

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 493**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/00**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2009 E 09717675 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2252642**

54 Título: **Producción de poliéster**

30 Prioridad:

**03.03.2008 US 33234 P**

**03.03.2008 US 33250 P**

**03.03.2008 US 33239 P**

**03.03.2008 US 33257 P**

**03.03.2008 US 33254 P**

**27.02.2009 US 394478**

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

**01.04.2013**

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)  
Ricardo Margain No. 444 Torre sur, Piso, 16 Col.  
Valle del Campestre  
San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon 66265, MX**

72 Inventor/es:

**DEBRUIN, BRUCE, ROGER;  
MADDOX, II, TOMMY, RAY;  
WABSHALL, JOHN, ALAN, JR.;  
STAFFORD, STEVEN, LEE;  
WEINHOLD, STEPHEN;  
ESTEP, ROBERT, NOAH;  
JERNIGAN, MARY, THERESE;  
BELLNER, STEVEN, PAUL;  
WONDERS, ALAN, GEORGE y  
FRANJIONE, JOHN, G.**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

ES 2 399 493 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Producción de poliéster

## 5 Referencias cruzadas con las solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de las siguientes Solicitudes Provisionales de los Estados Unidos, con Números de Serie 61/033.234, 61/033.239, 61/033.250, 61/033.254, y 61/033.257, todas ellas presentadas el 3 de marzo de 2008. Cada solicitud se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

## 10 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a procedimientos para preparar partículas de polímeros de poliéster. En otro aspecto, la invención se refiere a procedimientos para producir partículas de polietilentereftalato (PET) a partir de un polímero de poliéster fundido.

Normalmente, los polímeros de poliéster están conformados como partículas relativamente pequeñas que se transportan con facilidad y que se pueden procesar a granel para producir una variedad de productos finales que contienen polímeros. En general, los productos finales (por ejemplo, botellas de agua y refrescos, recipientes para alimentos, recipientes para productos de consumo, y similares) se forman mediante fusión de las partículas del polímero y a continuación conformando el polímero fundido a la configuración deseada del producto. Por ejemplo, los recipientes plásticos para bebidas se preparan a menudo fundiendo partículas de polietilentereftalato (PET) en un extrusor, conformando el PET fundido en preformas, y a continuación moldeando por soplado y/o por estirado-soplado las preformas a la forma final.

Los procedimientos tradicionales de particulación de polímeros (PET) incluyen por lo general una etapa de polimerización en estado sólido (es decir, una "policondensación sólida") próxima al final del procedimiento, en la que las partículas experimentan una polimerización adicional para aumentar la viscosidad intrínseca ( $V_{it}$ ) hasta un nivel deseado. Durante la etapa de policondensación sólida, el grado de cristalización y el de las temperaturas de inicio de la fusión de las partículas del polímero también aumentan. Un inconveniente asociado con el procesamiento en policondensación sólida es el equipo de procesamiento adicional requerido para la policondensación sólida de las partículas del polímero y los crecientes costes de capital, funcionamiento, y mantenimiento asociados.

Debido a que los procedimientos de policondensación sólida han sido el procedimiento predominante para preparar partículas de polímero de poliéster durante años, una gran parte del equipo utilizado para preparar los productos finales a partir de las partículas de polímero de poliéster (por ejemplo, extrusores y equipo de moldeo) se diseñan específicamente para manipular briquetas de polímero de poliéster que tienen las características específicas de las partículas de polímero listas para la policondensación sólida.

De esta manera, es deseable desarrollar un procedimiento para producir partículas de polímero de poliéster que supere los problemas asociados a los elevados costes de capital y funcionamiento asociados con los procedimientos de policondensación sólida. En determinadas circunstancias, puede ser también deseable mejorar el procedimiento de producción de partículas para dar como resultado partículas de polímero de poliéster no polimerizadas en estado sólido que se puedan procesar en un equipo de fusión y moldeo convencional sin modificación del equipo. Por tanto, sería deseable tener un procedimiento de particulación que no fuera una policondensación en estado sólido que produzca partículas de polímero de poliéster que tengan características de fusión para producir de forma consistente una calidad similar de las partículas moldeadas, en un equipo de fusión y moldeo convencional sin modificación del equipo, similares a las preparadas a partir de partículas policondensadas en sólido convencionales.

## 50 Resumen

En una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un polímero de poliéster que comprende: (a) formar partículas de polímero de poliéster a partir de un polímero de poliéster fundido en una zona de formación; (b) posteriormente a la etapa (a) enfriar rápidamente al menos una porción de las partículas mediante el contacto con un líquido de enfriamiento rápido en una zona de enfriamiento rápido; (c) posteriormente a la etapa (b) secar al menos una porción de las partículas en una zona de secado; (d) posteriormente a la etapa (c), cristalizar al menos una porción de las partículas en una zona de cristalización, y (e) posteriormente a la etapa (d) someter a recocido al menos una porción de las partículas en una zona de recocido, en la que en todos los puntos, durante y entre las etapas (b) a (e), la temperatura promedio de la masa de las partículas se mantiene por encima de 165 °C, más de la mitad del porcentaje global de la cristalinidad de las partículas del polímero que abandonan la zona de recocido se obtiene en la zona de cristalización,

dicho polímero de poliéster fundido en la etapa (a) tiene una viscosidad intrínseca (V.lt.) en el intervalo de 0,70 dUg a 1,20 dUg,

- 5 el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de una etapa de polimerización en estado sólido y la V.lt. de dichas partículas producidas procedentes de dicha zona de formación está comprendida en el 5% de la V.lt. de dichas partículas producidas procedentes de dicha zona de recocido.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un polímero de poliéster que comprende: (a) formar partículas de polímero de poliéster iniciales a partir de un polímero fundido que  
10 tenga una viscosidad intrínseca (V.lt.) en el intervalo de 0,70 dUg a 1,2 dUg cuando se ha medido a 25 °C en un disolvente con una relación 60/40 p/p de fenol/ tetracloroetano a una concentración polimérica de 0,50 g/100 ml, en el que las partículas iniciales comprenden una envoltura y un núcleo, en el que la envoltura es más fría y más cristalina que el núcleo, en el que al menos una porción de la envoltura presenta cristalinidad inducida por la deformación; (b) secar al menos una porción de las partículas iniciales para proporcionar de este modo partículas  
15 secas; (c) cristalizar al menos una porción de las partículas secas para proporcionar de este modo partículas cristalizadas que presentan tanto cristalinidad inducida por la deformación como cristalinidad esferulítica; y (d) someter a recocción al menos una porción de las partículas cristalizadas para proporcionar de este modo partículas sometidas a recocción, en las que la temperatura promedio de la masa de las partículas iniciales y de las partículas secas se mantiene por encima de la temperatura de inicio de la fusión ( $T_{om}$ ) del núcleo, y en el que dicho polímero  
20 fundido comprende un componente ácido carboxílico y un componente hidroxilo, en el que dicho componente ácido carboxílico comprende al menos un 80 por ciento en moles de los de los restos de ácido tereftálico y/o sus derivados, en el que dicho componente hidroxilo comprende al menos un 80 por ciento en moles de restos de etilenglicol.

## 25 **Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1 es un resumen simplificado de las etapas primarias implicadas en un procedimiento para producir un artículo de poliéster que ilustra de forma particular la etapa de producción en fundido, la etapa de producción de  
30 partículas, y la etapa de producción del artículo

La FIG. 2 es un resumen simplificado de las etapas principales implicadas en la etapa de producción de partículas con policondensación en estado no sólido configurada de acuerdo con una realización de la presente invención, que muestra concretamente las etapas de formación, enfriamiento rápido, secado, cristalización, recocido y enfriamiento de la etapa de producción de partículas.

La FIG. 3 es una representación gráfica esquemática de una configuración específica del equipo capaz de llevar a cabo las etapas de producción de partículas representadas gráficamente en la FIG. 2 de acuerdo con una realización de la presente invención.

La FIG. 4 es una vista lateral de una secadora centrífuga para recibir una suspensión que contiene partículas de polímero de poliéster y un líquido de enfriamiento rápido y separar el líquido de enfriamiento rápido de las partículas.

La FIG. 5 es una vista en sección de la secadora centrífuga de la FIG. 4, que ilustra de forma particular la alimentación tangencial de la suspensión a la secadora en una dirección de descarga generalmente en la dirección de rotación del rotor de la secadora.

## 45 **Descripción detallada**

Haciendo referencia en primer lugar a la FIG.1, se ilustra un resumen simplificado de las etapas primarias de un sistema 10 de producción de polímero que comprende generalmente una zona de producción en fundido 20, una zona de producción de partículas 22, y una zona de producción del artículo 24. En general, un polímero de poliéster fundido creado en la zona de producción en fundido 20 se puede convertir en una pluralidad de partículas de polímero en la zona de producción de partículas 22. A continuación, las partículas se pueden utilizar para crear una variedad de artículos de polímero en la zona de producción del artículo 24. Los ejemplos de artículos de polímero creados en la zona de producción del artículo 24 pueden incluir, pero no se limitan a, botellas de bebidas, recipientes de alimentos, botellas de productos de consumo, películas, fibras, y similares.

A diferencia de los esquemas convencionales de procesamiento de polímeros, la zona de producción del polímero 22 del sistema 10 de producción de polímero no emplea una etapa de polimerización en estado sólido en una realización de la presente invención. Sin embargo, las partículas de polímero producidas en la zona de producción de partículas 22 mediante policondensación en estado no sólido se pueden utilizar para producir artículos moldeados con calidad similar a los producidos a partir de partículas de polímero policondensadas en estado sólido tradicionales. Por ejemplo, en una realización, los artículos moldeados producidos a partir de partículas de polímero

de poliéster policondensadas en estado sólido no que salen de la zona de producción 22 pueden presentar de forma consistente una claridad e integridad estructural similares a las producidas utilizando partículas policondensadas en estado sólido convencionales. Con el fin de producir de forma consistente artículos moldeados de calidad, las partículas de polímero de poliéster policondensadas en estado no sólido que salen de la zona de producción 22 deben presentar características de fusión adecuadas.

En general, el comportamiento de fusión de las partículas del polímero de poliéster se puede caracterizar mediante análisis térmico con un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Se pueden determinar las dos componentes del comportamiento de fusión, el punto de fusión, conocido también como la temperatura del pico de fusión, y la temperatura de inicio de la fusión, a partir de un primer barrido de calentamiento en el DSC tal como se describe en el presente documento. En general, una muestra de  $8 \pm 1$  mg del polímero elaborado a partir de (1) una porción de una única briqueta o (2) una muestra tomada a partir de algunos gramos de briquetas molturadas criogénicamente, se calienta desde aproximadamente 25 °C y hasta aproximadamente 290 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto. Las temperaturas del(de los) pico(s) de la endoterma resultante medidas en el DSC corresponden al(a los) punto(s) de fusión de las partículas del polímero. La temperatura de inicio de la fusión se define como la temperatura de la intersección entre la línea de la línea de referencia y la línea tangente en el lado de la temperatura baja del pico inferior de la endoterma de fusión.

Para el ensayo en esta solicitud, el(los) instrumento(s) utilizado(s) es(son) un DSC Q2000 de TA con un sistema de enfriamiento de nitrógeno líquido. Se indica a continuación un procedimiento detallado.

1. Calibrar el instrumento de acuerdo con su "Manual del Usuario", establecer el inicio del punto de fusión del indio y el plomo a 156,6 °C y 327,47 °C, respectivamente, y el calor de fusión del indio a 28,71 J/g. El instrumento se comprueba semanalmente. Se realizó el barrido de un espécimen de briquetas molturadas (una molienda rápida en un solo paso en un molino Wiley) de aproximadamente 8,0 mg a una velocidad de 20 °C/minuto en presencia de nitrógeno con un caudal de 25 c.c./minuto de acuerdo con las recomendaciones del fabricante.

2. Tarar una cesta de aluminio de TA con su tapa en una balanza. Preparar un espécimen en el interior de la cesta y pesar hasta aproximadamente 8,0 mg. Cubrir el espécimen con la tapa.

3. Engarzar el espécimen entre la cesta y la tapa en un engarzador de muestras de TA.

4. Preparar una cesta y una tapa de aluminio engarzadas vacías como referencia.

5. Colocar las cestas con el espécimen y la de referencia en la celda del DSC a temperatura ambiente.

6. Después de enfriar el DSC a -5 °C utilizando un tanque de enfriamiento-LNCS, se comenzará a calentar el espécimen desde -5 °C a 290 °C a una velocidad de 20 °C/minuto. Los datos se guardarán para el análisis.

Las pruebas del DSC y los números resultantes descritos en el presente documento se llevan a cabo sobre partículas procedentes directamente del procedimiento de producción. En otras palabras, estas partículas no se han sometido a tratamiento térmico adicional. De forma específica, estas partículas no se han sometido al secado típico que se lleva a cabo para eliminar la humedad absorbida antes del procesamiento en fundido.

En una realización, las partículas de polímero de poliéster presentan al menos dos picos de fusión. El punto de fusión del pico más bajo se considera que es  $T_{m1a}$  tal como se explica adicionalmente a continuación, que se clasifica como un punto de fusión cuando el área bajo la curva de calentamiento en un primer barrido de calentamiento en el DSC tiene al menos el valor absoluto de 1 J/g. Si el área bajo la curva tiene menos de 1 julio por gramo (J/g), la incertidumbre sobre si la curva es verdaderamente un pico o no se convierte en demasiado elevada. Además, se puede determinar que existen al menos dos picos cuando la(s) endoterma(s) en un barrido de DSC presentan al menos cuatro pendientes, separándose una primera pendiente de la línea de referencia, una segunda pendiente de signo opuesto respecto de la primera pendiente, y una tercera pendiente de signo opuesto respecto de la segunda pendiente, y una cuarta pendiente de signo opuesto respecto de la tercera pendiente. Las localizaciones de la temperatura de los picos de cada curva definen los puntos de fusión en la curva de calentamiento. Para los fines de cálculo del área de las endotermas de fusión, el punto de división entre dos picos se encuentra en el punto entre los picos en el que la curva se aproxima más cerca de la línea base.

En esta realización, si aparecen dos o más picos en la curva de calentamiento procedente de un primer barrido de calentamiento en el DSC, entonces, el primer pico es el punto de fusión  $T_{m1a}$  del pico inferior y el segundo pico es el punto de fusión  $T_{m1b}$  del pico superior, de tal manera que  $T_{m1a} < T_{m1b}$ . La temperatura del pico de fusión inferior puede estar comprendida en un intervalo de entre 190 °C a 250 °C, 190 °C a 245 °C, 190 °C a 240 °C, o 190 °C a 235 °C. Por ejemplo, la temperatura del pico de fusión inferior puede ser mayor de aproximadamente 190 °C, mayor de aproximadamente 195 °C, mayor de aproximadamente 200 °C, mayor de aproximadamente 205 °C, mayor de

aproximadamente 210 °C, mayor de aproximadamente 215 °C, mayor de aproximadamente 220 °C, mayor de aproximadamente 225 °C, mayor de aproximadamente 230 °C, o mayor de 235 °C y tiene un área de la endoterma de fusión con un valor absoluto de al menos aproximadamente 1,0 J/g, al menos 1,5 J/g, al menos 2,0 J/g, al menos 3,0 J/g, al menos 4,0 J/g, al menos 8,0 J/g, o al menos 16,0 J/g.

En una realización, las partículas de polímero de poliéster preparadas de acuerdo con la presente invención presentan un único pico de fusión en un primer barrido de calentamiento en el DSC que tiene una temperatura del pico mayor de aproximadamente 220 °C, mayor de aproximadamente 225 °C, mayor de aproximadamente 230 °C, o mayor de 235 °C y que tiene un área de la endoterma de fusión con un valor absoluto de al menos aproximadamente 1 Julio por gramo (J/g), al menos aproximadamente 1,5 J/g, al menos 2,0 J/g, al menos 3,0 J/g, al menos 4,0 J/g, al menos 8,0 J/g, o al menos 16,0 J/g. Si el área bajo la curva es menor de 1 J/g, la incertidumbre sobre si la curva es verdaderamente un pico o no se convierte en demasiado elevada. Además, no es necesario realmente llevar a cabo un análisis mediante DSC sobre las partículas; en su lugar, solo es importante que las partículas tengan la morfología establecida. Los análisis indicados desvelan las propiedades inherentes del polímero y necesitan solo llevarse a cabo para determinar si el polímero de poliéster tiene o no tiene las características indicadas.

En algunos casos, particularmente por la baja cristalinidad debida a la cristalización a temperaturas relativamente bajas y/o para tiempos cortos, la reordenación de los cristales se puede producir tan rápidamente en el instrumento DSC durante los primeros barridos de calentamiento con velocidades de barrido de 20 °C/min que no se detecta el punto de fusión inferior. Puede observarse el punto de fusión inferior aumentando la velocidad de la rampa de temperatura del instrumento DSC y utilizando muestras más pequeñas. Si la muestra tiene un bajo punto de fusión, se observarán mayores velocidades de barrido. Se pueden utilizar velocidades de barrido de hasta 500 °C/min. Para las muestras policondensadas en estado sólido que experimentaban temperaturas relativamente altas durante tiempos relativamente largos y que presentan solo un único punto de fusión a una velocidad de barrido de 20 °C/min, no se espera un punto de fusión inferior ni siquiera a mayores velocidades de barrido.

En algunos ejemplos, dependiendo de los antecedentes térmicos específicos de las briquetas de resina de poliéster, la curva de calentamiento del DSC obtenida del primer barrido de calentamiento en el DSC puede presentar un hombro endotérmico en el lado de baja temperatura del pico de fusión endotérmico principal en lugar de dos picos de fusión separados y bien definidos. Un hombro endotérmico de baja temperatura de este tipo se define por medio de la curva obtenida tomando la primera derivada con respecto a la temperatura de la curva original del DSC. El hombro aparece como un pico en la curva derivada. Al aumentar la temperatura, la curva derivada se separa de la línea de referencia (a la temperatura A) en la dirección endotérmica a una temperatura mayor de aproximadamente 155 °C, mayor de 160 °C, mayor de aproximadamente 165 °C, mayor de aproximadamente 170 °C, mayor de aproximadamente 175 °C, mayor de aproximadamente 180 °C, mayor de aproximadamente 185 °C, mayor de aproximadamente 190 °C, mayor de aproximadamente 200 °C, mayor de aproximadamente 205 °C, mayor de aproximadamente 210 °C, mayor de aproximadamente 215 °C, o mayor de 220 °C, a continuación alcanza un desplazamiento máximo desde la línea de referencia, y a continuación invierte la dirección y se aproxima o vuelve al valor inicial, pero no cruza la línea de referencia. A temperaturas adicionalmente superiores, la curva derivada invierte la dirección (a la temperatura B) y se desvía de nuevo hacia la dirección endotérmica, marcando de nuevo el comienzo del pico de fusión primario en la curva original del DSC. El calor de fusión representado por el hombro corresponde al área bajo la curva original del DSC situada entre las temperaturas A y B, y debe ser mayor o igual al valor absoluto de 1 J/g que se va a considerar como hombro verdadero. Los expertos en la técnica reconocen que el ruido instrumental despreciable en la curva original del DSC puede aparecer en forma de espigas de corta duración y elevada amplitud en la curva derivada. Dicho ruido puede filtrarse siempre que se ignoren todas las características en la curva derivada que abarquen menos de 5 °C.

Además, llevar a cabo realmente un análisis de DSC sobre las partículas no es necesario; en su lugar, es importante solo que las partículas tengan la morfología establecida. El análisis indicado desvela las propiedades inherentes del polímero y solo necesita desarrollarse para determinar si el polímero de poliéster tiene o no tiene las características indicadas.

Además de presentar curvas de DSC similares y de tener puntos de fusión similares, las partículas de polímero de poliéster creadas en la zona de producción 22 con policondensación en estado no sólido pueden tener también una temperatura de inicio de la fusión ( $T_{om}$ ) similar a la  $T_{om}$  de las partículas de polímero procesadas convencionalmente. En una realización, las partículas de polímero de poliéster pueden tener una temperatura de inicio de la fusión mayor de aproximadamente 165 °C, mayor de aproximadamente 170 °C, mayor de aproximadamente 175 °C, mayor de aproximadamente 180 °C, mayor de aproximadamente 185 °C, mayor de aproximadamente 190 °C, mayor de aproximadamente 200 °C, mayor de aproximadamente 205 °C, mayor de aproximadamente 210 °C, mayor de aproximadamente 215 °C, o mayor de 220 °C.

Aunque algunas de las propiedades de las partículas de polímero de poliéster producidas de acuerdo con una realización de la presente invención se parecen estrechamente a las partículas de polímero policondensadas en

estado sólido, las partículas policondensadas en estado no sólido tienen también algunas propiedades que las distinguen de las partículas policondensadas en estado sólido. Por ejemplo, en una realización, las partículas de polímero de poliéster que salen de la zona de producción de partículas 22 pueden tener una viscosidad intrínseca (V. it.) que está comprendida en aproximadamente un 5 por ciento, en aproximadamente un 4 por ciento, en aproximadamente un 3 por ciento, en aproximadamente un 2 por ciento, en aproximadamente un 1 por ciento, o esencialmente lo mismo que la V.It. del polímero fundido introducido en la zona de producción de partículas 22. Esto está en contraste directo con los procedimientos de policondensación, que aumentan normalmente la V.It. de las partículas en un 10 por ciento o más.

En otra realización, las partículas de polímero de poliéster policondensadas en estado no sólido pueden tener un grado más bajo de cristalinidad que las partículas de polímero formadas en un procedimiento de policondensación en estado sólido. Normalmente, las partículas de polímero policondensadas en estado sólido pueden tener un grado de cristalinidad mayor de aproximadamente un 45 por ciento, mientras que las partículas de polímero que salen de la zona de producción 22 pueden tener generalmente un grado de cristalinidad menor de aproximadamente un 45 por ciento, menor de aproximadamente un 44 por ciento, menor de aproximadamente un 42 por ciento, en el intervalo de entre aproximadamente un 34 a aproximadamente un 42 por ciento, o aproximadamente un 36 a aproximadamente un 40 por ciento. El porcentaje de cristalinidad tal como se facilita aquí se calcula a partir de los datos de barrido del DSC.

En general, se puede determinar la cristalinidad de las partículas del polímero utilizando el primer barrido de calentamiento en el DSC anteriormente descrito hallando la diferencia entre el valor absoluto del área de la endoterma de fusión y el valor absoluto del área de cualquiera de la(s) exoterma(s) de cristalización. Esta diferencia corresponde al calor de fusión neto y puede expresarse generalmente en Julios/gramo. El calor de fusión del 100% del PET cristalino puede tomarse generalmente como 121 Julios/gramo, de tal manera que se puede calcular la cristalinidad de la fracción ponderada como el calor de fusión neto dividido por 121. El porcentaje en peso de la cristalinidad es la cristalinidad de la fracción ponderada expresada como porcentaje.

Además, puesto que la zona de producción 22 no incluye una etapa de polimerización en estado sólido, las partículas de polímero resultante pueden tener cantidades significativamente menores de un catalizador de policondensación que las partículas convencionales policondensadas en estado sólido. Los ejemplos de catalizadores de policondensación pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de titanio, germanio, estaño, aluminio, y/o los metales del Grupo I y II. La concentración del catalizador de policondensación se notifica como las partes por millón de átomos metálicos basándose en el peso del polímero. El término "metal" no implica un estado de oxidación concreto. Las partículas de polímero que salen de la zona de producción 22 pueden comprender menos de 75 partes por millón en peso (ppmp), menos de 50 ppmp, menos de aproximadamente 45 ppmp, menos de aproximadamente 40 ppmp, menos de aproximadamente 35 ppmp, menos de aproximadamente 30 ppmp, o menos de 25 ppmp de uno o más catalizadores metálicos de policondensación.

Además, puesto que la zona de producción 22 no incluye una etapa de polimerización en estado sólido, las partículas del polímero resultantes pueden estar esencialmente exentas de compuestos de antimonio. La concentración de catalizador de antimonio se notifica como las partes por millón de pasta de metal de antimonio sobre el peso del polímero. El término "metal" no implica un estado de oxidación concreto. Las partículas del polímero que salen de la zona de producción 22 pueden comprender menos de 150 partes por millón en peso (ppmp) menos de aproximadamente 100 ppmp, menos de aproximadamente 75 ppmp, menos de aproximadamente 50 ppmp, menos de aproximadamente 10 ppmp, menos de aproximadamente 8 ppmp, o menos de 4 ppmp de metal de antimonio.

En referencia de nuevo al sistema 10 de producción de polímero ilustrado en la FIG.1, la zona de producción en fundido 20 puede estar al menos parcialmente definida por o comprender cualquier procedimiento capaz de producir un polímero de poliéster en fundido a partir de uno o más materiales de partida. El tipo y el estado de los materiales de partida no están limitados, el polímero puede haber experimentado cualquier antecedente de fusión y puede estar en y/o puede haber pasado por cualquier estado antes de convertirse en un polímero fundido en la zona de producción en fundido 20. Por ejemplo, en una realización, se puede producir el polímero fundido fundiendo partículas sólidas de polímero de poliéster en un extrusor. En otra realización, el polímero fundido que sale de la zona de producción en fundido 20 se puede retirar directamente de un reactor de polimerización en fase fundida. El polímero fundido puede comprender cualquier combinación de polímero virgen y/o residual (es decir, reciclado). El polímero recirculado puede incluir material reciclado después del consumo. En una realización, el polímero fundido que sale de la zona de producción en fundido 20 puede comprender al menos aproximadamente un 65 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 75 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 85 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 95 por ciento en peso, o sustancialmente todo el polímero de poliéster virgen.

En una realización de la presente invención, la zona de producción en fundido 20 puede comprender un sistema de polimerización en fase fundida capaz de producir el polímero fundido a partir de uno o más precursores de poliéster (es decir, reactivos o materiales de partida). En una realización de la presente invención, la instalación de producción en fundido puede emplear un procedimiento de polimerización en fase fundida en dos etapas. En la primera etapa, dos o más materiales de partida pueden reaccionar para formar monómeros y/u oligómeros. En la segunda etapa, los monómeros y/u oligómeros pueden reaccionar adicionalmente para formar el poliéster fundido final. Si los reactivos que participan en la primera etapa incluyen grupos terminales ácidos, tales como, por ejemplo, ácido tereftálico o isoftálico, la primera etapa puede denominarse como una etapa de "esterificación". Si los reactivos que se introducen en la zona de producción 20 tienen grupos terminales metilo, tales como, por ejemplo, dimetil tereftalato o dimetil isoftalato, la primera etapa puede denominarse como una etapa de "intercambio de ésteres" o de "transesterificación". Por sencillez, el término "esterificación" tal como se usa en el presente documento incluye reacciones de esterificación y de intercambio de ésteres.

En una realización, se puede llevar a cabo la esterificación de dos o más materiales de partida en una zona de producción en fundido 20 a una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 220 °C a aproximadamente 305 °C, aproximadamente 235 °C a aproximadamente 290 °C, o 245 °C a 285 °C y una presión menor de aproximadamente 25 psig (172,25 KPa), o en el intervalo de entre aproximadamente 1 psig (6,89 KPa) a aproximadamente 10 psig (68,9 KPa) o 2 psig (13,8 KPa) a 5 psig (34,5 KPa). En general, la longitud promedio de la cadena del monómero y/o los oligómeros que salen de la etapa de esterificación puede ser menor de aproximadamente 25 unidades, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 unidades, o de 5 a 15 unidades.

Ejemplos de sistemas de esterificación en fase fundida adecuados que se pueden emplear en la zona de producción en fundido 20 se describen en las Patentes de los Estados Unidos N<sup>os</sup> 6.861.494 y 6.906.164 y en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de titularidad compartida con N<sup>o</sup> de Serie 11/635.411, cuyas divulgaciones completas se incorporan en el presente documento por referencia en la medida que no sean inconsistentes con la presente divulgación.

La segunda etapa de la zona de producción en fundido 22 se puede denominar como la etapa de policondensación. La etapa de policondensación puede ser un procedimiento de una única etapa o se puede dividir en una prepolicondensación (es decir, una etapa de prepolimerización o de prepolímero) y una o más etapas finales de policondensación (es decir, de acabado). Generalmente, se pueden producir polímeros de cadena más larga mediante un procedimiento de policondensación multietapa. En una realización, se puede llevar a cabo la etapa de policondensación a una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 220 °C a aproximadamente 320 °C, aproximadamente 240 °C a aproximadamente 300 °C, o 270 °C a 295 °C y una presión inferior a la atmosférica (es decir, en vacío). Cuando se lleva a cabo la policondensación en un procedimiento multietapa, el reactor de prepolímero puede convertir los monómeros y/o los oligómeros que salen de la etapa de esterificación en un oligómero que tiene una longitud de cadena promedio en el intervalo de entre aproximadamente 2 unidades a aproximadamente 40 unidades, aproximadamente 5 unidades a aproximadamente 35 unidades, o 10 unidades a 30 unidades. El reactor de acabado puede convertir a continuación el oligómero en un polímero fundido final que tiene la longitud de cadena deseada.

Ejemplos de sistemas de polimerización en fase fundida adecuados que se pueden emplear en la zona de producción en fundido 20 se describen en las Patentes de los Estados Unidos N<sup>os</sup> 6.861.494 y 6.906.164, cuyas divulgaciones completas se incorporan en el presente documento por referencia en la medida que no sean inconsistentes con la presente divulgación.

En una realización de la presente invención, el polímero fundido producido en la zona de producción en fundido 20 puede tener una viscosidad intrínseca (V.lt.) de al menos aproximadamente 0,70 dl/g, al menos aproximadamente 0,71 dUg, al menos aproximadamente 0,72 dUg, al menos aproximadamente 0,73 dUg, al menos aproximadamente 0,74 dUg, al menos aproximadamente 0,75 dl/g, al menos aproximadamente 0,76 dUg, al menos aproximadamente 0,77 dUg, o al menos 0,78 dUg. En otra realización, la V.lt del polímero fundido puede ser menor de aproximadamente 1,2 dUg, menor de aproximadamente 1,15 dUg, menor de aproximadamente 1,1 dUg, o menor de 1,05 dUg. En otra realización, el polímero fundido producido en la zona de producción en fundido 20 puede tener una viscosidad intrínseca (V.lt.) en el intervalo de 0,65 dUg a 1,2 dUg, en el intervalo de 0,65 dUg a 1,15 dl/g, en el intervalo de 0,65 dUg a 1,1 dUg, o en el intervalo de 0,65 dUg a 1,05 dUg; en el intervalo de 0,70 dUg a 1,2 dUg, en el intervalo de 0,70 dUg a 1,15 dUg, en el intervalo de 0,70 dUg a 1,1 dUg, o en el intervalo de 0,70 dUg a 1,05 dUg; en el intervalo de 0,72 dUg a 1,2 dUg, en el intervalo de 0,72 dUg a 1,15 dUg, en el intervalo de 0,72 dUg a 1,1 dUg, o en el intervalo de 0,72 dUg a 1,05 dUg; en el intervalo de 0,74 dUg a 1,2 dUg, en el intervalo de 0,74 dUg a 1,15 dUg, en el intervalo de 0,74 dUg a 1,1 dUg, o en el intervalo de 0,74 dUg a 1,05 dUg; en el intervalo de 0,76 dUg a 1,2 dUg, en el intervalo de 0,76 dUg a 1,15 dUg, en el intervalo de 0,76 dUg a 1,1 dUg, o en el intervalo de 0,76 dUg a 1,05 dUg; o en el intervalo de 0,78 dUg a 1,2 dUg, en el intervalo de 0,78 dUg a 1,15 dUg, en el intervalo de 0,78 dUg a 1,1 dUg, o en el intervalo de 0,78 dUg a 1,05 dUg.

En general, los valores de la viscosidad intrínseca descritos a lo largo de esta descripción se presentan en unidades dUg tal como se calculó a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60/40 en p/p de fenol/tetracloroetano. La viscosidad inherente se calculó a partir de la medida de la viscosidad de la solución. Las siguientes ecuaciones describen dichas medidas de viscosidad de la solución y los posteriores cálculos con la V.lh. y desde V.lh. hasta V.lt.:

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_o)]/C$$

donde

$\eta_{inh}$  = viscosidad inherente a 25 °C a una concentración de polímero de 0,50 g/100 ml de 60% de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano;

ln = Logaritmo natural;

$t_s$  = Tiempo de flujo de la muestra a través de un tubo capilar;

$t_o$  = Tiempo de flujo del blanco de disolvente a través de un tubo capilar; y

C = Concentración de polímero en gramos por 100 ml de disolvente (0,50%).

La viscosidad intrínseca es el valor del límite a dilución infinita de la viscosidad específica de un polímero. Se define mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} -\ln(\eta_r/C)$$

donde

$\eta_{int}$  = Viscosidad intrínseca;

$\eta_r$  = Viscosidad relativa =  $t_s/t_o$

$\eta_{sp}$  = Viscosidad específica =  $\eta_r - 1$

La calibración del instrumento implica pruebas replicadas de un material de referencia patrón y aplicar a continuación las ecuaciones matemáticas adecuadas para producir los valores de V.lh. "aceptados". En general, el factor de calibración (FC) se puede expresar de acuerdo con la siguiente ecuación  $FC = V.lh. \text{ aceptada del material de referencia} / \text{promedio de las determinaciones replicadas}$ . A continuación se puede calcular la V.lh. corregida multiplicando la V.lh. calculada por el factor de calibración. Finalmente, se puede estimar la viscosidad intrínseca (V.lt, o  $\eta_{int}$ ) de acuerdo con la ecuación de Billmeyer:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times V. lh. \text{ corregida}} - 1] + (0,75 \times V. lh. \text{ corregida})$$

En una realización de la presente invención, el polímero fundido producido en la zona de producción en fundido 20 y/o las partículas de polímero que salen de la zona de producción de partículas 22 pueden comprender en la cadena de polímero unidades de repetición de tereftalato de alquileo o de naftilato de alquileo. De acuerdo con una realización, el polímero de poliéster producido en la zona de producción en fundido 20 puede comprender: (a) un componente ácido carboxílico que comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en moles, al menos aproximadamente 85 por ciento en moles, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles, al menos aproximadamente 92 por ciento en moles, o al menos 96 por ciento en moles de los restos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o sus mezclas, y (b) un componente hidroxilo que comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en moles, al menos aproximadamente 85 por ciento en moles, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles, al menos aproximadamente 92 por ciento en moles, o al menos aproximadamente 96 por ciento en moles de los restos de etilenglicol o propanodiol, en el que los porcentajes están basados en el 100 por ciento en moles de los restos del componente ácido carboxílico y el 100 por ciento en moles de los restos del componente hidroxilo en el polímero de poliéster. Los ejemplos de derivados de ácido tereftálico y ácido naftaleno dicarboxílico pueden incluir, pero no se



limitan a, tereftalatos de dialquilo  $C_1$  a  $C_4$ , y naftalatos de dialquilo  $C_1$  a  $C_4$ , tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de 2,6-dimetilo.

Normalmente, se pueden producir poliésteres tales como tereftalato de polietileno esterificando en primer lugar un diol (por ejemplo, etilenglicol) con un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido tereftálico en su forma de ácido libre o éster de dialquilo  $C_1 - C_4$ ) y a continuación policondensando el monómero y/o los oligómeros de éster resultantes para formar el polímero de poliéster final. En una realización, se puede esterificar más de un compuesto que contiene un(os) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s). Todos los compuestos que se introducen en el procedimiento que contienen un(os) grupo(s) de ácido carboxílico o su(s) derivado(s) que pueden llegar a ser parte de dicho polímero de poliéster comprenden el "componente ácido carboxílico", y los porcentajes en moles individuales de cada uno de los compuestos que contienen un(os) grupo(s) de ácido carboxílico o la suma de sus derivado(s) hasta 100. Los "restos" de los componentes de ácido carboxílico en el polímero fundido y/o las briquetas de polímero se refieren a la porción de los componentes originales que permanecen en el producto de poliéster tras la policondensación. En general, los porcentajes en moles de restos de hidroxilo y ácido carboxílico en los productos de polímero se pueden determinar mediante RMN de protón.

En una realización, el(los) componente(s) de ácido carboxílico puede(n) incluir adicionalmente uno o más de los compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales, tales como, por ejemplo, compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico, y compuestos con un número mayor de grupos de ácido carboxílico. Los ejemplos de compuestos de ácido carboxílico modificadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen un intervalo entre aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen un intervalo de entre 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen un intervalo de entre aproximadamente 8 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácido dicarboxílicos modificadores pueden incluir ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico; ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico; ácido succínico; ácido glutárico; ácido adípico; ácido azelaico, y ácido sebáico. Debe entenderse que el uso de los anhídridos de ácido, ésteres y cloruro de ácido correspondientes de estos ácidos se incluye en el término "ácido carboxílico". Es también posible para los compuestos de tricarbóxilo y los compuestos con un número mayor de grupos de ácido carboxílico que se van a emplear como modificadores.

En otra realización, el componente hidroxilo del presente poliéster puede incluir monooles, dioles, u otros compuestos modificadores adicionales con cantidades más grandes de grupos hidroxilo. Los ejemplos de compuestos de hidroxilo modificadores pueden incluir, pero no se limitan a, dioles cicloalifáticos que tienen en el intervalo de entre aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen en el intervalo de entre aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de dichos dioles pueden incluir dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etilhexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropanodiol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Normalmente, el polímero fundido que sale de la zona de fundido 20 ilustrada en la FIG. 1 puede tener una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 255 °C a aproximadamente 315 °C, aproximadamente 260 °C a aproximadamente 310 °C, o 265 °C a 305 °C y se puede transportar a la zona de producción de partículas 22 mediante cualquier mecanismo conocido en la técnica. En una realización, el polímero fundido se bombea mediante una bomba de engranajes, un extrusor u otro dispositivo adecuado a la entrada de la zona de producción de partículas 22, que se describirá ahora adicionalmente en detalle con referencia a la FIG. 2.

Volviendo ahora a la FIG. 2, se presenta un resumen de las etapas primarias de la zona de producción de partículas 22, configurada de acuerdo con una realización de la presente invención. De forma general, la zona de producción de partículas 22 comprende una zona de formación 30, una zona de enfriamiento rápido 32, una zona de secado 34, una zona de cristalización 36, una zona de recocido 38, y una zona de enfriamiento 40. Las partículas de polímero creadas en la zona de formación 30 se pueden poner en contacto con un líquido de enfriamiento rápido en la zona de enfriamiento rápido 32 y pueden secarse posteriormente en la zona de secado 34. Las partículas secas resultantes pueden a continuación cristalizarse y someterse a recocción en las zonas respectivas de cristalización y recocción 36 y 38 antes de enfriarse en la zona de enfriamiento 40. Se describirán ahora con más detalle a continuación las zonas de procesamiento 30, 32, 34, 36, 38, y 40, comenzando por la zona de formación 30.

En la zona de formación 30, se puede crear una pluralidad de partículas de polímero de poliéster a partir del polímero fundido dirigido a la zona de producción de partículas 22 desde la zona de producción en fundido 20, tal como se ilustra en la FIG. 1. Se puede definir la zona de formación 30 en o dentro de cualquier sistema capaz de producir partículas de polímero a partir de un polímero fundido. En una realización, el polímero de poliéster

molturado que tiene una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 265 °C a aproximadamente 315 °C, aproximadamente 275 °C a aproximadamente 305 °C, o 280 °C a 295 °C, puede pasarse por una bomba de engranajes o un extrusor a través de una matriz. A medida que el polímero formado pasa a través del cabezal de la matriz se puede cortar para formar de esta forma una pluralidad de partículas de polímero iniciales, que se pueden transportar posteriormente a la zona de enfriamiento rápido 32, tal como se muestra en la FIG. 2.

La zona de enfriamiento rápido 32 se puede definir por o dentro de cualquier sistema adecuado para poner en contacto al menos una porción de las partículas de poliéster iniciales con un líquido de enfriamiento rápido para proporcionar de este modo partículas de polímero enfriadas rápidamente. Normalmente, el líquido de enfriamiento rápido puede tener una temperatura que es al menos aproximadamente 50 °C, al menos aproximadamente 100 °C o al menos aproximadamente 150 °C menor que el promedio de la temperatura de la masa del polímero inmediatamente antes de entrar en contacto con el líquido de enfriamiento rápido. En una realización, el líquido de enfriamiento rápido puede comprender agua y puede tener una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 40 °C a aproximadamente 110 °C, aproximadamente 50 °C a aproximadamente 100 °C, o 70 °C a 95 °C. generalmente, las partículas pueden tener un tiempo de residencia promedio en la zona de enfriamiento rápido 32 de menos de aproximadamente 30 segundos, menos de aproximadamente 20 segundos, menos de aproximadamente 10 segundos, menos de aproximadamente 5 segundos, menos de aproximadamente 3 segundos, o menos de 2 segundos. El volumen específico o caudal volumétrico de líquido de enfriamiento rápido requerido depende de una variedad de factores (por ejemplo, velocidad y configuración de producción de la planta), pero puede generalmente ser suficiente para proporcionar una suspensión de partículas que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 50 por ciento en peso, aproximadamente 3 a aproximadamente 45 por ciento en peso, o 4 a 40 por ciento en peso.

En una realización de la presente invención, la zona de enfriamiento rápido 32 y la zona de formación 30 se pueden configurar de tal manera que la formación y el enfriamiento rápido de las partículas de polímero de poliéster se puedan llevar a cabo de forma sustancialmente simultánea. Por ejemplo, en una realización, el polímero fundido puede cortarse a medida que pasa a través del cabezal de la matriz, que se puede sumergir en un líquido de enfriamiento rápido para proporcionar de este modo una pluralidad de partículas enfriadas rápidamente. En general, al menos una porción de las partículas enfriadas rápidamente puede presentar una zona más fría y cristalina próxima al exterior de la partícula (es decir, una envoltura) y una región relativamente más caliente y amorfa próxima al centro de la partícula (es decir, un núcleo). En una realización, al menos una porción de la envoltura puede presentar cristalinidad inducida por la deformación.

La presencia de la envoltura semicristalina con cristalinidad inducida por la deformación se detecta fácilmente mediante el uso de microscopio. La existencia de una envoltura es evidente a partir de la simple observación de las briquetas utilizando un microscopio óptico o electrónico de barrido. En una realización, la envoltura es discontinua y no está presente en algunas porciones de la superficie de la briqueita, y los bordes de la envoltura son muy evidentes en estas zonas. La naturaleza semicristalina de la envoltura inducida por la deformación se puede confirmar observando las briquetas que se han enfriado rápidamente de forma completa inmediatamente después del corte con el fin de evitar la cristalización esferulítica del núcleo. Estas briquetas son transparentes a la vista y cuando se observan con un microscopio óptico entre polarizadores cruzados, la apariencia de la briqueita se caracteriza por los característicos modelos coloreados de birrefringencia, indicando la orientación preferente de las cadenas de polímero. Igualmente, la envoltura se puede separar del núcleo por medio de abrasión mecánica agresiva, y cuando se observan las envolturas aisladas en un microscopio óptico entre polarizadores cruzados, también presentan los modelos coloreados indicativos de birrefringencia. Además, cuando estas envolturas aisladas se calientan en un DSC poca o ninguna exoterma de cristalización aparece tras el calentamiento pero sí está presente una importante endoterma de fusión, demostrando que las envolturas eran sustancialmente cristalinas antes del calentamiento en el DSC. Estos resultados evidencian para un experto en la técnica que las envolturas están compuestas de un polímero semicristalino que tiene una morfología cristalina inducida por la deformación u orientación. Cuando este procedimiento de ensayo se aplica a partículas tomadas en la zona de enfriamiento rápido, la cristalización inducida por la deformación de la envoltura es muy evidente. Se pueden usar también los mismos procedimientos de ensayo sobre el producto final. Se puede observar la cristalinidad esferulítica del núcleo bajo polarizadores cruzados como un modelo cruzado de Maltese.

Un experto en la técnica reconocerá que la diferencia de temperatura descrita anteriormente entre una zona próxima al exterior de la partícula y una región próxima al centro de la partícula es un fenómeno dinámico. Por ejemplo, si las partículas enfriadas rápidamente permanecen en el líquido de enfriamiento rápido durante una cantidad de tiempo suficiente, el exterior y el centro de cada partícula se equilibrarían a una temperatura que correspondería a la del líquido de enfriamiento rápido.

La temperatura promedio de la masa de las partículas de poliéster se puede medir tomando una muestra de al menos 10 partículas en cualquier punto del procedimiento, insertando un dispositivo de medida de la temperatura en la muestra, y leyendo la temperatura en 30 – 60 segundos a partir del momento en que las partículas salen del

procedimiento. De forma alternativa, se puede medir la temperatura de la muestra utilizando un pirómetro IR del tipo "pistola" u otro dispositivo de medida de la temperatura. Para garantizar una medida representativa de la temperatura de las partículas en la zona de enfriamiento rápido 32, el líquido de enfriamiento rápido debe eliminarse de las partículas antes de la medida de la temperatura.

Tal como se ilustra en la FIG. 2, la suspensión de las partículas enfriadas rápidamente que salen de la zona 32 se puede dirigir a continuación a una zona de secado 34, en la que al menos una porción del líquido de enfriamiento rápido se puede separar de las partículas. En una realización, la zona de secado 34 puede ser capaz de separar al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 85 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 95 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 98 por ciento en peso, o al menos un 99 por ciento en peso del líquido de enfriamiento rápido a partir de las partículas del polímero en menos de aproximadamente 1 minuto, menos de aproximadamente 30 segundos, menos de aproximadamente 20 segundos, menos de aproximadamente 10 segundos, menos de aproximadamente 5 segundos, menos de aproximadamente 3 segundos, o menos de aproximadamente 2 segundos.

La zona de secado 34 se puede definir por o comprendida dentro de cualquier tipo de secador de partículas adecuado. Por ejemplo, en una realización, el secador puede ser un secador térmico. En un secador térmico, al menos una parte de la eliminación del líquido de las partículas se lleva a cabo mediante intercambio de calor directo o indirecto con un medio calentado de transferencia de calor. Los ejemplos de secadores térmicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, secadores rotatorios, secadores instantáneos, secadores de lecho fluidizado y secadores de lecho fluidizado con vibración, secadores de paletas, secadores de placas, y secadores en espiral. En otra realización, la al menos una porción de la etapa de secado que se lleva a cabo en una zona de secado 34 se puede realizar en un secador mecánico. En un secador mecánico, el líquido se separa de las partículas sin adición de una cantidad sustancial de energía térmica externa. En general, los secadores mecánicos pueden requerir menos de aproximadamente 234 KJ/Kg (100 BTU/lb), menos de aproximadamente 117 KJ/Kg (50 BTU/lb), menos de aproximadamente 46,6 KJ/Kg (20 BTU/lb), menos de aproximadamente 23,2 KJ/Kg (10 BTU/lb), o menos de 2,4 KJ/Kg (1 BTU/lb) de polímero para secar las partículas de polímero tal como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de secadores mecánicos pueden incluir, pero no se limitan a, secadores por pulverizado y secadores centrífugos.

En una realización de la presente invención, el tiempo total durante el que las partículas se sumergen en el líquido de enfriamiento rápido (es decir, el tiempo de enfriamiento rápido) puede ser menor de aproximadamente 1 minuto, menor de aproximadamente 30 segundos, menor de aproximadamente 20 segundos, menor de aproximadamente 15 segundos, menor de aproximadamente 10 segundos, menor de aproximadamente 5 segundos, o menor de 4 segundos. Si se minimiza el tiempo de enfriamiento rápido, la temperatura promedio de la masa de partículas se mantiene por encima de 165 °C, por encima de aproximadamente 170 °C, por encima de aproximadamente 172 °C, por encima de aproximadamente 175 °C, por encima de 178 °C en todos los puntos durante y entre la zona de formación 30 y la zona de secado 34. Como resultado, las partículas secas introducidas en la zona de cristalización 36 pueden tener una temperatura promedio de la masa en el intervalo de entre aproximadamente 185 °C a aproximadamente 205 °C, aproximadamente 170 °C a aproximadamente 200 °C, o 175 °C a 195 °C.

En general, la zona de cristalización 36 se puede operar para aumentar la temperatura promedio de la masa de partículas con el fin de que las partículas cristalizadas que salen de la zona de cristalización 36 puedan tener una temperatura promedio de la masa que sea al menos de aproximadamente 5 °C, al menos aproximadamente 10 °C, al menos aproximadamente 12 °C, o al menos 15 °C mayor que la temperatura promedio de la masa de las partículas secas que se introducen en la zona de cristalización 36. Normalmente, la temperatura promedio de la masa de las partículas cristalizadas que salen de la zona de cristalización 36 es mayor de 165 °C, mayor de aproximadamente 170 °C, mayor de aproximadamente 172 °C, mayor de aproximadamente 174 °C, mayor de aproximadamente 176 °C, mayor de aproximadamente 178 °C, mayor de aproximadamente 180 °C, mayor de aproximadamente 182 °C, mayor de aproximadamente 185 °C, mayor de aproximadamente 187 °C, mayor de aproximadamente 188 °C, mayor de aproximadamente 189 °C, mayor de aproximadamente 190 °C, mayor de aproximadamente 192 °C. En general, el tamaño promedio de la masa de las partículas cristalizadas que salen de la zona de cristalización 36 no excede de aproximadamente 220 °C, aproximadamente 210 °C, o aproximadamente 205 °C. La presión en la zona de cristalización 36 puede ser menor de aproximadamente 103,4 KPa (15 psig), menor de aproximadamente 68,9 KPa (10 psig), menor de aproximadamente 34,5 KPa (5 psig), menor de aproximadamente 13,8 KPa (2 psig), aproximadamente a presión atmosférica, o a ligero vacío (es decir, en el intervalo entre aproximadamente 93,3 KPa (700 mm de Hg) a aproximadamente 101,1 KPa (760 mm de Hg), aproximadamente 86,5 KPa (650 mm de Hg) a aproximadamente 101,1 KPa (760 mm de Hg), o aproximadamente 79,8 KPa (600 mm de Hg) a aproximadamente 101,1 KPa (760 mm de Hg).

La zona de cristalización 36 se puede definir por o comprendida en cualquier tipo de cristizador capaz de proporcionar un nivel deseado de cristalinidad a las partículas que pasan a su través. En general, el cristizador puede ser un cristizador de una sola etapa o multietapa que emplea uno o más tipos de cristalización, tales como,

por ejemplo, cristalización térmica o cristalización por calor latente. Un cristizador térmico utiliza calor procedente de una fuente externa para cristalizar adicionalmente el polímero, mientras que un cristizador de calor latente se basa en la energía intrínseca de las propias partículas para iniciar la cristalización. La cristalización térmica y la cristalización por calor latente se pueden llevar a cabo tanto en una atmósfera en fase gaseosa como en una atmósfera en fase líquida. Por lo general, la temperatura promedio de la atmósfera en el interior de un cristizador térmico es al menos aproximadamente 1 °C, al menos aproximadamente 2 °C, al menos aproximadamente 5 °C, o al menos 10 °C más caliente que la temperatura promedio de la masa de las partículas que pasan a su través, mientras que la temperatura promedio de la atmósfera en un cristizador de calor latente es al menos aproximadamente 1 °C, al menos aproximadamente 2 °C, al menos aproximadamente 5 °C, o al menos aproximadamente 10 °C más fría que la de la temperatura promedio de la masa de partículas que pasan a su través.

La configuración específica del cristizador asociado con la zona de cristalización 36 puede variar. En una realización, el cristizador puede ser un cristizador agitado mecánicamente, mientras que en otra realización, el cristizador puede emplear sustancialmente nada de agitación. El cristizador puede orientarse de forma generalmente horizontal, generalmente vertical, o con cualquier ángulo entre ellas. En una realización, las partículas de polímero tienen un tiempo de residencia promedio en la zona de cristalización 36 de menos de aproximadamente 30 minutos, menos de aproximadamente 20 minutos, menos de aproximadamente 15 minutos, menos de aproximadamente 10 minutos, o menos de 5 minutos. Al menos una porción de las partículas cristalizadas resultantes que salen de la zona de cristalización 36 pueden dirigirse posteriormente a la zona de recocido 38, tal como se muestra en la FIG. 2.

La zona de recocido 38 puede definirse al menos parcialmente por o comprendida en cualquier sistema capaz de aumentar la temperatura de inicio del fundido de las partículas cristalizadas sin provocar que las partículas experimenten una polimerización significativa adicional. En una realización de la presente invención, las partículas sometidas a recocción que salen de la zona de recocido 38 pueden tener una temperatura de inicio del fundido y/o un pico de la temperatura de fusión que es al menos de aproximadamente 5 °C, al menos aproximadamente 10 °C, al menos aproximadamente 12 °C, o al menos 15 °C mayor que la temperatura de inicio del fundido y/o de la temperatura de fusión del pico, respectivamente, de las partículas cristalizadas que se introducen en la zona de recocido 38. En general, la V. It. de las partículas sometidas a recocción cambia en menos de aproximadamente un 5 por ciento, menos de aproximadamente un 3 por ciento, menos de aproximadamente un 2 por ciento, o menos de un 1 por ciento en comparación con la V.It. de las partículas cristalizadas que se introducen en la zona de recocido 38.

Tal como se ha señalado anteriormente, la zona de cristalización 36 puede definirse por o estar comprendida en cualquier tipo de cristizador capaz de proporcionar un nivel deseado de cristalinidad a las partículas que pasan a su través, y la zona de recocido 38 puede definirse al menos parcialmente por estar comprendida en cualquier sistema capaz de aumentar la temperatura de inicio del fundido de las partículas cristalizadas sin dar lugar a que las partículas experimenten una polimerización significativa adicional. Un experto en la materia reconocerá que se puede producir algún incremento en la temperatura de inicio del fundido en la zona de cristalización y que se puede producir alguna cristalización en la zona de recocido. Por tanto, la zona de cristalización puede distinguirse de la zona de recocido en que más de la mitad del porcentaje global de cristalinidad de las partículas de polímero que abandonan la zona de recocido se obtiene en la zona de cristalización. Un experto en la materia reconocerá que un único elemento del equipo puede formar parte de la zona de cristalización y de la zona de recocido. Por ejemplo, en una realización, las partículas con un bajo nivel de cristalinidad se introducen en un reactor que forma un lecho de partículas en el que una porción del lecho de partículas está en la zona de cristalización y el resto del lecho de partículas está en la zona de recocido. Estas partículas se pueden introducir en la zona de cristalización directamente desde de la zona de secado sin ninguna agitación mecánica en la zona de cristalización.

La temperatura promedio de la masa de las partículas sometidas a recocción retiradas de la zona de recocido 38 puede ser tanto mayor como menor que la temperatura promedio de la masa de las partículas cristalizadas introducidas en la anterior. La pequeña cantidad de calor de la cristalización compite con el ligero enfriamiento ocasionado por el gas de arrastre opcional y la pérdida normal de calor al medio ambiente. En una realización, la temperatura promedio de la masa de las partículas sometidas a recocción retiradas de la zona de recocido 38 puede ser menor que la temperatura promedio de la masa de las partículas introducidas en la anterior en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 °C a aproximadamente 10 °C, aproximadamente 1 °C a aproximadamente 5 °C, o 2 °C a 4 °C. En otra realización, la temperatura promedio de la masa de las partículas sometidas a recocción procedentes de la zona de recocido 38 puede ser mayor que la temperatura promedio de la masa de las partículas introducidas en la anterior en una cantidad en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 °C a aproximadamente 10 °C, aproximadamente 1 °C a aproximadamente 5 °C, o 2 °C a 4 °C. En general, el tiempo de residencia promedio de las partículas en la zona de recocido 38 puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 1 hora a aproximadamente 100 horas, aproximadamente 5 horas a aproximadamente 35 horas, aproximadamente 8 horas a aproximadamente 25 horas, o 10 horas a 22 horas. El tiempo de residencia de las partículas en la zona de recocido 38 puede ser también de 1 hora a 24 horas, 1 hora a 20 horas, 1 hora a 16 horas, 1 hora a 12 horas, 1 hora a 8 horas, 1 hora a 6 horas, 1 hora a 4 horas, o 1 hora a 2 horas; 2 horas a 24 horas, 2 horas a 20 horas, 2 horas a 16

horas, 2 horas a 8 horas, 2 horas a 6 horas, o 2 horas a 4 horas; 4 horas a 24 horas, 4 horas a 20 horas, 4 horas a 16 horas, 4 horas a 12 horas, 4 horas a 8 horas, o 4 horas a 6 horas; 6 horas a 24 horas, 6 horas a 20 horas, 6 horas a 16 horas, 6 horas a 12 horas, o 6 horas a 8 horas; u 8 horas a 24 horas, 8 horas a 20 horas, 8 horas a 16 horas, u 8 horas a 12 horas. La zona de recocido 38 puede normalmente hacerse funcionar a una presión de menos de aproximadamente 20 psig (137,8 KPa), o en el intervalo de entre aproximadamente 0 psig (0 KPa) a aproximadamente 10 psig (68,9 KPa), o aproximadamente 0 psig (0 KPa) a aproximadamente 5 psig (34,5 KPa).

En una realización de la presente invención, la zona de recocido 38 puede comprender adicionalmente una zona de arrastre (no se ilustra), en la que al menos una porción de las partículas en la zona de recocido 38 puede ponerse en contacto con un gas de arrastre para eliminar de esta forma al menos una porción de los componentes residuales volátiles asociados con las partículas. Los ejemplos de componentes volátiles retirados en la zona de arrastre incluyen, por ejemplo, acetaldehído (AA) y otros subproductos de reacción indeseables. En general, las partículas sometidas a recocción que salen de la zona de recocido 38 pueden comprender menos de aproximadamente 20 ppmp, menos de 15 ppmp, menos de 10 ppmp, o menos de 5 ppmp de AA residual y otros componentes volátiles, tal como se ha medido mediante la Norma ASTM F2013-00, titulada "Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector".

Por lo general, el gas de arrastre puede poner en contacto las partículas en corriente paralela o en contracorriente de una manera discontinua o continua. Se puede utilizar cualquier tipo o cantidad de gas de arrastre para eliminar la cantidad deseada de componentes volátiles de las partículas del polímero. Normalmente, el gas de arrastre puede ser un gas que contiene nitrógeno que se seca opcionalmente antes de la introducción en la zona de arrastre. En una realización, el gas de arrastre puede comprender más de aproximadamente 75 por ciento en moles, más de aproximadamente 80 por ciento en moles, más de aproximadamente 86 por ciento en moles, más de aproximadamente 90 por ciento en moles, o más de 95 por ciento en moles de nitrógeno, siendo el resto, en su caso, componentes típicos de dicho aire, tales como oxígeno, argón, y/o dióxido de carbono. La temperatura del gas de arrastre que se introduce en la zona de recocido 38 no está particularmente limitada. La temperatura del gas de arrastre que se introduce en la zona de recocido 38 puede por lo general ser menor de aproximadamente 45 °C, o puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 0 °C a aproximadamente 40 °C o en el intervalo de 5 °C a 30 °C. De acuerdo con una realización, la relación entre el caudal volumétrico del gas de arrastre y la masa de briquetas en la zona de arrastre de la zona de recocido 38 puede estar en el intervalo de entre aproximadamente  $6,2 \times 10^{-4}$ : 0,062 a aproximadamente 0,062 : 0,062, aproximadamente  $3,1 \times 10^{-3}$ : 0,062, a aproximadamente 0,031 : 0,062, o  $6,2 \times 10^{-3}$  : 0,062 a 0,018 : 0,062 m<sup>3</sup> estándar de gas por Kg (0,01:1 a aproximadamente 1,0:1, aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,5:1, o 0,1:1 a 0,3:1 pies cúbicos estándar (SCF) de gas por libra) de partículas de polímero.

De acuerdo con una realización, la puesta en contacto de las partículas en la zona de recocido 38 con un gas de arrastre puede ser suficiente para eliminar una porción principal del acetaldehído residual /AA sin añadir uno o más secuestrantes del AA al polímero fundido y/o las partículas fundidas. En una realización, la zona de arrastre de la zona de recocido 38 puede tener una eficacia de eliminación del AA de al menos aproximadamente un 75 por ciento, al menos aproximadamente un 80 por ciento, al menos aproximadamente un 90 por ciento, o al menos un 95 por ciento, en el que la eficacia de eliminación del AA puede definirse de acuerdo con la siguiente fórmula: (masa total del AA asociada con las partículas que se introducen en la zona de arrastre – masa total del AA asociada con las partículas que salen de la zona de arrastre) / (masa total del AA asociada con las partículas que se introducen en la zona de arrastre), expresada como porcentaje.

En una realización de la presente invención, las partículas arrastradas, sometidas al menos parcialmente a recocido que salen de la zona de arrastre de la zona de recocido 38 pueden comprender menos de aproximadamente 250 ppmp, menos de aproximadamente 150 ppmp, menos de aproximadamente 100 ppmp, menos de aproximadamente 75 ppmp, menos de aproximadamente 50 ppmp, menos de aproximadamente 25 ppmp, menos de aproximadamente 20 ppmp, menos de aproximadamente 15 ppmp, menos de 10 ppmp, menos de aproximadamente 5 ppmp, o estar sustancialmente exentas de uno o más secuestrantes de AA. Los ejemplos de secuestrantes de acetaldehído pueden incluir, pero no se limitan a, 2-aminobenzamida, cualquier poliamida amino-terminada conocida que tenga un peso molecular de menos de 25.000 g/mol, o menos de 20.000 g/mol, o menos de 12.000 g/mol. En una realización, las poliamidas amino-terminadas pueden ser productos de reacción del ácido adípico con m-xilileno diamina, formando por tanto grupos terminales, que forman iminas químicamente unidas con AA y que eliminan este de las partículas de polímero.

Tal como se ha descrito anteriormente, en una realización, al menos una porción de las partículas enfriadas rápidamente que salen de la zona de enfriamiento rápido 32 comprenden una envoltura de polímero cristalino que rodea al menos parcialmente un núcleo de polímero fundido amorfo. A medida que las partículas se secan en la zona 34, cristalizan en la zona 36, y se someten a recocido en la zona 38, al menos una porción del núcleo amorfo puede experimentar cristalización esferulítica, proporcionando por tanto partículas sometidas a recocido que pueden

presentar una envoltura al menos parcialmente formada mediante cristalización inducida por la deformación y un núcleo caracterizado al menos parcialmente por una cristalización esferulítica.

En una realización de la presente invención, la zona de producción de partículas 22 anteriormente descrita puede tener requisitos de energía sustancialmente menores que los procedimientos de particulación en estado sólido convencionales. Por ejemplo, en una realización, la cantidad total de energía térmica requerida para hacer funcionar una o más de las zonas 30, 32, 34, 36, y/o 38 puede ser menor de aproximadamente 232,9 KJ/Kg (100 BTU por libra) de polímero, menor de aproximadamente 174,7 KJ/Kg (75 BTU/lb), menor de aproximadamente 116,4 KJ/Kg (50 BTU/lb), menor de 68,2 KJ/Kg (25 BTU/lb), menor de 23,3 KJ/Kg (10 BTU/lb), o menor de 11,6 KJ/Kg (5 BTU/lb).

Tal como se muestra en la FIG. 2, al menos una porción de las partículas sometidas a recocido puede retirarse de la zona de recocido 38 y puede dirigirse a una zona de enfriamiento opcional 40. La zona de enfriamiento 40 puede definirse al menos parcialmente como comprendida en o incluida en cualquier procedimiento capaz de reducir la temperatura promedio de la masa de las partículas sometidas a recocido. En una realización, la temperatura promedio de la masa de las partículas sometidas a recocido que se introducen en la zona de enfriamiento 40 puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 170 °C a aproximadamente 205 °C, aproximadamente 175 °C a aproximadamente 200 °C, o aproximadamente 180 °C a aproximadamente 195 °C. La zona de enfriamiento 40 puede emplear uno o más dispositivos de enfriamiento operables para enfriar las partículas sometidas a recocido en al menos aproximadamente 40 °C, al menos aproximadamente 50 °C, al menos aproximadamente 75 °C, o al menos 100 °C. Los ejemplos de dispositivos de enfriamiento pueden incluir, pero no limitarse a, soplantes de aire, paletas giratorias horizontales o verticales, intercambiadores de calor de tubo vertical, intercambiadores de calor de placas, o cualquier otro dispositivo conocido en la técnica. Normalmente, las partículas tienen un tiempo de residencia promedio en la zona de enfriamiento 40 de menos de aproximadamente 90 minutos, menos de aproximadamente 75 minutos, o menos de aproximadamente 60 minutos. La temperatura promedio de la masa de las partículas enfriadas que salen de la zona de enfriamiento 40 puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 40 °C a aproximadamente 100 °C, aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C, o 60 °C a 75 °C.

En una realización, las partículas de polímero de poliéster enfriadas que salen de la zona de enfriamiento 40 comprenden partículas de polímero esferoidales. Las partículas esferoidales pueden ser de forma esférica, casi esférica, ovoide, elíptica, o globular, los esferoides pueden tener o no colas. En general, las partículas esferoidales son sustancialmente, pero de manera imperfecta, esféricas, y se pueden distinguir con claridad de losetas, cilindros, pastillas, conos, varillas, u otros, partículas con formas irregulares que tienen una o más esquinas. Las partículas esferoidales tienen algunas características distintivas. Por ejemplo, los esferoides definen generalmente un eje longitudinal, Y, y un eje lateral, X, y la relación de Y:X puede normalmente ser menor de aproximadamente 2 o menor de aproximadamente 1,5.

En general, los esferoides se pueden caracterizar de acuerdo con la siguiente prueba: cuando se colocan 10,0 g de briquetas cerca del borde de una placa de acero lisa horizontal, en una agrupación de una briqueta de espesor, y la placa se eleva ligera y gradualmente por dicho borde hasta inclinar la placa, las partículas esferoidales rodarán desde la placa de tal manera que no más de 0,5 g de briquetas permanecen sobre la placa cuando la placa dibuja en primer lugar un ángulo de 13 grados con respecto a la horizontal. En una realización, los esferoides tienen un modo de pico en una distribución redondeada menor de 1,4, menor de 1,3, o menor de 1,2. La redondez de un esferoide se define como el perímetro<sup>2</sup> / (4 $\pi$  x área). "Perímetro" y "área" se definen en el contexto de una vista en sección transversal de un esferoide.

En una realización, al menos una porción de las partículas enfriadas que salen de la zona de enfriamiento 40 pueden tener un peso promedio en número en el intervalo de entre aproximadamente 0,60 a aproximadamente 2,5 gramos por 50 partículas (g/50), aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0 g/50, o 1,4 a 1,8 g/50. El tamaño de partículas promedio puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 8 mm, aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6 mm, o 2 a 5 mm. Cuando las partículas enfriadas comprenden partículas esferoidales, el tamaño de partículas promedio puede definirse como la longitud promedio del eje longitudinal, Y.

En una realización de la presente invención, la V.lt. de las partículas de poliéster que salen de la zona de enfriamiento 40 puede ser al menos de 0,72 dUg, al menos 0,75 dUg, al menos 0,78 dUg, o al menos 0,81 dUg, y hasta aproximadamente 1,2 dUg, o 1,1 dUg. Además, las partículas de polímero de poliéster pueden comprender los mismos componentes de ácido carboxílico e hidroxilo que el polímero fundido introducido en la zona de producción de partículas 22 tal como se ha descrito anteriormente.

Volviendo a referirse a la FIG. 1, al menos una porción de las partículas de polímero que salen de la zona de producción de partículas 22 puede dirigirse a la zona de producción del artículo 24 mediante cualquier mecanismo de transporte conocido en la materia. En una realización, las partículas de polímero se pueden envasar en un recipiente, tal como, por ejemplo, un silo de almacenamiento, tolva secadora, o un contenedor de transporte. Las

partículas envasadas en un silo de almacenamiento pueden mantenerse durante un periodo de tiempo mientras esperan el envío de un lugar a otro. Las partículas de polímero envasadas en una tolva secadora pueden alimentarse sustancialmente a un extrusor, en el que las partículas pueden fundirse y el polímero fundido correspondiente puede dirigirse a una zona de producción del artículo 24 para un procesamiento adicional. Los

5 ejemplos de contenedores de transporte pueden incluir, por ejemplo, una caja Gaylord, un cajón, un vagón, un tráiler que se puede unir a un camión, un tambor, o la bodega de un barco, y las partículas envasadas en el anterior pueden transportarse en una o más zonas de producción del artículo que se sitúan en el mismo lugar general, o, de forma alternativa, en lugares sustancialmente diferentes de la zona de producción de partículas 22.

10 La zona de producción del artículo 24 se puede definir al menos parcialmente por o estar comprendida en cualquier procedimiento capaz de producir uno o más tipos de artículos que contienen el polímero procedente al menos de una porción de partículas de polímero producidas en la zona de producción 22. Los ejemplos de artículos producidos pueden incluir, pero no se limitan a, botellas de bebidas, recipientes de alimentos, películas, fibras, y otros

15 productos. Cuando se usan partículas de polímero en la producción de botellas, las partículas de polímero que se introducen en la zona de producción del artículo 24 pueden generalmente fundirse y posteriormente moldearse en preformas huecas o "tubos huecos" mediante un procedimiento de moldeo por inyección. A continuación, las preformas se pueden moldear por soplado en botellas de bebida y otros recipientes similares que tengan un tamaño y forma deseados. De forma alternativa, o adicionalmente, se pueden producir uno o más de diferentes artículos (por

20 ejemplo, recipientes de alimento, recipientes de productos de consumo, películas, y fibras) en la zona de producción del artículo 24 de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la materia.

Volviendo ahora a la FIG. 3, se presenta una configuración de equipo específica adecuada para llevar a cabo las etapas de la zona de producción de partículas 22 descrita anteriormente con respecto a la FIG. 2. El sistema 122 de

25 producción de partículas ilustrado en la FIG. 3 comprende generalmente una cortadora 130, un reactor de enfriamiento rápido 132, una secadora centrífuga de partículas 134, un cristizador de calor latente con atmósfera de gas 136, un equipo de recocido 138, y un enfriador de partículas 140. Además, el sistema 122 de producción de partículas representado gráficamente en la FIG. 3 incluye un sistema de recirculación de líquido de enfriamiento rápido 150, y un sistema de control de la temperatura de las partículas 160, ambos cuales se describirán con detalle pronto.

30 Volviendo ahora al funcionamiento de la configuración del procedimiento representado gráficamente en la FIG. 3, el polímero fundido que sale de la zona de producción en fundido (no se muestra) se puede dirigir a una entrada de la cortadora 130, en la que el polímero fundido puede desplazarse a través de una pluralidad de cámaras 170 antes de extrudirse a través de una serie de aperturas 172. A medida que el fundido atraviesa las aperturas 172, la cadena del polímero puede cortarse inmediatamente mediante la puesta en contacto con una cuchilla 174 giratoria. Las

35 partículas del polímero iniciales resultantes se pueden transferir a continuación de forma instantánea a un reactor de enfriamiento rápido 132, en el que las partículas se pueden sumergir en un líquido de enfriamiento rápido (por ejemplo, agua). Tal como se muestra en la FIG. 3, la suspensión resultante, que puede tener un contenido de sólidos en el intervalo de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 50 por ciento en peso, aproximadamente 3 a

40 aproximadamente 45 por ciento en peso, o aproximadamente 4 a aproximadamente 40 por ciento en peso, puede salir a través de una salida superior del reactor de enfriamiento rápido 132 y pueden penetrar posteriormente en un conducto de la suspensión 176.

En una realización, el tiempo de residencia de la suspensión en el conducto de la suspensión 176 puede minimizarse con el fin de maximizar la temperatura promedio de la masa de las partículas que viajan a su través. En

45 una realización, el tiempo de residencia promedio de la partícula en el conducto de la suspensión puede ser menor de aproximadamente 10 segundos, menor de aproximadamente 5 segundos, menor de aproximadamente 4 segundos, menor de aproximadamente 3 segundos, menor de aproximadamente 2 segundos, o menor de 1 segundo. Una manera de minimizar el tiempo de residencia es minimizar el camino de flujo global del conducto de la suspensión 176. Por "camino de flujo" se entiende la distancia completa del flujo por la que se desplaza la

50 suspensión, que incluye las distancias de las tuberías horizontales y verticales. En una realización, la longitud del camino de flujo global del conducto de la suspensión 176 puede ser menor de aproximadamente 15 m (50 pies), menor de aproximadamente 12 m (40 pies), menor de aproximadamente 9 m (30 pies), menor de aproximadamente 8 m (25 pies), menor de aproximadamente 6 m (20 pies), menor de aproximadamente 3 m (10 pies), o menor de 1,5 m (5 pies). Otra manera de minimizar el tiempo de residencia es maximizar la velocidad del flujo de la suspensión que lo atraviesa. En una realización, la suspensión puede tener una velocidad del flujo mayor de aproximadamente 3

55 m por segundo (m/s) (10 pies por segundo (ft/s), mayor de aproximadamente 6 m/s (20 ft/s), mayor de aproximadamente 8 m/s (25 ft/s), mayor de aproximadamente 9 m/s (30 ft/s), mayor de aproximadamente 11 m/s (35 ft/s), mayor de aproximadamente 12 m/s (40 ft/s), o mayor de 14 m/s (45 ft/s). Esto está en contraste directo con las velocidades de transporte de las suspensiones convencionales, que son por lo general menores de

60 aproximadamente 2 m/s (8 pies por segundo).

Tal como se ilustra en la FIG. 3, la suspensión de partículas en la conducción de la suspensión 176 se puede introducir a continuación en una secadora centrífuga, que se ilustra con mayor detalle en las FIGS. 4 y 5. Volviendo

ahora a la FIG. 4, la secadora centrífuga 134 está ilustrada de tal manera que comprende una entrada de la suspensión 210, una envoltura 212, un tamiz 214, un rotor vertical 215 que comprende un eje de rotor 216 y una pluralidad de paletas 220, una fuente de energía de rotación 218, una salida de líquido separado 222, y una salida de partículas secas 224. Además, el conducto de la suspensión 176 se ilustra de tal manera que comprende una bomba para la suspensión 204, un filtro de partículas 206, y un dispositivo de eliminación de líquidos 208.

Tal como se muestra en la FIG. 4, la suspensión de partículas del conducto 176 puede pasarse a través de un filtro de partículas opcional 206 antes de introducirse en la secadora centrífuga 134. El filtro de partículas 206 puede definir una entrada de la suspensión 205, que se puede situar generalmente con una elevación vertical generalmente inferior a la de la salida de la suspensión 207. En una realización, la suspensión que entra por la entrada de la suspensión 205 puede bombearse o bien presurizarse en dirección ascendente a través del filtro de partículas 206. En una realización, el filtro de partículas 206 puede separar al menos aproximadamente un 60 por ciento, al menos aproximadamente un 75 por ciento, al menos aproximadamente un 80 por ciento, o al menos un 90 por ciento de la cantidad total de trozos de partículas procedentes de la corriente de la suspensión en el conducto 176. La suspensión de partículas resultante que sale por la salida de la suspensión 207 puede a continuación pasarse a través de un dispositivo opcional de eliminación de líquido 208, tal como se muestra en la FIG. 4. En otra realización (no se muestra) el filtro de partículas opcional 206 puede localizarse en la salida de la secadora 134. La alimentación de partículas secas puede generalmente situarse con una elevación vertical superior a la de la salida de partículas.

El dispositivo de eliminación de líquidos 208 opcional puede ser cualquier dispositivo capaz de separar una porción principal del líquido en el que las partículas están sumergidas. En una realización, el dispositivo de eliminación de líquidos 208 puede ser operable para separar al menos aproximadamente un 50 por ciento, al menos aproximadamente un 65 por ciento, al menos aproximadamente un 75 por ciento, al menos aproximadamente un 85 por ciento, o al menos aproximadamente un 90 por ciento del líquido procedente de la suspensión creando de este modo una suspensión concentrada y una corriente de líquido separada. Normalmente, la suspensión concentrada puede tener un contenido en sólidos en el intervalo de entre aproximadamente 25 a aproximadamente 99 por ciento en peso, aproximadamente 40 a aproximadamente 97 por ciento en peso, o 75 a 95 por ciento en peso. Los dispositivos de eliminación de líquidos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, un tamiz orientado angularmente u otros filtros de malla pequeña. Aunque representados gráficamente como dos unidades separadas, en una realización (no se muestra), el dispositivo de eliminación de líquidos 208 y el filtro de partículas 206 pueden ser una única unidad corriente arriba de dicha secadora 134.

Tal como se muestra en la FIG. 4, la suspensión concentrada que sale por la salida de la suspensión 209 del dispositivo de eliminación de líquidos 208 puede introducirse posteriormente en la secadora centrífuga 134. Una realización de un sistema específico de introducción de la suspensión asociado con la secadora centrífuga 134 se discutirá adicionalmente en detalle un poco más adelante con respecto a la FIG. 5. Volviendo en primer lugar a la configuración de la secadora centrífuga 134 ilustrada en la FIG. 4, la secadora centrífuga 134 puede comprender un tamiz generalmente cilíndrico 214 situado en el interior de la envoltura 212. El rotor vertical 215 se puede situar en el interior del tamiz 214 y puede girar alrededor del eje de rotación 219 mediante un motor u otra fuente de energía de rotación 218. En una realización, las paletas 220 separadas vertical y perimetralmente, que se extienden hacia el exterior desde el eje 216 del rotor, pueden extenderse desde una posición vertical exactamente por encima de la entrada de la suspensión 210 hasta una posición vertical exactamente por debajo de la salida de partículas secas 224 a lo largo del eje 216 del rotor.

Tal como se ilustra en la FIG. 4, la secadora centrífuga 134 puede definir una dimensión horizontal máxima (D) y una dimensión vertical máxima (H). En una realización, la relación H:D puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 20:1, aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 15:1, o aproximadamente 2:1 a aproximadamente 10:1. Generalmente, D y H pueden ser cualquier longitud adecuada para una instalación o aplicación particular. En una realización, H puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 0,15 a aproximadamente 30,5 m (0,5 a aproximadamente 100 pies), aproximadamente 0,6 a aproximadamente 22,9 m (2 a aproximadamente 75 pies), o aproximadamente 0,9 a aproximadamente 15 m (3 a aproximadamente 50 pies). De forma similar, en otra realización, D puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 0,08 a aproximadamente 24,4 m (0,25 a aproximadamente 80 pies), aproximadamente 0,15 a aproximadamente 15,2 m (0,5 a aproximadamente 50 pies), o aproximadamente 0,9 a aproximadamente 10,7 m (2 a aproximadamente 35 pies). Tal como se ilustra en la FIG. 4, la entrada de la suspensión 210 puede situarse generalmente en una elevación vertical menor que la de la salida de partículas secas 224, de tal manera que la mezcla de partículas/líquido pasa por generalmente en dirección ascendente a través de la secadora centrífuga 134.

En referencia ahora a la FIG. 5, se presenta una vista en sección de la secadora centrífuga 134 tomada a lo largo de la línea 5-5 en la FIG. 4. Tal como se muestra en la realización representada gráficamente en la FIG. 5, la entrada de la suspensión 210 puede estar localizada en una posición desplazada del eje de rotación 219 por una distancia de desplazamiento (d). Normalmente, la relación de la distancia de desplazamiento d a la dimensión horizontal máxima



D de la secadora centrífuga 134 puede ser menor de aproximadamente 0,45:1, menor de aproximadamente 0,40:1, menor de aproximadamente 0,35:1, menor de aproximadamente 0,30:1, menor de aproximadamente 0,25:1, menor de aproximadamente 0,20:1, o menor de 0,15:1. Esto está en contraste directo con las secadoras centrífugas convencionales de briquetas, cuya posición está normalmente en la entrada de la suspensión directamente en la línea del eje de rotación 219 del rotor vertical 215 (es decir,  $d = 0$ ).

Se describirá ahora con más detalle el funcionamiento de la secadora centrífuga 134, comenzando por la introducción de la suspensión en la entrada de la suspensión 210. En una realización, la suspensión descargada a través de la entrada de la suspensión 210 se puede introducir en una dirección de descarga que está generalmente en la misma dirección de rotación del rotor vertical 215. En otra realización, la suspensión descargada a través de la entrada de la suspensión 210 se puede descargar en la secadora centrífuga 134 generalmente de forma tangencial en el interior del tamiz 214, tal como se muestra en la FIG. 5. Normalmente, la suspensión puede descargarse en la secadora centrífuga 134 a una velocidad de descarga de la suspensión, que puede ser menor de aproximadamente el 75 por ciento, menor de aproximadamente el 70 por ciento, menor de aproximadamente el 65 por ciento, o menor del 55 por ciento de la velocidad punta de las paletas 220 (es decir, la velocidad de la punta). En general, la velocidad de rotación del rotor vertical 215 puede ser por lo general de al menos aproximadamente 850 revoluciones por minuto (rpm), al menos aproximadamente 900 rpm, al menos aproximadamente 1.000 rpm, o al menos 1.500 rpm.

Volviendo a la FIG. 4, a medida que la suspensión de partículas se desplaza generalmente en dirección ascendente a través de la secadora 134, la fuerza centrífuga asociada a las paletas 220 en rotación obliga a la mezcla de líquido/partículas a desplazarse hacia el exterior en dirección al tamiz 214, lo que permite al líquido pasar mientras que a la vez las partículas quedan retenidas sobre su superficie interior. Las partículas secas rotan en una ruta ascendente en dirección ascendente por el interior del tamiz 214, a la vez que el líquido separado cae hacia el interior de la región situada entre la envoltura 212 y el tamiz 214. El líquido se recoge en el volumen inferior de la secadora y se puede eliminar mediante la salida del líquido 222, a la vez que las partículas secas se pueden retirar en la región superior de la secadora 134 mediante la salida de las partículas secas 224.

Volviendo a la FIG. 3, al menos una porción de las partículas secas se puede transportar posteriormente a un cristizador 136 de calor latente con atmósfera de gas. En una realización, el cristizador 136 puede comprender un cristizador agitador cubierto que define una entrada 226 de partículas secas y una salida 228 de partículas cristalizadas. Normalmente, los cristizadores agitadores cubiertos pueden orientarse horizontalmente y pueden comprender una superficie que se puede mover de forma vibratoria para transportar al menos una porción de las partículas secas procedentes desde la entrada 226 hasta la salida 228. A medida que las partículas pasan a través del cristizador 136, al menos una porción de las partículas secas puede experimentar cristalización tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la FIG. 2. Tal como se ilustra en la FIG. 3, las partículas cristalizadas que salen por la salida 228 de partículas cristalizadas se pueden introducir a continuación en un sistema de recocido 138, que emplea adicionalmente un gas de arrastre que contiene nitrógeno para eliminar al menos una porción del AA residual y otros contaminantes volátiles procedentes de las partículas del anterior.

El sistema de recocido 138 puede ser cualquier reactor adecuado para contener una pluralidad de partículas y, opcionalmente, permitir que una corriente de gas pase a su través. En una realización, el sistema de recocido 138 comprende una entrada 230 de partículas cristalizadas, una salida 232 de partículas sometidas a recocido, una entrada 234 de gas de arrastre, y una salida 236 de gas de arrastre. En una realización, la entrada 234 del gas de arrastre y la salida 232 de partículas sometidas a recocido pueden localizarse en una elevación vertical inferior respecto a la de la entrada 230 de las partículas cristalizadas y la salida 236 del gas de arrastre. Normalmente, la entrada 234 del gas de arrastre puede localizarse en una elevación vertical que corresponde a aproximadamente 0,5 o aproximadamente 0,25 la altura del lecho de partículas en el interior del sistema de recocido 138. Tal como se ilustra en la FIG. 3, las partículas cristalizadas introducidas cerca de la porción superior del sistema de recocido 138 mediante la entrada de partículas cristalizadas se mueve por gravedad hacia la parte inferior del sistema de recocido 138, mientras que el gas de arrastre se pone en contacto con las partículas que caen de una manera contracorriente. A medida que las partículas se acumulan para formar de esta forma un lecho de partículas, el lecho desciende lentamente hacia la salida 232 de partículas sometidas a recocido. Generalmente, la altura del lecho no está limitada, pero puede ser al menos de aproximadamente el 50 por ciento, al menos aproximadamente el 65 por ciento, o al menos el 75 por ciento de la distancia vertical máxima (L) del sistema de recocido 138. En una realización, el sistema de recocido 138 puede tener una relación de aspecto (L:D) de al menos aproximadamente 2, al menos aproximadamente 4, o al menos aproximadamente 6.

Tal como se muestra en la FIG. 3, las partículas sometidas a recocido retiradas de la salida 232 de partículas sometidas a recocido de un sistema de recocido 138 pueden posteriormente dirigirse al enfriador 140, en el que al menos una porción de las partículas se puede enfriar, tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la FIG. 2. Posteriormente, las partículas enfriadas se pueden dirigir a la zona de producción del artículo 24 tal como se muestra en la FIG. 1, o almacenarse o transportarse de otra forma para el procesamiento y la producción posteriores.

Volviendo a referirse a la corriente separada de líquido que sale por la salida 222 de líquido de la secadora centrífuga 134 ilustrada en la FIG 3, al menos una porción de la corriente separada de líquido puede dirigirse al sistema 150 de recirculación de líquido de enfriamiento rápido, que se ilustra de tal manera que comprende por lo general un depósito 152 de líquido de enfriamiento rápido, una bomba de recirculación 154, y un enfriador de enfriamiento rápido 156. En general, el líquido separado que sale de la secadora centrífuga 134 se recoge en el depósito 152 de líquido de enfriamiento rápido. Una corriente de líquido en recirculación retirada de la salida inferior del depósito 152 de líquido se puede dirigir a un puerto de succión de la bomba de recirculación 154 antes de descargarse y dirigirse a través del enfriador de enfriamiento rápido 156. Normalmente, el líquido separado descargado de la bomba de recirculación 154 puede tener una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C, aproximadamente 85 °C a aproximadamente 105 °C, o aproximadamente 90 °C a 100 °C, y el enfriador de enfriamiento rápido puede ser operable para reducir la temperatura del líquido en el menos aproximadamente 35 °C, al menos aproximadamente 40 °C, al menos aproximadamente 45 °C, o al menos 50 °C. El líquido de enfriamiento rápido que sale del enfriador de enfriamiento rápido 156 puede dirigirse a continuación al reactor de enfriamiento rápido 132 y puede continuar a través del ciclo tal como se ha descrito anteriormente.

En una realización de la presente invención, el sistema 122 de producción de partículas puede comprender adicionalmente un sistema de control de la temperatura 160 de las partículas, que puede por lo general integrarse con el sistema de recirculación 150 del líquido de enfriamiento rápido para controlar la temperatura promedio de la masa de las partículas durante la producción. La temperatura promedio de la masa de las partículas se mantiene por encima de al menos aproximadamente 165 °C, al menos aproximadamente 170 °C, al menos aproximadamente 175 °C, o al menos aproximadamente 180 °C durante todos los puntos del procedimiento de producción de partículas desde la introducción del polímero fundido en la cortadora 130 a la retirada de las partículas sometidas a recocido del sistema de recocido 138.

En una realización ilustrada en la FIG. 3, el sistema de control de la temperatura de las partículas 160 comprende por lo general un indicador de la temperatura 162 corriente abajo, un centro de decisión 164, y una pluralidad de válvulas de control del flujo 168a-c. En general, el indicador de la temperatura 162 corriente abajo mide la temperatura asociada con las partículas secas y/o cristalizadas que salen de la secadora 134 y/o el cristizador 136. En una realización, la temperatura corriente abajo medida puede ser la temperatura promedio de la masa de partículas. En otra realización, la temperatura medida corriente abajo puede ser una temperatura relacionada corriente abajo, tal como, por ejemplo, la temperatura de la atmósfera que rodea las partículas, o cualquier otra temperatura corriente abajo.

Una vez que se ha medido la temperatura corriente abajo, el indicador de temperatura 162 transmite una señal al centro de decisión 164, tal como se ilustra mediante la línea punteada en la FIG. 3. En una realización, el centro de decisión 164 puede comparar la temperatura medida con una temperatura diana para determinar una diferencia. En una realización, la temperatura diana puede ser cualquier temperatura que corresponde a una temperatura promedio de la masa de partículas en el intervalo de entre aproximadamente 155 °C a aproximadamente 215 °C, aproximadamente 170 °C a aproximadamente 210 °C, o 180 °C a 195 °C. Por "correspondiente a", se entiende que la temperatura medida está relacionada con, pero no se requiere que sea realmente, la temperatura promedio de la masa de partículas. En una realización, la temperatura medida puede ser, por ejemplo, la temperatura del medio fluido que rodea las partículas, que se puede relacionar con una determinada temperatura promedio de la masa de partículas mediante los datos experimentales o algún otro tipo de correlaciones.

Una vez que el centro de decisión 164 ha determinado una diferencia entre la temperatura medida y la temperatura diana, el centro de decisión 164 puede ajustar el tiempo durante el cual las partículas que salen de la cortadora 130 se sumergen en el líquido de enfriamiento rápido. En general, si la diferencia determinada es positiva (es decir, la temperatura real es mayor que la temperatura diana), el centro de decisión 164 puede aumentar el tiempo de contacto entre el líquido de enfriamiento rápido y las partículas. Si la diferencia determinada es negativa (es decir, la temperatura real es menor que la temperatura diana), el centro de decisión 164 puede reducir el tiempo de contacto entre el líquido de enfriamiento rápido y las partículas. En una realización, al menos una porción de la comparación y/o del ajuste que se lleva a cabo en el centro de decisión 164 puede ser manual (es decir, controlada directamente mediante la intervención humana). En otra realización, al menos una porción de la comparación y/o el ajuste que se llevan a cabo en el centro de decisión 164 puede ser automática (es decir, controlada por un sistema de control automatizado).

Existen algunos procedimientos para ajustar el tiempo de contacto entre el líquido de enfriamiento rápido y las partículas sumergidas y se discutirán unos pocos ejemplos con respecto a la FIG. 3. En una realización, el tiempo de contacto para enfriado rápido puede ajustarse cambiando la velocidad de la bomba de recirculación 154. En otra realización, el tiempo de contacto para enfriado rápido puede ajustarse cambiando el caudal volumétrico del líquido de enfriamiento rápido introducido en el reactor de enfriamiento rápido 132 y/o el conducto de la suspensión 176. En

una realización, el caudal volumétrico del líquido de enfriamiento rápido que se pone en contacto con las partículas iniciales puede cambiarse variando la cantidad de líquido en recirculación enfriado rápidamente vuelto a desviar en el depósito de origen enfriado rápidamente 152 ajustando las válvulas de control del flujo 166a y 166b.

En otra realización alternativa o adicional, la diferencia entre la temperatura medida y la temperatura diana se puede minimizar ajustando la temperatura del líquido de enfriamiento rápido. En una realización, la temperatura del líquido de enfriamiento rápido se puede ajustar cambiando la cantidad del líquido de enfriamiento rápido no pasa por el enfriador de enfriamiento rápido 156 mediante el ajuste de la válvula de control del flujo 166c. Además, se pueden añadir intercambiadores de calor adicionales (por ejemplo, calentadores y/o enfriadores) al sistema de recirculación de enfriamiento rápido 150 con el fin de controlar adicionalmente la temperatura del líquido de enfriamiento rápido que se introduce en el reactor enfriado rápidamente 132.

Una vez que el centro de decisión 164 ha decidido que se realicen uno o más ajustes, el indicador 162 puede medir la temperatura corriente abajo de nuevo y se puede repetir el procedimiento descrito anteriormente. En una realización, las etapas de medir, comparar, y ajustar se pueden repetir hasta que la diferencia entre la temperatura diana y la temperatura medida es menor de aproximadamente un 10 por ciento, menor de aproximadamente un 7 por ciento, menor de aproximadamente un 5 por ciento, menor de aproximadamente un 3 por ciento, o menor de un 1 por ciento de la temperatura diana.

## Ejemplos

Todos los ejemplos son resinas de PET. C1 se fabricó con una composición de PET diana con 1,5 % en peso de DEG y 2,7 % en peso de IPA. El resto de los ejemplos se fabricaron con composiciones de PET diana con 1,5 % en peso de DEG y 2,5 % en peso de IPA. La viscosidad intrínseca diana de cada ejemplo fue de 0,84 dl/g. Los Ejemplos Comparativos se denotan por la letra "C" antes del número del ejemplo.

El ejemplo C1 se produjo en una línea de fabricación y es el único ejemplo sometido a procesamiento mediante policondensación en estado sólido. El resto de los ejemplos se produjeron utilizando un único procedimiento en fase fundida. En otras palabras, todos los ejemplos excepto C1 no se polimerizaron en estado sólido. El ejemplo C2 se produjo en una instalación piloto y el resto de los ejemplos se produjeron en una línea de fabricación.

Se llevó a cabo un estudio comparando la resina en estado sólido, C1, la resina solo de fase fundida producida en la instalación piloto, C2, y la resina solo en fase fundida producida en una línea de fabricación, Ejemplos C3-C4 y 5-6. Los ejemplos C3-C4 y 5-6 se sometieron a recocido durante la producción a una temperatura de salida de 172 °C durante aproximadamente 18 horas. Se midió la temperatura de recocido utilizando un termopar insertado en las briquetas que procedían del flujo de salida del sistema de recocido. Los ejemplos C4, 5, y 6 se sometieron a una etapa de recocido secundaria en la secadora. Los puntos de ajuste de la secadora y las temperaturas reales de las briquetas se proporcionan en la Tabla 1. Se midió la temperatura de las briquetas tomando una muestra de las briquetas procedentes de la secadora en un recipiente aislado e insertando un termopar en las briquetas. Los ejemplos con los diferentes antecedentes de procesamiento tenían diferentes temperaturas bajas de los picos de fusión.

Tabla 1 – Condiciones de recocido secundarias

Ejemplo	Tiempo	Temperatura del punto de ajuste del aceite	Temperatura de la briketa
C4	5,0 h	185 °C	160 °C
5	3,5 h	200 °C	174 °C
6	2,0 h	215 °C	194 °C
10	4,0 h	230 °C	215 °C

Los ejemplos C1-C4 y 5-6 se conformaron en preformas en un aparato Husky XL-300 PET equipado con un tornillo de 100 mm. Los ajustes normalizados para la producción de preformas incluirían normalmente un punto de ajuste de la temperatura del cuerpo cilíndrico de 555° F (290,5 °C), un punto de ajuste de la contrapresión de 800 psi (5514,6 KPa), y un punto de ajuste del tiempo del ciclo de moldeo por inyección de 32 segundos. Con el fin de acentuar el número de defectos de la burbuja, los experimentos se llevaron a cabo con un punto de ajuste de la temperatura del cuerpo cilíndrico de 540° F (282,7 °C) en cada zona, un punto de ajuste de la contrapresión de 300 psi (2068 KPa), y un punto de ajuste del tiempo del ciclo de moldeo por inyección de 30 segundos. Una vez que la máquina se había estabilizado en estos ajustes, se recogieron 4 disparos cada 15 minutos para un total de 20 disparos u 860 preformas para cada ejemplo. Las pruebas se repitieron con los mismos ajustes y el mismo número de preformas recogidas más tarde ese mismo día.

En el mismo día, a fines de acentuar el número de defectos sin fundir en las preformas, se llevaron a cabo un conjunto de experimentos con defectos por no fusión con puntos de ajuste de la temperatura del cuerpo cilíndrico de 260, 268,

276, 282, 282 y 282°C (500°F, 515°F, 530°F, 540°F, 540°F, y 540°F) a lo largo de las zonas 1 – 6, respectivamente, un punto de ajuste de la contrapresión a 2068 KPa (300 psi); y un punto de ajuste del tiempo del ciclo de moldeo por inyección de 24,5 segundos para un total de 20 disparos u 860 preformas para cada ejemplo. Estas pruebas se repitieron con los mismos ajustes y el mismo número de preformas recogidas más tarde ese mismo día.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los experimentos de los defectos por burbujas y de los experimentos de los defectos por no fusión. Las preformas se inspeccionaron visualmente en busca de los defectos por burbujas y los defectos por no fusión. El porcentaje de defectos por burbujas es el porcentaje de preformas que contienen uno o más defectos por burbujas. El porcentaje de defectos por no fusión es el porcentaje de preformas que contienen uno o más defectos por no fusión.

Señalar que C1, que fue policondensado en estado sólido, solo tuvo una temperatura del pico de fusión. La Tabla 2 muestra que el porcentaje de preformas con al menos un defecto por burbujas disminuye a medida que aumenta la temperatura del punto de fusión inferior.

Se llevó a cabo una prueba adicional para cada muestra para obtener una indicación de los defectos por burbujas. Los Ejemplos se llevaron a cabo mediante un equipo de extrusión con moldeo por soplado Bekum utilizando una matriz de 100 mm con una abertura del 100% y un punto de ajuste uniforme de la temperatura del cuerpo cilíndrico de 540° F (282 °C). Para mantener el diámetro del extrudido, se aplicó aire a aproximadamente 10 pies cúbicos por minuto. El material que se recogió en cada Ejemplo en un incremento de 15 segundos se pesó y se inspeccionó visualmente en busca de burbujas. La prueba se repitió tres veces a unas velocidades del tornillo de 20 revoluciones por minuto (rpm), 30 rpm, y 40 rpm para cada ejemplo. El resultado mostrado es el promedio de burbujas para todos los ciclos. Solamente para el ejemplo C1, los resultados son un promedio de varios conjuntos diferentes de ciclos tomados durante varios días. En la Tabla 2 se proporciona el número de defectos por burbujas por libra (por kg) de extrudido.

El Ejemplo 6 mostró un porcentaje inusualmente elevado de defectos por no fusión y un número inusualmente elevado de burbujas por libra (por kilo). El material se produjo en una línea de fabricación a temperaturas de recocido superiores de tal manera que tiene una temperatura del pico de fusión inferior de 214 °C, Ejemplo 7. Señalar que este material no se sometió a la etapa de recocido secundaria utilizada en los Ejemplos C4, y 5-6. El Ejemplo 7 se sometió a las mismas pruebas de defectos de la preforma y a la prueba de las burbujas en el equipo Bekum que en los Ejemplos C1-C4 y 5-6 anteriores. En la Tabla 2 se muestran los datos de las preformas y el número de burbujas por libra (por kg).

Los Ejemplos 8 y 9 son ejemplos adicionales producidos en la línea de fabricación. Los ejemplos 8 y 9 se sometieron a las mismas pruebas de defectos de la preforma y a la prueba de la burbujas en el equipo Bekum que en los Ejemplos C1-C4 y 5-6 anteriores. En la Tabla 2 se muestran la temperatura inferior del pico de fusión, los datos de defectos de las preformas y las burbujas por libra (por kg).

El material adicional procedente del Ejemplo C2 se sometió a recocido secundario en una secadora en las condiciones que se muestran en la Tabla 1 del Ejemplo 10. El Ejemplo 10 se sometió a la misma prueba de la burbuja en la Máquina Bekum que los Ejemplos C1-C4 y 5-6 anteriores. El Ejemplo 10 no se sometió a las pruebas de preforma anteriores.

Tabla 2 – Preforma sin fundir y defectos de burbujas

Ejemplo	Temperatura inferior del pico de fusión	% de defectos por no fusión	% de defectos por burbujas	Número de burbujas por libra (por kg)
C1	245 °C	5,7	4,3	1,8 (0,8)
C2	189 °C	15,2	16,5	27 (12,3)
C3	189 °C	16,5	11,4	30 (13,6)
C4	191 °C	15,8	10,0	25 (11,4)
5	197 °C	8,0	9,2	18 (8,18)
6	215 °C	14,1	7,1	13 (5,91)
7	214 °C	5,5	2,2	2,5 (1,14)
8	220 °C	6,9	0,5	2 (0,91)
9	231 °C	3,4	1,2	1 (0,45)
10	241 °C	-	-	0

**Intervalos numéricos**

La presente descripción utiliza intervalos numéricos para cuantificar determinados parámetros relacionados con la invención. Deberá entenderse que cuando se proporcionan intervalos numéricos, dichos intervalos deben tomarse como la proporción de un respaldo literal para reivindicar limitaciones que solo enumeran el valor inferior del intervalo así como para reivindicar las limitaciones que solo enumeran el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico indicado de 10 a 100 proporciona un respaldo literal para una reivindicación que indica “mayor de 10” (sin fronteras superiores) y la reivindicación que indica “menor de 100” (sin fronteras inferiores).

**Definiciones**

Tal como se usa en el presente documento, los términos “un”, “uno”, “el”, y “dicho” significan uno o más.

Tal como se usa en el presente documento, el término “y/o”, cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que uno cualquiera de los elementos relacionados se puede emplear por sí mismo, o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos relacionados. Por ejemplo, si se describe una composición como conteniendo los componentes A, B, y/o C, la composición puede contener solo A; solo B, solo C; A y B en combinación; A y C en combinación; B y C en combinación; o A, B, y C en combinación.

Tal como se usa en el presente documento, el término “recocido” se refiere a cualquier procedimiento que aumenta la temperatura de inicio de la fusión de las partículas del polímero de poliéster sin o independiente de una policondensación adicional.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “longitud promedio de la cadena” significa el número promedio de unidades de repetición en el polímero. Para un poliéster, la longitud promedio de la cadena significa el número de unidades de repetición basadas en la reacción del ácido y el alcohol. La longitud promedio de la cadena es sinónima del grado promedio en número de la polimerización (DP). La longitud promedio de la cadena se puede determinar mediante diversos medios conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, se puede utilizar la RMN <sup>1</sup>H para determinar directamente la longitud de la cadena basándose en el análisis de los grupos terminales, y se puede utilizar la dispersión de la luz para medir el peso molecular promedio en peso con las correlaciones utilizadas para determinar la longitud de la cadena. La longitud de la cadena se calcula a menudo basándose en las correlaciones con las medidas de la cromatografía de permeación en gel (GPC) y/o las medidas de la viscosidad.

Tal como se usa en el presente documento, el término “masa” se refiere al menos a 10 partículas aisladas.

Tal como se usa en el presente documento, las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprenden” son términos de transición sin un extremo determinado utilizados para la transición de un sujeto enumerado antes del término de uno o más elementos enumerados después del término, en el que el elemento o elementos relacionados después del término de la transición no son necesariamente los únicos elementos que componen el sujeto

Tal como se usa en el presente documento, las expresiones “que contiene”, “contienen”, y “contiene” tienen el mismo significado sin un extremo determinado que el de “que comprende”, “comprende”, y “comprenden”, proporcionado anteriormente.

Tal como se usa en el presente documento, el término “esterificación” se refiere a reacciones de esterificación y de intercambio de ésteres.

Tal como se usa en el presente documento, las expresiones “que tiene”, “tiene” y “tienen”, tienen el mismo significado, sin un extremo determinado que el de “que comprende”, “comprende”, y “comprenden” proporcionado anteriormente.

Tal como se usa en el presente documento, las expresiones “que incluye”, “incluye” e “incluyen” tienen el mismo significado sin un extremo determinado que el de “que comprende”, “comprende”, y “comprenden”, proporcionado anteriormente.

Tal como se usa en el presente documento la expresión “cristalización por calor latente” se refiere a los procedimientos de cristalización en los que se mantiene el ambiente de la cristalización en o por debajo de la temperatura promedio de la masa de las partículas.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “eficacia de eliminación del líquido” se puede expresar de acuerdo con la siguiente fórmula (masa del líquido que se introduce en la secadora con la suspensión de partículas – masa del líquido que sale de la secadora con las partículas secas) / (masa del líquido que se introduce en la secadora con la suspensión de partículas), expresada como un porcentaje.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “fase fundida” se refiere al estado físico de un polímero en el que al menos una porción del polímero está en fase líquida.

- 5 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “policondensación en estado no sólido” se refiere al polímero de poliéster que no experimenta procesamiento en estado sólido tal como se define a continuación.

10 Tal como se usa en el presente documento, las expresiones “policondensación en estado no sólido”, y “procesamiento en estado no sólido” se refieren a procedimientos que no aumentan significativamente la viscosidad intrínseca de un polímero de poliéster a través del procesamiento en estado sólido, tal como se define a continuación.

15 Tal como se usa en el presente documento, los términos “tereftalato de polietileno” y “PET” incluyen homopolímeros de PET y copolímeros de PET.

20 Tal como se usa en el presente documento, los términos “copolímero de tereftalato de polietileno” y “copolímero de PET” significan PET que se ha modificado en hasta un 20 por ciento en moles con uno o más comonomeros añadidos. Por ejemplo, los términos “copolímero de tereftalato de polietileno” y “copolímero de PET” incluyen PET modificado con hasta 20 por ciento en moles de ácido isoftálico sobre una base de 100 por ciento en moles de componente ácido carboxílico. En otro ejemplo, los términos “copolímero de tereftalato de polietileno” y “copolímero de PET” incluyen PET modificado con hasta 20 por ciento en moles de 1,4-ciclohexano dimetanol (CHDM) sobre una base de 100 por ciento en moles de componente de diol.

25 Tal como se usa en el presente documento, el término “poliéster” se refiere no solo a los poliésteres tradicionales, sino que también incluye los derivados de poliéster, tales como, por ejemplo, polieterésteres, amidas de poliéster, y amidas de polieterésteres.

30 Tal como se usa en el presente documento, “predominantemente líquido” significa más de un 50 por ciento en volumen de líquido.

35 Tal como se usa en el presente documento, el término “resto” se refiere al resto que es el producto resultante de la especie química en un esquema de reacción concreto o la posterior formulación o producto químico, con respecto a si el resto se obtiene realmente a partir de la especie química.

40 Tal como se usa en el presente documento, la expresión “policondensado en estado sólido” se refiere a un polímero de poliéster que ha experimentado el procesamiento en estado sólido tal como se define a continuación.

45 Tal como se usa en el presente documento, las expresiones “policondensado en estado sólido” y “procesamiento en estado sólido” se refieren al procedimiento de aumentar significativamente la viscosidad intrínseca de un polímero de poliéster sometiendo dicho polímero de poliéster a policondensación adicional.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término “cristalización inducida por la deformación” se refiere al procedimiento de cristalizar un polímero de poliéster aplicando una cadena al polímero.

55 Tal como se usa en el presente documento, el término “arrastre” se refiere al procedimiento de fluir un fluido a través de una pluralidad de partículas de polímero de poliéster para eliminar al menos una porción de los contaminantes residuales presentes en el anterior.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término “cristalización térmica” se refiere a los procedimientos de cristalización en los que el entorno de la cristalización se mantiene por encima de la temperatura promedio de la masa de las partículas.

#### **Reivindicaciones no limitadas a las realizaciones dadas a conocer**

55 Las formas preferidas de la invención descritas anteriormente se van a utilizar solo a título ilustrativo. Los expertos en la técnica pueden llevar a cabo fácilmente modificaciones de las realizaciones ilustrativas, que se muestran anteriormente, sin apartarse del alcance de la presente invención, tal como se define por las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de partículas de polímero de poliéster que comprende:

5 (a) formar partículas de polímero de poliéster a partir de un polímero de poliéster fundido en una zona de formación de partículas (130);

(b) con posterioridad a la etapa (a), enfriar rápidamente al menos una porción de dichas partículas mediante el contacto con un líquido de enfriamiento rápido en una zona de enfriamiento rápido (132);

10 (c) con posterioridad a la etapa (b), secar al menos una porción de dichas partículas en una zona de secado (134);

(d) con posterioridad a la etapa (c), cristalizar al menos una porción de dichas partículas en una zona de cristalización (136), y

15 (e) con posterioridad a la etapa (d), someter a recocido al menos una porción de dichas partículas en una zona de recocido (138),

20 **caracterizado porque** en todos los puntos durante y entre las etapas (b) a (e) la temperatura promedio de la masa de partículas se mantuvo por encima de 165 °C,

más de la mitad del porcentaje global de cristalinidad de las partículas del polímero que abandonan la zona de recocido se obtuvo en la zona de recocido,

25 dicho polímero de poliéster fundido en la etapa (a) tiene una viscosidad intrínseca (V.lt.) en el intervalo de 0,70 dUg a 1,20 dUg,

30 el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de una etapa de polimerización en estado sólido y la V.lt de dichas partículas producidas a partir de dicha zona de formación está comprendida en el 5% de la V.lt de dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido.

35 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de poliéster fundido comprende un componente ácido carboxílico y un componente hidroxilo, en el que dicho componente ácido carboxílico comprende al menos un 80 por ciento en moles de restos de ácido tereftálico y/o sus derivados, en el que dicho componente hidroxilo comprende al menos un 80 por ciento en moles de restos de etilenglicol.

40 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido (138), cuando se han medido en un primer barrido de calentamiento en el DSC, tienen una temperatura del pico de fusión inferior que es mayor de 190 °C, y un área de la endoterma de fusión mayor que el valor absoluto de 4 J/g.

45 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (b) y (c) se llevan a cabo en un periodo de tiempo menor de 1 minuto, en el que dichas partículas tienen un tiempo de residencia en dicha zona de cristalización (136) de menos de 20 minutos, y en el que dichas partículas tienen un tiempo de residencia en dicha zona de recocido (138) de entre 1 hora y 24 horas.

50 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas introducidas en dicha zona de cristalización (136) tienen una temperatura promedio de la masa en el intervalo de entre 170 °C a 210 °C y en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de cristalización tienen una temperatura promedio de la masa en el intervalo de entre 180 °C a 220 °C.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido (138) tienen un grado de cristalinidad menor del 42 por ciento.

55 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden menos de 23,2 J de calor por gramo (10 BTU por libra) de partículas a dicha zona de cristalización, y en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de cristalización tienen una temperatura promedio de la masa que es al menos 5 °C mayor que la temperatura promedio de la masa de dichas partículas introducidas en dicha zona de cristalización

60 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una porción de dicha zona de cristalización (136) se define en un cristizador agitado mecánicamente.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido (138) comprende una envoltura y un núcleo, en el que dicha envoltura rodea sustancialmente dicho núcleo, en el que al menos una porción de dicho núcleo se ha formado mediante cristalización esferulítica, en el que al menos una porción de dicha envoltura se ha formado mediante cristalización inducida por la deformación, y en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido tienen una forma esferoidal.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido (138) comprenden menos de 8 ppm de catalizador de antimonio.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la energía térmica total añadida a dicho procedimiento de producción de polímero de poliéster entre las etapas (a) y (d) es menor de 232 J/g (100 BTU/lb) de dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido (138), cuando se midieron en un primer barrido de calentamiento en el DSC, tenían una temperatura de inicio del fundido mayor de 165 °C, y un área de la endoterma de fusión mayor que la del valor absoluto de 4 J/g.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de polímero de poliéster presentan al menos dos picos de fusión y la temperatura inferior del pico de fusión de dichas partículas introducidas en dicha zona de recocido (138) es al menos 10 °C inferior que la temperatura inferior del pico de fusión de dichas partículas producidas a partir de dicha zona de recocido.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero de poliéster fundido en la etapa (a) tiene una viscosidad intrínseca (V.lt.) en el intervalo de 0,76 dUg a 1,15 dUg.



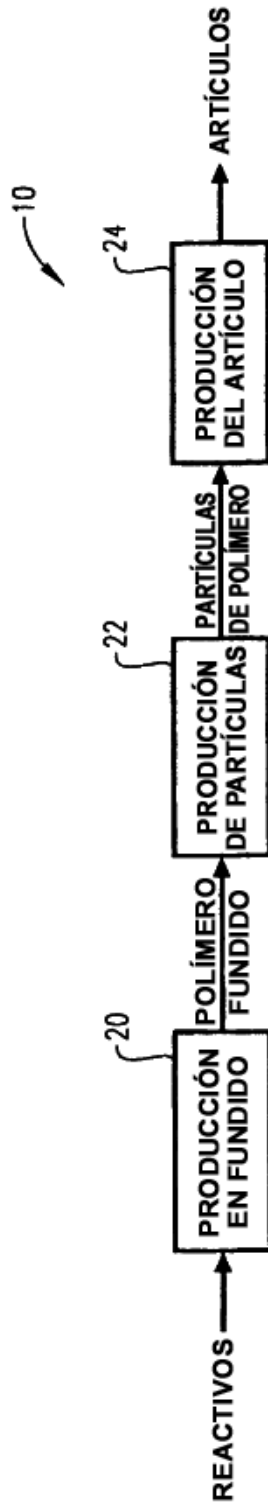


FIG. 1

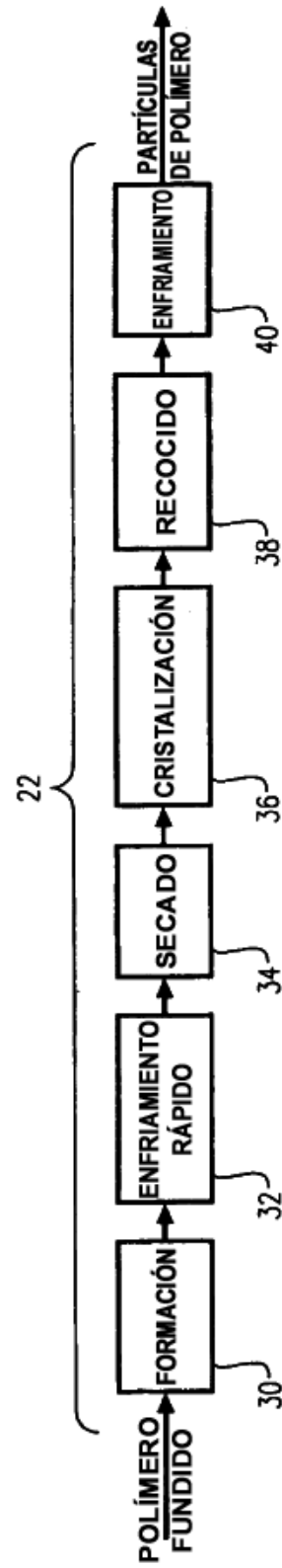


FIG. 2

