasificación, como un evaporador de capa delgada o extrusor, principalmente un extrusor de varios ejes, como un extrusor de dos ejes o extrusor anular. Para procesar un polímero fundido pueden utilizarse otros pasos de proceso como, por ejemplo, generación de presión, una filtración, un acondicionamiento térmico o mezclar.

50 Las partículas pueden moldearse de diferentes formas a partir del polímero fundido. Puede utilizarse un triturador de terrones, cuerdas o bandas, que se moldearon a partir del polímero fundido, o en forma directa de partículas por ejemplo mediante goteo o pulverización.

- Mayoritariamente se utilizan procedimientos para la granulación en cuyo caso, en un dispositivo de salida, en especial una boquilla o una placa de boquillas, se moldean cuerdas poliméricas individuales. Para la producción de granulados a partir de cuerdas poliméricas pueden utilizarse técnicas de granulación conocidas en el estado de la técnica, como granulación de hilos, granulación con anillo de agua, granulación bajo el agua o granulación en cabezal (también granulación *hot face*), goteo o aspersión. Aquí los hilos de polímeros que salen de los canales de fundición, solidifican y se deshacen en un gran número de gránulos individuales, en cuyo caso pueden deshacerse antes o después de la solidificación.
- 5 A pesar del uso del término "agua" en la denominación de los dispositivos de granulación, también pueden utilizarse otros medios líquidos.
- 10 Deshacerse en partículas se logra, por ejemplo, mediante una formación autónoma de gotas, empleando un medio de corte líquido o mediante separación mecánica, principalmente mediante corte. Mientras que se efectúa una formación de gotas autónoma u obligada por un medio de corte, puede efectuarse un corte, tanto directamente a la salida de las boquillas, o si no solo después de haber avanzado un tramo de tratamiento.
- 15 La solidificación del polímero fundido se realiza mediante enfriamiento con la ayuda de uno o más fluidos refrigerantes, en cuyo caso puede tratarse de un refrigerante en forma de gas (por ejemplo aire, nitrógeno o CO₂) o líquido (por ejemplo agua o etilenglicol), o una combinación de ambos. Si se utiliza un refrigerante líquido, entonces éste tiene que separarse posteriormente de las partículas. Esto puede realizarse por ejemplo mediante succión, mediante una corriente de gas o por medio de una secadora de impacto o una secadora centrífuga.
- 20 El tamaño de partícula medio debe estar entre 0.5 mm y 10 mm, preferentemente entre 1.5 mm y 5 mm, y en especial entre 2 y 3.5 mm. Como tamaño de partícula medio se aplica el valor medio estadístico del diámetro de partícula, que se obtiene del diámetro de la altura, la longitud y el ancho de la partícula.
- El peso preferente del granulado se encuentra entre 2 y 100 mg, principalmente por encima de 5 mg, particularmente preferente por encima de 10 mg, y en especial menos de 50 mg, especialmente preferente por debajo de 30 mg.
- 25 Las partículas, preferentemente, deben presentar una forma de granulado definida, como por ejemplo cilíndrica, esférica, en forma de gota, o en forma esferoide, o una forma de diseño como, por ejemplo, la propuesta en EP 0541 674 (Yau). Pueden utilizarse partículas sólidas o partículas porosas, que por ejemplo se obtienen mediante sinterización, espumado y similares.
- 30 El enfriamiento de las partículas puede realizarse como parte de la producción de las partículas, o continuarse después de la producción de las partículas. Puede utilizarse el mismo fluido refrigerante como en la producción de partículas. Pero también pueden utilizarse otros fluidos refrigerantes. De manera alternativa, pueden utilizarse otros dispositivos de enfriamiento conocidos en el estado de la técnica.
- 35 Las condiciones de contacto de los refrigerantes y las partículas poliméricas deben seleccionarse de tal forma que el grado de cristalización de las partículas poliméricas después del enfriamiento sea menor a 10%, en especial menor a 5%.
- Después de moldear las partículas poliméricas se efectúa un paso para la cristalización, al menos parcial, de acuerdo con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, en un reactor de cristalización. La cristalización puede realizarse de forma continua o por lotes (batch). Habitualmente, la cristalización se realiza de forma térmica. La conducción de calor necesaria para esto puede realizarse a través de la pared caliente del reactor de cristalización, mediante elementos internos calientes en el reactor de cristalización, mediante radiación o por soplado de un gas caliente de proceso.
- 40 La cristalización debe realizarse a una temperatura adecuada durante un tiempo de permanencia adecuado. Mediante la cristalización debe lograrse, al menos, un grado de cristalización que permita otro tratamiento térmico como, por ejemplo, secamiento o una policondensación de fases sólidas, sin que en la misma se presenten aglomerados o formación de grumos.
- 45 El rango de temperatura adecuado se evidencia cuando el tiempo del valor medio de cristalización ($t^{1/2}$) medido en el DSC se registra como función de la temperatura. Está limitado hacia arriba y hacia abajo por la temperatura, en el cual el tiempo medio de cristalización que alcanza es aproximadamente 10 veces el tiempo de cristalización medio mínimo $t^{1/2}_{\min}$. Ya que los tiempos medios de cristalización ($t^{1/2}$) solo pueden determinarse difícilmente, se utiliza como valor mínimo $t^{1/2}_{\min} = 1$ minuto.
- 50 El tiempo de cristalización adecuado se obtiene del tiempo requerido para calentar el producto a la temperatura de cristalización, más al menos el valor medio de cristalización a la temperatura dada, en cuyo caso, preferentemente,

se consideran de forma preferente 2-20 tiempos medios como tiempo de calentamiento para alcanzar una suficiente cristalización.

En el caso de tereftalato de polietileno el rango de temperatura se encuentra entre 100 y 220°C, y se alcanza un grado de cristalización de al menos 20%, preferentemente de al menos 30%.

- 5 Para evitar que las partículas poliméricas que se van a cristalizar se aglomeren, estas deben mantenerse en movimiento relativo entre sí. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante el uso de un agitador, un contenedor en movimiento o bajo el efecto de un gas de fluidización.

- 10 Los reactores de cristalización adecuados son reactores vibratorios, reactores giratorios, reactores con agitadores, así como reactores a través de los cuales fluye un gas de proceso, en cuyo caso la velocidad de flujo del gas de proceso debe ser suficiente para mover las partículas poliméricas. Los reactores de cristalización especialmente adecuados son los cristalizadores de lecho fluido o lecho fluidizado.

Simultáneamente con el aumento del grado de cristalización del proceso de granulación también se eliminan los residuos eventuales de un líquido.

- 15 Si en el proceso de cristalización se utiliza un gas de proceso en el circuito, entonces a este debe agregarse suficiente gas fresco o gas de proceso purificado para evitar un enriquecimiento excesivo del líquido. Como gases de proceso pueden utilizarse, por ejemplo, aire, nitrógeno, CO₂, vapor de agua o sus mezclas.

Varios dispositivos para producir partículas pueden estar conectados con un dispositivo de cristalización. Así se obtiene la ventaja de que en el caso de la operación alternada de varios dispositivos para la producción de partículas se introduce una cantidad constante de partículas al dispositivo de cristalización.

- 20 De manera opcional, después de la etapa para elevar el grado de cristalización, se realiza otra etapa para el tratamiento térmico. El tratamiento térmico puede realizarse al vacío o bajo el flujo de un gas. Aquí puede tratarse de una etapa para la formación de la estructura cristalina, de una etapa para secar o humedecer, de una etapa para la policondensación de fase sólida (SSP) y/o de una etapa para eliminar sustancias volátiles no deseadas, como impurezas de un reciclado, disolvente residual de la producción de polímeros así como monómeros, dímeros, oligómeros o productos de disociación de la producción de polímero fundido. Por ejemplo, para eliminar sustancias no deseadas se conoce la eliminación de monómeros residuales o dímeros de poliamidas, polihidroxicanoatos o polilactidas, así como la eliminación de impurezas de material de botellas de PET re-granuladas. Los procedimientos SSP son muy conocidos en el estado de la técnica y se describen por ejemplo en *Poliésteres Modernos* ((Modern polyesters, Wiley Series in Polymer Science, Editado por J. Scheirs, T. Long; John Wiley & Sons; 2003).

- 30 Directamente después de la cristalización, o a continuación de la otra etapa para el tratamiento térmico, pueden enfriarse las partículas poliméricas a una temperatura adecuada para el almacenamiento. El enfriamiento se realiza aquí mediante procedimientos conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo en intercambiadores de calor en forma de placas, en enfriadores de lecho fluido, en instalaciones de extracción con un exceso de medio de enfriamiento, mediante la entrada directa a un líquido refrigerante o mediante el contacto con una superficie fría.
- 35 Posteriormente, las partículas poliméricas pueden procesarse en productos tales como, por ejemplo, fibras, bandas, tubos, películas, partes extruidas, partes inyectadas o parte sinterizadas. El tereftalato de polietileno se procesa, por ejemplo, en gran parte para producir cuerpos huecos, principalmente botellas.

Las partículas poliméricas también pueden procesarse en productos para el tratamiento térmico directamente después de la cristalización o a continuación en otra etapa.

- 40 De acuerdo con la invención, entre el enfriamiento de las partículas y la cristalización de las partículas se realiza una etapa para el tratamiento de las partículas para reducir su tendencia a la aglomeración. Sorprendentemente, este tratamiento debe realizarse a temperaturas relativamente reducidas en tiempos cortos. Para esto es necesario someter a las partículas poliméricas a la aplicación de energía mediante agitación.

- 45 Como agitación se denomina cada una de las formas de causar impactos mecánicos frecuentes sobre la partícula polimérica. En tal caso, la agitación puede realizarse directamente al mover la superficie, pero también al transferir energía mecánica. La agitación también puede realizarse indirectamente mediante un fluido, de tal forma que las partículas choquen frecuentemente con otras partículas o superficies sólidas. De igual manera, es posible la agitación mediante la transmisión de ondas mecánicas como ondas de sonido, mediante las cuales se excitan las partículas. Otra posibilidad consiste en la aplicación de ondas electromagnéticas, en cuyo caso se efectúa la excitación de las partículas desde dentro, esto es por la excitación de los componentes dentro de la partícula. Un ejemplo de esto es la excitación de las moléculas de agua, que puede estar disuelta en las partículas, mediante microondas, en especial pulsos de microondas, es decir, impactos de microondas.

De acuerdo con la invención, la agitación se realiza a una temperatura T1, en cuyo caso T1 está por debajo de la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero más 10°C. ($T1 < Tg + 10^\circ\text{C}$). Como límite inferior, es válida una temperatura $T1 > Tg - 60^\circ\text{C}$, principalmente $T1 > Tg - 40^\circ\text{C}$, particularmente resulta preferente $T1 > Tg - 30^\circ\text{C}$. Como límite superior resulta preferente una temperatura $T1 < Tg + 5^\circ\text{C}$, principalmente $T1 < Tg$. Los polímeros son un tereftalato o uno de sus copolímeros; así, la temperatura T1 se encuentra en el rango de 30°C a 85°C, principalmente en el rango de 50°C a 80°C.

Las partículas se enfrían en una etapa de enfriamiento precedente a una temperatura T2. El tratamiento de acuerdo con la invención puede alcanzarse cuando el enfriamiento de las partículas se realiza a una temperatura T2 en el rango $Tg - 60^\circ\text{C}$ a $Tg + 10^\circ\text{C}$, principalmente a una temperatura T2 en el rango $Tg - 40^\circ\text{C}$ a $Tg + 5^\circ\text{C}$. El tratamiento puede entonces realizarse directamente después del enfriamiento. Un almacenamiento o amortiguación de las partículas entre ambas etapas (enfriamiento y tratamiento), solo es posible cuando la temperatura de las partículas no cae por debajo de una temperatura adecuada T1.

De manera alternativa, el tratamiento de acuerdo con la invención puede alcanzarse cuando el enfriamiento de las partículas se realiza a una temperatura T2 por debajo de $Tg - 40^\circ\text{C}$, principalmente por debajo de $Tg - 60^\circ\text{C}$. Esto permite un almacenamiento prolongado y/o un transporte cuando ambas etapas (enfriamiento y tratamiento) se realizan por separado entre sí. Previamente al tratamiento se efectúa un calentamiento a una temperatura adecuada T1. El calentamiento y el tratamiento pueden realizarse en aparatos separados. De forma preferente, el calentamiento y el tratamiento se realizan en el mismo aparato. Particularmente adecuados para esto son los aparatos en los cuales las partículas se fluidizan con ayuda de un gas caliente de proceso, como por ejemplo aparatos de lecho fluido o lecho fluidizado. Mediante la corriente de gas caliente se realiza simultáneamente un calentamiento y agitación. Habitualmente, la temperatura del gas de proceso no debe superar una temperatura Tg del polímero más 20°C, ya que las partículas aún amorfas por encima de su Tg, aún pueden presentar adhesividad muy elevada. Como gas de proceso pueden utilizarse gases cualesquiera, siempre y cuando no perjudiquen las propiedades de los polímeros. De manera habitual, se utilizan aire, nitrógeno, vapor de agua o CO₂. También pueden ser utilizados gases que tienen un efecto de hinchamiento sobre el polímero.

La temperatura de transición vítrea (también llamado punto de transición vítrea) se determina mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC por *Differential Scanning Calorimetry*), y corresponde a la temperatura del punto de inflexión en la zona de transición de la fase amorfa del estado vítreo al estado plástico. Se mide la Tg en el producto seco con una tasa de calentamiento de 10°C/min.

La duración necesaria de la agitación depende mucho del tipo y de la intensidad de la agitación. De acuerdo con una realización de la presente invención, debe seleccionarse la intensidad y la duración de la agitación de tal forma que la tendencia a aglomerarse de las partículas en el siguiente proceso de cristalización se reduce al menos en un factor de 2, o desaparece completamente. La determinación de la tendencia a la aglomeración se realiza aquí mediante pruebas estándares de adhesividad.

Para evaluar la adhesividad de un polímero en el proceso de cristalización, se cristalizan las partículas poliméricas en un cilindro con un fondo de lámina perforada a una temperatura adecuada de cristalización mediante un gas de proceso, durante el tiempo necesario hasta que haya concluido esencialmente una cristalización primaria. Los polímeros con una elevada tendencia a aglomerarse se pegan en grandes aglomerados e incluso en un bloque aglomerado.

La cantidad de gas de proceso se selecciona de tal forma que la velocidad en el cilindro se encuentra ostensiblemente por encima de la velocidad de liberación de las partículas poliméricas. A continuación las partículas poliméricas adheridas se someten a impactos de presión, hasta que se liberan los aglomerados y forman gránulos individuales. El número de impactos de presión a una presión determinada corresponde a la tendencia a la aglomeración de las partículas en el proceso de cristalización.

Según otra modalidad de la presente invención la intensidad y la duración de la agitación deben seleccionarse de tal forma que el salto de Tg en DSC se eleve al menos en un factor de 1.2, principalmente en un factor de 1.3. Un aumento del salto de Tg es conocido gracias a T. Yoshii et al. *Termochimica Acta* 431 (2005) 177-181. Aquí se realiza el tratamiento de forma puramente térmica y se requieren tiempos de tratamiento muy largos. Se describe un tiempo mayor a 170 horas. De acuerdo con la invención el tratamiento por agitación es esencialmente más corto, más precisamente en el rango de un tiempo máximo de tratamiento de menos de 30 minutos, y de un tiempo mínimo de tratamiento de más de 1 minuto.

Como salto de Tg en DSC se denomina a un desplazamiento endotérmico de la señal de flujo térmico en mW al superar la temperatura de transición vítrea. El salto de Tg se mide en el producto seco a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. El salto de Tg es el resultado de la multiplicación de la pendiente en el punto de inflexión, por la diferencia de tiempo entre el inicio y el final. El inicio es el resultado del punto de corte entre la línea de base antes de la transición vítrea, y la pendiente alargada en el punto de inflexión. El final es el resultado del punto de corte entre la línea base después de la transición vítrea, y la pendiente alargada en el punto de inflexión. Si se encuentra

ES 2 397 748 T3

un pico al principio o al final de la transición vítrea, entonces se utiliza el pico máximo extrapolado como el final respectivo del inicio. El salto Tg debe medirse en muestras con el mismo peso, o estandarizarse a una unidad de peso.

5 La intensidad de la agitación es el resultado del número de impactos que se transmiten en promedio a cada partícula, y de la energía que se transfiere en promedio con cada impacto.

De acuerdo con una modalidad preferente, el número de promedio de impactos asciende a más de 150, principalmente a más de 300, particularmente preferente a más de 500. Así se garantiza un tratamiento uniforme de toda la superficie, con lo cual se garantiza una reducción efectiva de la adhesividad en el siguiente proceso de cristalización. Un límite superior es el resultado del tiempo de tratamiento máximo (30 minutos) y del número máximo de impactos por segundo, que para un dispositivo movido mecánicamente se supone de 100, y para un dispositivo en el cual la agitación se realiza indirectamente a través de un fluido se supone de 10. De allí se obtienen 180,000 y respectivamente 18,000 impactos. La frecuencia preferente para los dispositivos movidos mecánicamente se encuentra por debajo de 50, principalmente por debajo de 20 impactos por segundo, con lo cual se reduce el número de impactos posibles a 90.000, en especial a 36.000. La frecuencia preferente para dispositivos movidos indirectamente a través de un fluido se encuentra por debajo de 5, en especial por debajo de 3 impactos por segundo, con lo cual el número máximo de impactos posibles se reduce a 9000, principalmente a 5400.

El número de impactos se calcula a partir del número de permanencia dividido por el tiempo del ciclo multiplicado por el número de impactos por ciclo. Para procesos continuos se utiliza el tiempo de permanencia medio. El tiempo del ciclo (t) se predetermina específicamente por el aparato, puede ajustarse o se obtiene como resultado de las condiciones de proceso. Así se conoce la frecuencia, por ejemplo, en el caso de un tamiz agitador. En el caso de un tambor giratorio se conoce el número de revoluciones por minuto. En el caso de un lecho fluidizado que se genera por una corriente de gas pulsante, se conoce la frecuencia de pulsación.

En el caso de un lecho fluidizado, en la corriente constante de gas se obtiene como resultado el tiempo de ciclo a partir de la altura de expansión (h) del lecho fluidizado de la siguiente manera:

25 El tiempo de ciclo (t) corresponde al ascenso (con el tiempo de ascenso t_a) y el descenso (con el tiempo de descenso t_f) de las partículas a la altura de expansión (h). $t = t_a + t_f$ donde $t_a = 2 \cdot h / v_0$ y $t_f = 2 \cdot h / v_0$.

La velocidad inicial necesaria para esto, respectivamente la velocidad final resultante (v_0), se calcula a partir de $v_0 = \text{raíz cuadrada de } (2 \cdot g \cdot h)$, donde $g = 9.81 \text{ m/s}^2$. La altura de expansión (h) corresponde aquí a la diferencia de alturas del lecho fluidizado expandido a la capa en reposo.

30 En la mayoría de los casos el número de impactos por ciclo solo puede estimarse.

Básicamente, en el caso de movimiento vertical hacia la parte superior y hacia la parte inferior sin restricción, se realiza 1 impacto por ciclo hacia la parte superior. En el caso del movimiento horizontal a la derecha/ izquierda se obtienen como resultado 2 impactos por ciclo. En el caso de movimientos complejos se simplifica a 1 impacto por ciclo.

35 En un tambor giratorio los números de impactos dependen mucho del grado de llenado, y del tipo y el número de los elementos internos. En un tambor menos lleno, con al menos 2 agentes de arrastre de producto, se utilizan 2 impactos por giro.

La energía que se transfiere en promedio por impacto debe ser suficiente para garantizar una modificación de la estructura superficial, de tal forma que se garantiza una reducción efectiva de la adhesividad en el siguiente proceso de cristalización. De acuerdo con una modalidad preferente, la aplicación de energía cinética específica promedio por impacto es de más de 0.1 J/kg, principalmente más de 0.5 J/kg. Un límite superior se obtiene de la energía máxima con la cual deben chocar las partículas entre sí o contra una superficie, sin tender a una formación excesiva de polvo. Si se toma una velocidad de choque de 20 m/s, entonces el valor máximo de la aplicación de energía cinética específica promedio por impacto es de 200 J/kg. A 10 m/s se obtiene el resultado de 50 J/kg.

40 La aplicación de energía cinética por impacto (E_z) se calcula a partir de la masa en movimiento (m) y de la velocidad de choque (v_0) a través de $E_z = (m/2) \cdot v_0^2$. Para la aplicación de energía cinética específica por impacto este valor debe dividirse por la masa (m). La velocidad de choque se calcula así a partir de $v_0 = 2 \cdot h / t$. Dependiendo del tipo de movimiento, h corresponde a la altura de caída (en el movimiento hacia arriba y hacia abajo) o a la mitad de la amplitud (en el caso de movimientos hacia adelante o hacia atrás). De conformidad con esto, t corresponde al tiempo de descenso o a un cuarto del tiempo del ciclo.

45 De acuerdo con otra modalidad preferente, la intensidad de la agitación, expresada como la aplicación de energía cinética específica total, es mayor a 200 J/kg, principalmente mayor a 400J/kg, particularmente preferente mayor a

800 J/kg. Con esto se garantiza que la estructura superficial molecular de las partículas se modifique lo suficiente para una reducción efectiva de la adhesividad en el siguiente proceso de cristalización. Un límite superior es el resultado del máximo de número de impactos por la energía transferida en promedio por impacto, en cuyo caso estos parámetros no pueden seleccionarse libremente, sino que se acoplan mediante la aceleración máxima alcanzable. Si, por ejemplo, en el caso de 5 impactos por segundo se supone una aceleración de 200m/s^2 , de esto se obtiene como resultado una energía por impacto de 50J/kg , con lo cual en 30 minutos se obtiene como resultado una transferencia de energía cinética de $900,000\text{ J/kg}$ máximo. Habitualmente, la aplicación de energía cinética específica se encuentra, sin embargo, por debajo de $60,000\text{ J/kg}$.

La energía cinética específica total aplicada (E) se calcula a partir del número de impactos por la aplicación de energía cinética específica promedio por impacto.

La agitación mediante transferencia de energía mecánica puede realizarse, por ejemplo, en un aparato que realiza un movimiento hacia adelante y hacia atrás, un movimiento circular, un movimiento hacia arriba y hacia abajo, un movimiento de bamboleo y un movimiento oscilante, o un movimiento complejo resultante de la combinación de estos movimientos, con lo cual las partículas, de manera alterna, son aceleradas y frenadas. Ejemplos de los mismos son los tamices vibratorios, cernedores oscilantes, agitadores de plataforma, agitadores orbitales o circulares, agitadores de bamboleo, agitadores de balanceo, agitadores 3D.

La agitación también puede realizarse en aparatos en los cuales las partículas son transportadas varias veces hacia arriba y a continuación se dejan caer. Ejemplos son agitadores de cabezal, rotadores o también tambores giratorios en los cuales las partículas son elevadas mediante elementos internos (agentes de arrastre de productos).

Aplicables, pero menos preferentes, son aquellos aparatos en los cuales las partículas se transportan mediante vibración. Ejemplo son canales vibratorios o transportadores oscilatorios. Ese tipo de aparatos operan habitualmente a frecuencias en el rango de 50-200 Hertz, lo cual solo permite una transferencia de energía reducida por ciclo.

No adecuados, y por lo tanto excluidos para el procedimiento de acuerdo con la invención, son los dispositivos en los cuales sobre las partículas actúan relativamente pocos impactos, pero en parte muy fuertes y/o con fuerzas de desgarre, ya que con esto se realiza un tratamiento poco uniforme distribuido sobre la superficie. A estos pertenecen los dispositivos transportadores neumáticos, los dispositivos transportadores mediante serpentines rotatorios así como recipientes agitados.

La agitación indirecta mediante un fluido puede realizarse, por ejemplo, en un aparato de lecho fluido, lecho pulsado, lecho fluidizado, lecho efervescente. Aquí fluye un fluido, principalmente un gas de proceso, a través de un relleno de partículas poliméricas, de tal forma que las partículas poliméricas se fluidizan. Mediante la vorticalidad las partículas se expulsan hacia las alturas y caen finalmente sobre el lecho de producto. Mediante la velocidad con la que el gas de proceso fluye a través del relleno, y mediante las proporciones geométricas del relleno (altura y sección transversal del relleno), pueden modificarse las condiciones en la capa fluidificada (altura, frecuencia de la vorticalidad). Otra posibilidad de modificación consiste en una adición pulsada del gas de proceso. Las velocidades adecuadas de gas (medidas como velocidad en tubo vacío) están entre 1 y 6 m/s, principalmente 2 y 4 m/s.

Simultáneamente con el tratamiento pueden realizarse otras etapas del proceso. De tal forma, puede realizarse un calentamiento a la temperatura adecuada de tratamiento en el mismo dispositivo, en el cual también se efectúa el tratamiento, para lo cual son adecuados, por ejemplo los dispositivos de lecho fluido o de lecho fluidizado, que operan con gas caliente. Por otro lado, durante el tratamiento se realiza la separación de las partículas en diferentes fracciones, que se diferencian por su tamaño de partícula, densidad u otras propiedades, para lo cual son adecuados cernedores oscilantes en los cuales durante el tratamiento se realiza una separación de partículas grandes y/o pequeñas no deseadas.

Preferentemente, durante el tratamiento no se realiza ninguna cristalización. Las partículas permanecen esencialmente amorfas. Habitualmente el aumento de la entalpía de cristalización medida en el DSC es menor a 5J/g . La entalpía de cristalización se mide en el DSC a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La entalpía de cristalización corresponde, en tal caso, a la cantidad de calor exotérmico que se libera en la zona de formación de cristales primarios a partir de los polímeros.

Realizaciones a modo de ejemplos, así como otras particularidades, pueden tomarse de las figuras y los ejemplos anexos.

Ejemplo 1

A través de 2.5 kg de granulados de tereftalato de polietileno con un contenido de comonomero de ácido isoftálico 2% molar, un valor IV de 0.4 dl/g y un peso de granulado de 15 mg en un cilindro con lámina perforada de 20 cm de diámetro, se hizo fluir aire a una temperatura de 60°C durante 15 minutos, de tal forma que se produjo una capa

fluidizada ligera, cuya extensión media sobrepasó la altura de relleno original en aproximadamente 8 cm. A través de un pulsador se ajustó un tiempo de ciclo de 0.46 segundos. De esto se obtuvo como resultado una aplicación de energía cinética específica de 0.78 J/kg por impacto, en total respectivamente 1530 J/kg. Los gránulos permanecieron libremente fluidos durante todo el tiempo de prueba, y evidentemente amorfos. No se formaron aglomerados.

Ejemplo 2

El ejemplo 1 se repitió pero con aire a una temperatura de 80°C. Los gránulos permanecieron libremente fluidos durante todo el tiempo de prueba, y evidentemente amorfos. No se formaron aglomerados.

Ejemplo comparativo 1

10 Se repitió el ejemplo 1 pero con aire a una temperatura de 90°C. Los gránulos se adhirieron en un bloque aglomerado, pero quedaron evidentemente amorfos. No fue posible seguir procesando. El gránulo presentó una Tg de 72.2°C y un salto de Tg de 87mW/g.

Ejemplo comparativo 2

15 Se repitió el ejemplo 1, pero con aire a una temperatura de 70°C y una velocidad profunda de gas que no ha generado vorticidad.

Los gránulos permanecieron fluyendo libremente y evidentemente amorfos. No se formaron aglomerados.

Ejemplo 3

20 Los granulados del ejemplo 1 en el mismo cilindro se sometieron durante 8 minutos al flujo de aire a 150 °C con una velocidad de tubo vacío de 1.7 m/s. Los gránulos se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron cristalinos opacos. El bloque aglomerado se desmoronó formando gránulos individuales mediante un impacto de presión de 0.5 bar.

Ejemplo 4

25 Se repitió el ejemplo 3, pero con los gránulos del ejemplo 2. Los gránulos se adhieren formando un bloque aglomerado y son cristalinos opacos. El bloque aglomerado se desmoronó formando gránulos individuales mediante un impacto de presión de 0.5 bar.

Ejemplo comparativo 3

El ejemplo 3 se repitió pero con gránulos sin tratar. El granulado presentó una Tg de 69.7°C y un salto de Tg de 67mW/g. Los gránulos se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron cristalinos opacos. El bloque aglomerado no pudo desmoronarse mediante 20 impactos de presión de 0.5 bar.

Ejemplo comparativo 4

Se repitió el ejemplo 3, pero con los gránulos del ejemplo 2. Los gránulos se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron cristalinos opacos. El bloque aglomerado no pudo desmoronarse mediante 20 impactos de presión de 0.5 bar.

Ejemplo 5

35 Un tereftalato de polietileno con un contenido de comonomero de ácido isoftálico 2% molar, un valor IV de 0.5 dl/g fue extrudido y de esto se produjo un granulado con un peso de granulado de 18 mg. Directamente después de la granulación se colocaron 2.5 kg de granulado en un cilindro con lámina perforada con un diámetro de 20 cm, y se hizo fluir aire a través de la misma durante 15 minutos, a una temperatura de 70°C, de tal forma que se formó una ligera capa fluidizada, cuya extensión media sobresalió 8 cm por encima de la altura original. Mediante un pulsador se ajustó un ciclo de 0.46 segundos. De esto se obtuvo como resultado una aplicación de energía cinética específica de 0.78J/kg por impacto, respectivamente 1530 J/kg en total. Los gránulos permanecieron fluyendo libremente durante todo el tiempo de prueba y son evidentemente amorfos. No se formaron aglomerados. El granulado presentó una Tg de 72.5°C y un salto de Tg de 100mW/g.

Ejemplo 6

El ejemplo 5 se repitió, pero solo durante 5 minutos, con lo cual se redujo la aplicación de energía cinética específica total a 510J /kg.

El granulado permaneció fluyendo libremente durante todo el tiempo de prueba y evidentemente amorfo. No se formaron aglomerados.

5 **Ejemplo 7**

Los granulados del ejemplo 5 en el mismo cilindro se sometieron durante 8 minutos al flujo de aire a 175°C con una velocidad de tubo vacío de 1.8 m/s. Los granulados se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron cristalinos opacos. El bloque aglomerado pudo desmoronarse en gránulos individuales mediante un impacto de presión de 0.5 bar.

10 **Ejemplo 8**

Se repitió el ejemplo 7, pero con el granulado del ejemplo 6. Los gránulos se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron cristalinos opacos. El bloque aglomerado pudo desmoronarse en gránulos individuales mediante 11 impactos de presión de 0.5 bar.

15 En la tabla 1 se muestran las energías cinéticas específicas totales y por impacto con los parámetros de prueba y la adhesividad.

Pretratamiento	Cristalización	T	t	Ez	E	Impactos	Observación
Ejemplo 1	Ejemplo 3	60°C	15 min	0.78J/kg	1530J/kg	1	
Ejemplo 2	Ejemplo 4	80°C	15 min	0.78J/kg	1530J/kg	1	
Ejemplo comp 1	ninguno	90°C	12 min	-	-	-	adheridos
Ninguno	Ejemplo comp 3	-	-	-	-	>20	adheridos
Ejemplo comp 2	Ejemplo comp 4	70°C	15 min	0	0	>20	adheridos
Ejemplo 5	Ejemplo 7	70°C	15 min	0.78J/kg	1530J/kg	1	
Ejemplo 6	Ejemplo 8	70°C	5 min	0.78J/kg	510J/kg	11	

En la Tabla 2 se recopila la Tg y el salto de Tg con los parámetros de prueba y la adhesividad.

Pretratamiento	Cristalización	T	t	Tg	Salto de Tg	Impactos	Observación
Ejemplo 1	Ejemplo 3	60°C	15 min	72.2°C	67mW/g	1	
Ejemplo comp 1	ninguno	90°C	12min	72.2°C	87mW/g	-	adheridos
Ninguno	Ejemplo comp 3	-	-	69.7°C	67mW/g	>20	adheridos
Ejemplo 5	Ejemplo 7	70°C	15 min	72.5°C	100mW/g	1	

Ejemplo 9

20 El mismo material que se utilizó para el ejemplo comparativo 3, se precalentó en un horno a 70°C y a continuación se trató durante 10 minutos en un tambor de mezclado con un diámetro de 40 cm y 4 agentes de arrastre de producto a una velocidad de 1 giro por segundo. Si se supone una altura de caída de 40 cm y 2 impactos por giro, así se obtiene como resultado una aplicación de energía cinética específica de 3.9J/kg por impacto, respectivamente un total de 9400 J/kg.

25 Los gránulos permanecieron fluyendo libremente durante todo el tiempo de prueba y claramente amorfos. No se formaron aglomerados.

Ejemplo 10

Los granulados del ejemplo 9 se sometieron en el mismo cilindro durante 8 minutos al flujo de aire a 175°C con una velocidad de tubo vacío de 1.8 m/s. Los granulados se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron

cristalinos opacos. El bloque aglomerado pudo desmoronarse formando gránulos individuales mediante un impacto de presión de 0.5 bar.

Ejemplo 11

5 El mismo material que se utilizó para el ejemplo comparativo 3, se trató continuamente con un caudal de 400 kg/h en un lecho fluido en pulsos con una superficie de 0.3 m². El granulado se introdujo a 20 °C. El gas de tratamiento presentaba una temperatura de 80 °C. Con esto el granulado se ha calentado a 74°C. El tiempo de permanencia medio del tratamiento (incluyendo el calentamiento) fue de 3.6 minutos. La velocidad del gas fue de 2 m/s. La altura del remolino fue de 10 cm. A través de un pulsador se ajustó un tiempo de ciclo de 0.5 segundos. De esto se obtiene como resultado una aplicación de energía cinética específica de 1 J/kg por impacto, respectivamente 420J/kg en total.

Durante todo el tiempo de la prueba, los gránulos permanecieron fluyendo libremente y evidentemente amorfos. No se formaron aglomerados. El granulado presentó una Tg de 75.1°C y un salto de Tg de 96mW/g.

Ejemplo 12

15 Los granulados del ejemplo 11 se sometieron en un cilindro durante 8 minutos al flujo de aire a 175°C con una velocidad de tubo vacío de 1.8 m/s. Los granulados se adhirieron formando un bloque aglomerado y se volvieron cristalinos opacos. El bloque aglomerado pudo desmoronarse formando gránulos individuales mediante dos impactos de presión de 0.5 bar.

En la Tabla 3 se recopilan las energías cinéticas específicas totales y por impacto con los parámetros de prueba y la adhesividad.

Pretratamiento	Cristalización	T	t	Ez	E	Impactos	Observación
Ninguno	Ejemplo comp 3	-	-	-	-	>20	adheridos
Ejemplo 9	Ejemplo 10	70°C	10 min	3.9J/kg	9400J/kg	1	
Ejemplo 11	Ejemplo 12	70°C	4 min	1.0J/kg	420J/kg	2	

En la Tabla 4 se recopilan la Tg y el salto de Tg con los parámetros de prueba y la adhesividad.

Pretratamiento	Cristalización	T	t	Tg	Salto de Tg	Impactos	Observación
Ninguno	Ejemplo comp 3	-	-	69.7°C	67mW/g	>20	adheridos
Ejemplo 9	Ejemplo 10	70°C	10 min			1	
Ejemplo 11	Ejemplo 12	70°C	4 min	75.1 °C	96mW/g	2	

25 De los ejemplos puede verse que existen interrelaciones complejas entre la temperatura, la duración del tratamiento y la intensidad del tratamiento y la modificación de la adhesividad y del salto de Tg resultante de las mismas. En general puede observarse que el tratamiento mejora con una duración e intensidad crecientes y a temperaturas de tratamiento cercanas a la Tg.

La figura 1 muestra una representación del curso de la temperatura de una primera modalidad del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 La figura 2 muestra una representación del curso de la temperatura de una segunda modalidad del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 3 muestra una representación del curso de la temperatura de una tercera modalidad del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 4 muestra una representación del curso de la temperatura de una cuarta modalidad del procedimiento de acuerdo con la invención.

35 La figura 5 es una representación de la evaluación del salto de Tg.

La figura 6 es otra representación de la evaluación del salto de Tg.

En las figuras 1, 2, y 3 se representa el curso de temperatura del proceso de acuerdo con la invención para la producción de tereftalato de polietileno (PET) semicristalino. Aquí el polímero pasa las etapas de proceso A a H:

A: reactor y boquillas, producción del polímero fundido y moldeo de hilos

5 B: tramo de enfriamiento, enfriamiento de los hilos/ gránulos

C: granulación, corte de los hilos a gránulos

D: tamiz clasificador, separación de fracciones finas y de gran tamaño

E: amortiguación, silos, almacenamiento de los granulados

F: calentador, calentamiento del granulado a la temperatura de tratamiento

10 G: Dispositivo de agitación, agitación del granulado

H: Cristalizador, cristalización del granulado

La figura 1 hace referencia a un proceso de granulación de hilos para producir granulados en forma cilíndrica con la posibilidad de un almacenamiento intermedio y cristalización subsiguiente independiente.

15 El material fundido de PET sale del reactor de polímeros a una temperatura de aproximadamente 280°C, hacia una boquilla y pasa a través de todas las bombas, mezcladores, acondicionadores y filtros eventuales. En la boquilla se forma un gran número de hilos poliméricos. Los hilos poliméricos se enfrían con agua y bajo el agua se recortan para formar gránulos individuales. A continuación se realiza una eliminación del agua y una separación del polvo y gránulos de gran tamaño y los aglomerados de gránulos. Los gránulos se transportan a los silos de almacenamiento a una temperatura de aproximadamente 30°C. En un momento posterior los gránulos se toman del silo y se calientan a aproximadamente 70°C en un aparato de lecho de remolino. Simultáneamente con el calentamiento se realiza una agitación. Después se calientan los gránulos a aproximadamente 170°C para la cristalización y posteriormente se cristalizan.

20

La figura 2 hace referencia a un proceso de granulación bajo el agua para la producción de gránulos en forma esférica con la posibilidad de un almacenamiento intermedio y cristalización independiente a continuación.

25 El material fundido de PET sale del reactor de polímeros a una temperatura de aproximadamente 280°C, hacia una boquilla y pasa a través de todas las bombas, mezcladores, acondicionadores y filtros eventuales. En la boquilla se forma un gran número de hilos poliméricos. Los hilos poliméricos se cortan directamente en la boquilla en gránulos y se enfrían con agua. A continuación se realiza una eliminación del agua y una separación del polvo y de gránulos de gran tamaño y de aglomerados de gránulos. Los gránulos se transportan a los silos de almacenamiento a una temperatura de aproximadamente 30°C. En un momento posterior, los gránulos se toman del silo y se calientan a aproximadamente 70 °C en un aparato de lecho fluidizado. Simultáneamente con el calentamiento se realiza una agitación. Después se calientan los gránulos a aproximadamente 170°C para la cristalización y se cristalizan.

30

La figura 3 hace referencia a un proceso de granulación de hilos para producir gránulos cilíndricos con conexión directo a la subsiguiente cristalización.

35 El material fundido de PET sale del reactor de polímeros a una temperatura de aproximadamente 280°C, hacia una boquilla y pasa a través de todas las bombas, mezcladores, acondicionadores y filtros eventuales. En la boquilla se forma un gran número de hilos poliméricos. Los hilos poliméricos se enfrían con agua y bajo el agua se recortan en gránulos individuales. A continuación se realiza una eliminación del agua. Las condiciones de enfriamiento se seleccionan de tal forma que los gránulos se introducen a aproximadamente 70°C a un dispositivo de tamizado y agitación. Después se calientan los gránulos a aproximadamente 170°C para la cristalización y se cristalizan.

40

La figura 4 hace referencia a un proceso de granulación de hilos para producir gránulos cilíndricos con la posibilidad de un almacenamiento intermedio y subsiguiente cristalización, en cuyo caso la agitación está acoplada con la granulación.

45 El material fundido de PET sale del reactor de polímeros a una temperatura de aproximadamente 280°C, hacia una boquilla y pasa a través de todas las bombas, mezcladores, acondicionadores y filtros eventuales. En la boquilla se forma un gran número de hilos poliméricos. Los hilos poliméricos se enfrían con agua y bajo el agua se recortan

para formar gránulos individuales. A continuación se realiza una eliminación del agua. Las condiciones de enfriamiento se seleccionan de tal forma que los gránulos se introducen a aproximadamente 70 °C a un dispositivo de tamizado y agitación. Después los gránulos se enfrían, y a aproximadamente 30 °C se conducen a un silo de almacenamiento. En un momento posterior, se sacan los gránulos del silo y se calientan a aproximadamente 170 °C para la cristalización y posteriormente se cristalizan.

5

La figura 5 representa un curso típico de una curva DSC al sobrepasar la temperatura de transición vítrea. El punto W designa el punto de inflexión. El punto A designa el inicio, formado por la línea base alargada y la pendiente de inflexión alargada. El punto B designa el final, formado por la línea base alargada y la pendiente de inflexión alargada. La diferencia en el flujo de calor entre el punto A y B corresponde al salto de T_g .

10

La figura 6 representa un curso típico de una curva DSC al sobrepasar la temperatura de transición vítrea. El punto W designa el punto de inflexión. El punto A designa el inicio, formado por la línea base alargada y la pendiente de inflexión alargada. El punto C designa el final y corresponde al pico extrapolado, formado del pico pendiente final y la pendiente de inflexión alargada. La diferencia en el flujo de calor entre el punto A y B corresponde al salto de T_g .

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir un polímero parcialmente cristalino que tiene las siguientes etapas:
 - a) producir un polímero fundido a partir de un polímero cristalizabile;
 - b) moldear las partículas y solidificar el polímero fundido, en donde la formación de las partículas puede realizarse antes o después de la solidificación,
 - c) enfriar las partículas
 - d) tratar las partículas para reducir su tendencia a pegarse;
 - e) cristalización de las partículas;
- 10 caracterizado porque el tratamiento se efectúa entre el enfriamiento de las partículas y la cristalización de las partículas mediante agitación, durante un tiempo de más de 1 minuto hasta menos de 30 minutos, a una temperatura T1, que se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero más 10°C, o sea $T1 < Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la cristalización se efectúa de manera térmica introduciendo calor.
2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento comprende la agitación a una temperatura T1 en el rango $Tg - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente en el rango de $Tg - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque en el caso de la agitación a una temperatura T1 en el rango de $Tg - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ el enfriamiento de las partículas se efectúa a una temperatura T2 en el rango de $Tg - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente en el caso de la agitación a una temperatura T1 en el rango de $Tg - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, el enfriamiento de las partículas se efectúa a una temperatura T2 en el rango de $Tg - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque en el caso de la agitación a una temperatura T1 en el rango de $Tg - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ el enfriamiento de las partículas se efectúa a una temperatura T2 por debajo de $Tg - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, y porque antes de la etapa de la cristalización se efectúa otra etapa para calentar a una temperatura T1 en el rango de $Tg - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente en el caso de la agitación a una temperatura T1 en el rango de $Tg - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ el enfriamiento de las partículas se efectúa a una temperatura T2 por debajo de $Tg - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, y porque antes de la etapa de la cristalización se efectúa otra etapa para calentar a una temperatura T1 en el rango de $Tg - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Tg + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 25 5. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el enfriamiento de las partículas se efectúa en un fluido refrigerante, y porque antes del tratamiento de las partículas para la reducción de su tendencia a adherirse se efectúa una separación de las partículas del fluido refrigerante.
- 30 6. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la intensidad y la duración de la agitación se selecciona de tal manera que la tendencia de las partículas a pegarse en el proceso de cristalización se reduce en al menos un factor 2.
7. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la intensidad y la duración de la agitación se selecciona de tal manera que el salto de Tg en el DSC se agranda en al menos un factor 1.2, principalmente en un factor 1.3.
- 35 8. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la agitación se efectúa mediante la formación de un lecho fluidizado con ayuda de un gas de proceso o mediante movimiento mecánico.
9. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque entre la etapa para enfriar las partículas y la etapa para cristalización se efectúa una etapa para separar partículas grandes no deseadas y/o pequeñas no deseadas.
- 40 10. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque agitando se transfiere un gran número de impactos a las partículas, en cuyo caso el número promedio de impactos que se efectúa sobre las partículas es mayor a 150, preferentemente mayor a 300, particularmente preferible mayor a 500.
- 45 11. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque agitando se transfiere un gran número de impactos a las partículas, en cuyo caso se efectúa una aplicación específica de energía cinética por impacto de más de 0.1 J/kg, preferentemente de más de 0.5J/kg, particularmente preferente de más de 1 J/kg.

12. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque agitando se transfiere un gran número de impactos a las partículas, en cuyo caso se efectúa en total una aplicación específica de energía cinética de más de 200J/kg, preferentemente de más de 400J/kg, particularmente de más de 800J/kg.

5 13. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero son policondensados, principalmente poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polihidroxicanoatos, polilactidas o sus copolímeros.

14. Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque el poliéster es un tereftalato de polietileno o uno de sus co-polímeros.

15. Proceso según la reivindicación 14, caracterizado porque la agitación se efectúa a una temperatura en el rango de 30°C a 85°C, preferentemente en el rango de 50°C a 80°C.

Figura 1

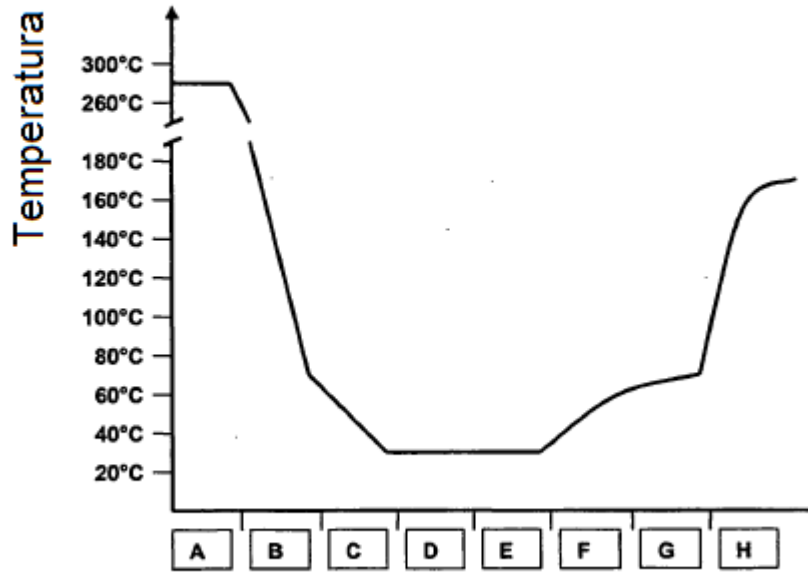


Figura 2

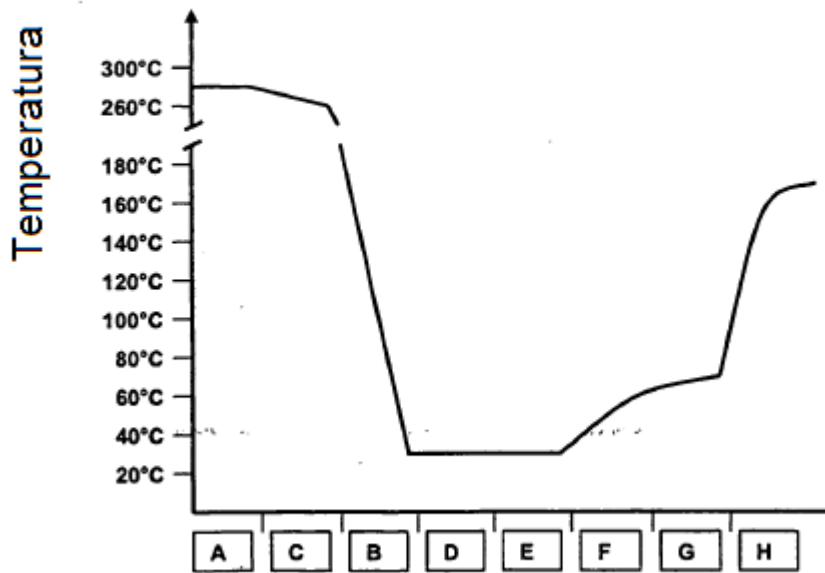


Figura 3

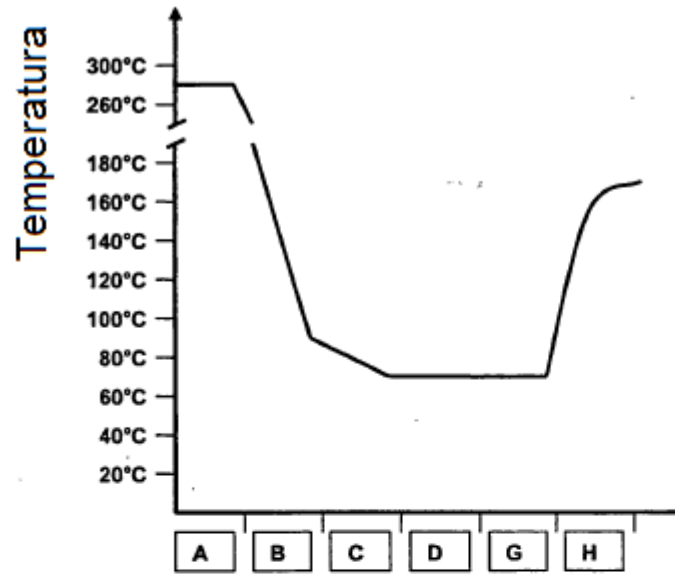


Figura 4

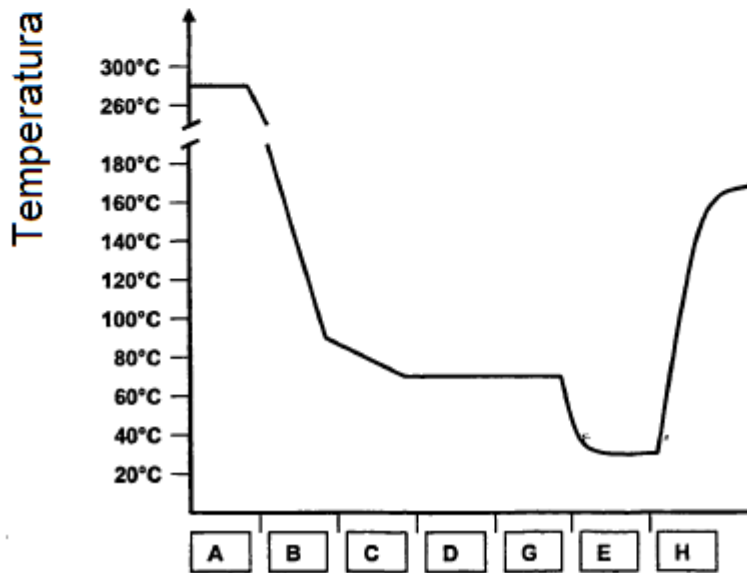


Figura 5

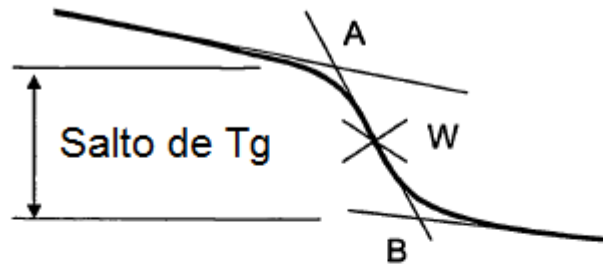


Figura 6

