

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 310**

51 Int. Cl.:

B29B 9/12 (2006.01)

B29B 13/02 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2007 E 07720223 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2043831**

54 Título: **Procedimiento para la cristalización de un polímero que cristaliza lentamente y granulado polimérico**

30 Prioridad:

21.07.2006 DE 102006034284

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

30.05.2013

73 Titular/es:

**BÜHLER THERMAL PROCESSES AG (50.0%)
Sandackerstrasse 24
9245 Oberbüren , CH y
AUTOMATIK PLASTICS MACHINERY GMBH
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHRISTEL, ANDREAS;
CULBERT, BRENT ALLAN y
LOCKER, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 405 310 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la cristalización de un polímero que cristaliza lentamente y granulado polimérico

Muchos polímeros cristalizables se preparan y procesan a gran escala.

5 Un ejemplo de esto es la preparación de polietilentereftalato que se procesa hasta dar cuerpos huecos, tales como botellas. Tanto en el proceso de preparación como antes del proceso del procesamiento se tiene que cristalizar el material.

Para cristalizar partículas de polímero, las mismas se tienen que mover de forma separada unas de otras o al menos unas con respecto a otras hasta que se haya producido una cristalización suficiente que evite una adhesión de partículas individuales.

10 Los procedimientos para la cristalización de polímeros que cristalizan lentamente, particularmente policondensados, se conocen exhaustivamente en el estado de la técnica. De este modo, por ejemplo, el documento EP0379684, Rüsse Meyer, describe la cristalización en dos aparatos sucesivos de lecho fluidizado.

15 Para polímeros muy difícilmente cristalizables se propone, por ejemplo, en el documento US 5532335, Kimball, una cristalización bajo el agua, debiendo evitar el agua una adhesión de partículas individuales de polímero antes y durante la cristalización. A partir de los ejemplos mencionados y otros documentos conocidos en el estado de la técnica se ve que la complejidad de aparatos para la cristalización de partículas de polímero aumenta cuando disminuye la velocidad de cristalización de las partículas de polímero.

Frente a esto, el objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para poder cristalizar de forma más sencilla y rápida polímeros que cristalizan lentamente.

20 Otro objetivo de la presente invención es poner a disposición partículas de polímero que estén compuestas en una gran parte de un polímero cristizable lentamente que, a pesar de esto, se puedan cristalizar de forma sencilla y rápida.

Además, es objetivo de la presente invención poner a disposición un dispositivo con el que se puedan preparar y cristalizar partículas de polímero que están compuestas en gran parte de un polímero que cristaliza lentamente.

25 La simplificación de acuerdo con la invención se consigue preparándose y cristalizándose granulados poliméricos que presentan, alrededor del polímero que cristaliza lentamente, una capa externa de un polímero que cristaliza más rápidamente. A este respecto, sorprendentemente, no es necesario formar una capa externa completamente cerrada.

30 A pesar de que en el estado de la técnica se conocen distintos procedimientos para la preparación de partículas de polímero multicapa, hasta ahora no se ha reconocido su aplicación para la simplificación de un proceso de cristalización.

Por ejemplo, el documento DE 1667264, Sommerville, describe un procedimiento de preparación para granulados multicapa. Sin embargo, no se menciona una cristalización más extensa.

35 El documento WO 2005/110694, Ferrari, describe la preparación de granulado multicapa, usándose, respectivamente, diferentes polímeros que se diferencian, sobre todo, en su reactividad. Se describe la posibilidad de una cristalización posterior. Las ventajas de una selección dirigida de polímero debido a las propiedades de cristalización o el uso de dos realizaciones de un tipo de polímero con diferentes propiedades de cristalización no se reconocen.

40 El documento US 6669986, Mushiake, describe un proceso de secado en el que un poliéster adhesivo se recubre con un poliéster menos adhesivo para poder ajustar una mayor temperatura del secado sin adhesiones. A pesar de que se describe básicamente la posibilidad de una cristalización, no se reconocen las ventajas de una selección dirigida de polímero debido a las propiedades de cristalización o el uso de dos realizaciones de un tipo de polímero con diferentes propiedades de cristalización.

45 El documento EP 1063070 desvela un procedimiento de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 así como un granulado de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 17.

El objetivo se resuelve de acuerdo con la reivindicación 1 mediante un procedimiento con las siguientes etapas de proceso:

- a) preparación de una masa fundida de polímero A de un polímero cristalizabile,
- b) preparación de una masa fundida de polímero B de un polímero cristalizabile
- 5 c) agrupación de las masas fundidas de polímero A y B en una pluralidad de canales para masa fundida, formando la masa fundida de polímero B esencialmente una capa externa y la masa fundida de polímero A, esencialmente una capa interna,
- d) conformado de partículas y solidificación de las masas fundidas de polímero, pudiéndose realizar el conformado de las partículas antes o después de la solidificación,
- e) elevación del grado de cristalización de las partículas de polímero,
- 10 caracterizado por que el polímero B generado mediante la solidificación de la masa fundida de polímero B presenta un mayor índice de cristalización que el polímero A generado mediante la solidificación de la masa fundida de polímero A.

Una realización preferente prevé que el polímero A y B comprendan polímeros del mismo tipo de polímero. A partir de esto se obtiene la ventaja de que se puede suministrar un material esencialmente unitario a un procesamiento posterior.

- 15 Los polímeros A y B comprenden polietilentereftalato o sus copolímeros.

Se puede conseguir un mayor índice de cristalización para el polímero B existente en la capa externa, a este respecto, por ejemplo, mediante las medidas mencionadas en las reivindicaciones dependientes.

Una realización preferente prevé que el polímero B presente una menor parte de comonomero que el polímero A. A partir de esto se obtiene la ventaja de que no se tienen que añadir sustancias extrañas al polímero.

- 20 Si en el caso del polímero A y el polímero B se trata de copolímeros de un tipo de polímero que contienen los mismos monómeros principales, entonces el polímero B debe presentar una menor parte de comonomero. La cantidad de copolímero que contiene en total un granulado, a este respecto, se calcula a partir de los contenidos promedio de comonomero de ambos polímeros, ponderados según la parte en peso de los polímeros en el granulado.

- 25 De acuerdo con otra realización preferente, la masa fundida de polímero B que se encuentra en el exterior contiene una mayor cantidad de agentes de nucleación que la masa fundida de polímero A. A partir de esto se obtiene la ventaja de que en dos polímeros que cristalizan más bien lentamente solo uno tiene que estar provisto de agentes de nucleación para una cristalización más rápida.

- 30 De acuerdo con otras realizaciones preferentes, la masa fundida de polímero B que se encuentra en el exterior contiene una mayor cantidad de propulsores y/o disolventes que la masa fundida de polímero A. Particularmente con el uso de disolventes o propulsores físicos, a este respecto, se obtiene la ventaja de que el disolvente o el propulsor esencialmente se retira durante la cristalización y se puede suministrar un material unitario a un procesamiento posterior.

- 35 De acuerdo con otra realización preferente, la masa fundida de polímero B que se encuentra en el exterior contiene polímero A y al menos otro componente para acelerar la cristalización, tal como agentes de nucleación, disolventes o propulsores. A partir de esto se obtiene la ventaja de que se tiene que preparar solo una masa fundida de polímero, que después se puede dividir en dos subcorrientes, teniéndose que añadir solo a una subcorriente otro componente para acelerar la cristalización.

- 40 De acuerdo con otra realización preferente, la masa fundida de polímero B que se encuentra en el exterior contiene una menor parte de plastificantes que la masa fundida de polímero A. En este caso se obtiene la ventaja de que un polímero que en realidad puede cristalizar bien, cuya cristalización, no obstante, está obstaculizada por una adición de plastificante, a pesar de esto conserva sus propiedades originales de cristalización.

- 45 De acuerdo con otra realización preferente, el polímero B que se encuentra en el exterior comprende un polímero reciclado. Si ambos polímeros contienen una parte reciclada, entonces el polímero B contiene una mayor parte de reciclado que el polímero A.

Si en el caso de los polímeros se trata de polietilentereftalato, entonces en el caso del reciclado, preferentemente, se trata de recipientes de alimentos limpiados, particularmente botellas para bebidas de polietilentereftalato.

5 Los polímeros adecuados son polímeros termoplásticos cristalizables. Los polímeros se obtienen mediante una reacción de polimerización, tal como, por ejemplo, polimerización radicalica, aniónica o catiónica, poliadición o policondensación a partir de sus monómeros. Los polímeros de un tipo de polímero se obtienen de los mismos monómeros principales. A este respecto se puede usar una cantidad limitada de otros monómeros, los denominados comonómeros,. A este respecto, sin embargo, el contenido de comonómeros no debe superar el 25%, medido como % en moles de todos los monómeros.

Un ejemplo es el polioximetileno (POM) que, habitualmente, se obtiene mediante polimerización catiónica o aniónica de sus monómeros formaldehído o sus trímeros trioxano.

10 Particularmente se trata de policondensados termoplásticos cristalizables, tales como poliamida, poliéster, policarbonato, polihidroxialcanoatos, polilactidas o sus copolímeros.

15 Los policondensados se obtienen mediante una reacción de policondensación con escisión de un producto de reacción de bajo peso molecular. A este respecto, la policondensación puede realizarse directamente entre los monómeros o a través de un paso intermedio, que a continuación se hace reaccionar mediante transesterificación, pudiéndose realizar, a su vez, la transesterificación con escisión de un producto de reacción de bajo peso molecular o mediante polimerización con apertura de anillo. Esencialmente, el policondensado obtenido de este modo es lineal, pudiéndose producir una reducida cantidad de ramificaciones.

20 Los policondensados de un tipo de polímero se obtienen a partir de los mismos monómeros principales. A este respecto se puede usar una cantidad limitada de otros monómeros, los denominados comonómeros. A este respecto, sin embargo, el contenido de comonómeros no debe superar el 25%, medido como % en moles de todos los monómeros.

25 En el caso del poliéster, a este respecto, se trata de un polímero que se obtiene habitualmente mediante policondensación de sus monómeros, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico. Se usan distintos componentes de diol, la mayoría de las veces lineales o cíclicos. Asimismo se pueden usar distintos componentes de ácido dicarboxílico la mayoría de las veces aromáticos. En lugar del ácido dicarboxílico se puede usar también su correspondiente dimetilester.

Son ejemplos típicos de los poliésteres polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT) y polietilennaftalato (PEN) que se usan como homopolímero o copolímeros.

30 El polietilentereftalato se obtiene de sus monómeros, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico, estando compuestos los componentes de diol como monómero principal de etilenglicol (1,2 etanodiol) y los componentes de ácido dicarboxílico como monómero principal, de ácido tereftálico. Como comonómeros se consideran otros compuestos de diol y ácido dicarboxílico lineales, cíclicos o aromáticos. Los comonómeros típicos son dietilenglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) o 1,4-bishidroximetil-ciclohexano (CHDM).

35 En el caso de los polihidroxialcanoatos se trata de polímeros que se obtienen mediante policondensación de sus monómeros con la fórmula general HO-CH (R)-(CH₂)_n-COOH, representando R habitualmente un hidrocarburo alifático con 1 a 15 átomos de carbono y siendo n = 1 a 10, habitualmente de 1 a 3. Un ejemplo típico es el polihidroxibutirato con R = CH₃ y n = 1.

Las polilactidas (conocidas como ácido poliláctico, PLA) se trata de polímeros que se pueden obtener directamente con escisión de agua a partir de ácido láctico o mediante polimerización con apertura de anillo a partir de su dímeros cíclicos (lactidas).

40 En el caso del polímero puede tratarse de un material nuevo o de un reciclado. Se denominan reciclados los polímeros recuperados de los procesos de producción y procesamiento (post-industrial) o polímeros recogidos y recuperados después del uso por el consumidor (post consumer).

45 A los polímeros se pueden añadir aditivos. Como aditivos son adecuados, por ejemplo, catalizadores, colorantes y pigmentos, bloqueantes de UV, coadyuvantes de procesamiento, estabilizantes, modificadores al impacto, propulsores de tipo químico y físico, cargas, agentes de nucleación, retardantes de llama, plastificantes, partículas que mejoran la barrera o las propiedades mecánicas, cuerpos de refuerzo tales como bolas o fibras así como sustancias reactivas, tales como, por ejemplo, absorbedores de oxígeno, absorbedores de acetaldehído o sustancias que aumentan el peso molecular.

50 El término aditivos se limita en la presente invención a sustancias que son parte constituyente de la masa fundida de polímero. A este respecto no se denominan aditivos las sustancias que penetran posteriormente por difusión en las partículas de polímero.

5 Para la presente invención se necesitan al menos dos masas fundidas de polímero (A y B), particularmente de polímeros del mismo tipo de polímero, diferenciándose los polímeros obtenidos de las masas fundidas de polímero por su índice de cristalización. Las diferencias del índice de cristalización resultan debido a diferentes tipos de polímero, debido a diferentes contenidos de comonomeros de un tipo de polímero, debido a diferentes cantidades de plastificantes, agentes de nucleación o disolventes así como diferente intensidad de una orientación previa que se causó, por ejemplo, por un propulsor.

En este contexto se denominan plastificantes los aditivos que reducen el índice de cristalización de un polímero.

En este contexto se denominan disolventes los aditivos que aceleran el índice de cristalización de un polímero gracias a la denominada cristalización inducida por disolvente.

10 En este contexto se denominan propulsores los aditivos que causan una expansión del polímero. En este caso se diferencian los propulsores químicos y físicos. Los propulsores físicos son, por ejemplo, gases que se mezclan a presión con los polímeros y que se expanden con la distensión del polímero. Los propulsores químicos, por ejemplo, son sustancias que se descomponen a temperatura elevada, expandiéndose al menos partes de los productos de descomposición durante la distensión de los polímeros. Los residuos que no se expanden de los propulsores
15 químicos pueden actuar al mismo tiempo como agentes de nucleación.

Los agentes de nucleación son aditivos conocidos en el estado de la técnica y causan una formación más rápida de cristales (nucleación) en el polímero, lo que se expresa por un mayor índice de cristalización.

Como agentes de nucleación se pueden usar, por ejemplo, partículas inorgánicas, componentes orgánicos al menos parcialmente insolubles en el polímero o ionómeros del mismo tipo de polímero.

20 Los agentes de nucleación adecuados para polietilentereftalato son, por ejemplo, talco, carbonato de calcio, carbono, óxido de hierro al igual que poliamidas, poliolefinas, particularmente ceras poliolefinicas de bajo peso molecular así como ionómeros de poliéster, particularmente ionómeros de polietilentereftalato terminados con sodio.

25 El índice de cristalización describe la velocidad con la que asciende el grado de cristalización del producto amorfo con una temperatura de tratamiento dada. El índice de cristalización se puede determinar, por ejemplo, mediante cristalización isotérmica con DSC partiendo del producto amorfo, pudiéndose usar, particularmente, la semivida para la comparación. Indirectamente se puede determinar una diferencia de los índices de cristalización también con DSC mediante una curva de enfriamiento de la masa fundida, presentando el material con el pico de cristalización a una mayor temperatura el mayor índice de cristalización.

30 La preparación de una masa fundida de polímero se realiza en aparatos o rectores conocidos en el estado de la técnica. Básicamente se consideran reactores de polimerización en los que se preparan polímeros en fase líquida, tales como, por ejemplo, recipientes de agitación, reactores de jaula o reactores de disco, o aparatos en los que se funden polímeros preparados anteriormente, tales como, por ejemplo, extrusoras o amasadoras. La preparación de la masa fundida de polímero se puede realizar de forma continua o discontinua. Sin embargo, para el procesamiento adicional se prefieren los procesos continuos. Para la preparación de dos o más masas fundidas de polímero se
35 pueden usar dos o más aparatos separados. Sin embargo, también existe la posibilidad de preparar una masa fundida de polímero y dividir la misma en dos o más subcorrientes, añadiéndose entonces al menos a una de las subcorrientes otro componente, particularmente un aditivo. La adición de aditivos puede realizarse directamente a los aparatos para la preparación de la masa fundida o en un grupo de mezcla posterior.

40 Las sustancias volátiles indeseadas, tales como impurezas de un reciclado, disolventes remanentes de la preparación de polímero así como monómeros, dímeros, oligómeros o productos de escisión de la preparación de masa fundida de polímero se pueden retirar a través de un dispositivo de desgasificación, tal como un evaporador de capa delgada o extrusora, particularmente, extrusoras de varios árboles, tales como extrusoras de dos árboles o extrusoras anulares, tratándose al menos de una retirada parcial a un valor del 1 - 70% del valor inicial.

45 Para la agrupación de las masas fundidas de polímero se pueden usar procedimientos de coextrusión conocidos en el estado de la técnica para la preparación de barras de polímero recubiertas, teniéndose que producir respectivamente una pluralidad de barras de polímero. Las patentes US4900572, Repholz y US5747548, Bradt, que se incluyen como referencia, dan ejemplos de esto.

50 Preferentemente, en primer lugar se reparten los dos polímeros en una pluralidad de canales para masa fundida individuales y después se agrupan, rodeando los canales para masa fundida para polímero B las aberturas de salida de los canales para masa fundida para polímero A. Los canales para masa fundida terminan en un dispositivo de salida, particularmente, una boquilla o un cuerpo de boquilla, comprendiendo el dispositivo de salida para cada canal para masa fundida una abertura de salida. Habitualmente, las aberturas de salida se encuentran sobre al menos una línea recta o doblada, particularmente circular, pudiendo estar dispuestas las aberturas de salida también sobre

5 varias líneas esencialmente paralelas o concéntricas. Habitualmente, los canales para masa fundida individuales están dispuestos en paralelo entre sí y perpendicularmente con respecto al lado frontal del dispositivo de salida. En algunos casos puede ser ventajoso disponer al menos algunos de los canales para masa fundida individuales de tal manera que se separen unos de otros hacia la abertura de salida. A este respecto, los canales para masa fundida
 10 pueden presentar una forma discrecional de corte transversal. Preferentemente, la forma del corte transversal de los canales para masa fundida externos se corresponde con la forma del corte transversal de los canales para masa fundida internos. Habitualmente se prefieren cortes transversales redondos del canal para masa fundida. Las aberturas de salida de los canales para masa fundida para polímero A se encuentran, preferentemente, de forma centrada en los canales para masa fundida para polímero B. Las direcciones del flujo para el polímero A y el
 15 polímero B, a este respecto, deben ser idénticas. Para reducir las turbulencias durante la agrupación, los espesores de pared de las conducciones internas del canal para masa fundida de polímero deben disminuirse gradualmente hacia la salida. Esto se puede realizar mediante una reducción de los diámetros externos o mediante un ensanchamiento de los diámetros internos. Particularmente cuando deban producirse capas superficiales delgadas es ventajoso un ensanchamiento de los diámetros internos de las conducciones internas de canal para masa fundida de polímero. El ángulo de conicidad para la reducción del diámetro, a este respecto, debe ascender preferentemente a menos de 45°, particularmente estar entre 10 y 30°.

20 Para evitar durante el uso de masas fundidas de polímero con diferentes propiedades de flujo una mezcla o incluso una inversión de las capas de polímero, la separación entre las aberturas de salida de los canales para masa fundida internos y externos debe mantenerse relativamente más reducida. La separación debe ascender, preferentemente, a menos de 50 mm, particularmente estar entre 1 y 30 mm. Además, puede ser ventajoso que después de la agrupación de las masas fundidas de polímero ya no se realice ninguna reducción esencial de la superficie de corte transversal de los canales para masa fundida. Sin embargo, opcionalmente, incluso después de la agrupación de las masas fundidas de polímero se puede realizar una reducción de la superficie de corte transversal de los canales para masa fundida externos.

25 En el dispositivo de salida se conforman a partir de las masas fundidas de polímero barras individuales de polímero.

30 Para la preparación de granulados a partir de las barras de polímero se pueden usar las técnicas de granulación conocidas en el estado de la técnica, tales como granulación de extrusión, granulación con anillo de agua, granulación subacuática o granulación de cabeza (también granulación hot face). A este respecto, las barras de polímero que salen de los canales para masa fundida se solidifican y se separan en una pluralidad de granulados individuales, pudiéndose realizar la separación antes o después de la solidificación.

A pesar del uso del término "agua" en la denominación de los equipos de granulación se pueden usar también otros fluidos, mezclas de fluidos, líquidos, mezclas de líquidos o líquidos con sustancias disueltas, emulsionadas o suspendidas.

35 La separación se realiza, por ejemplo, mediante una formación de gotas independiente, mediante el uso de un medio de cizalla líquido o mediante una separación mecánica, particularmente corte.

Mientras que una formación de gotas independiente o forzada por un medio de cizalla se realiza en la salida de la boquilla, un corte puede realizarse tanto directamente en la salida de la boquilla o, sin embargo, solo después de atravesar un tramo de tratamiento.

40 La solidificación de la masa fundida de polímero se realiza mediante enfriamiento. Esto se puede realizar con ayuda de un medio de refrigeración líquido (por ejemplo, agua, etilenglicol) o un medio de refrigeración gaseoso (por ejemplo, aire, nitrógeno, vapor de agua) o mediante contacto con una superficie fría, pudiéndose concebir también combinaciones de los medios de refrigeración.

45 Se tiene que tener en cuenta que el caudal de producto por orificio de boquilla se tiene que mantener en un intervalo estrecho en cuanto a tiempo y lugar, debiéndose mantener la desviación típica de los caudales de producto individuales habitualmente entre el 0,1 y el 10%. Para conseguir esto, dependiendo de la posición de un orificio de la boquilla puede variarse su diámetro o longitud. Al mismo tiempo se tienen que tener en cuenta condiciones de
 50 afluencia lo más uniformes posibles (presión, velocidad, temperatura, viscosidad, etc.) de los orificios de boquilla individuales. El tamaño medio del granulado debe encontrarse entre 0,1 mm y 10 mm, preferentemente entre 0,5 mm y 3 mm y particularmente entre 0,85 y 2,5 mm. Como tamaño medio del granulado se aplica el valor medio estadístico del diámetro medio de granulado que se obtiene a partir del promedio de la altura, longitud y anchura del granulado. La distribución de tamaño del granulado debe mantenerse en un espectro estrecho. Habitualmente, la desviación típica de los pesos del granulado de 100 granulados medidos está entre el 2 y el 20%.

55 Los granulados deben presentar, preferentemente, una forma de granulado definida, tal como, por ejemplo, cilíndrica, esférica, con forma de gota, similar a una esfera o una forma de diseño, tal como está propuesta, por ejemplo, en el documento EP 0541 674, Yau. Las formas de producto de tipo grano irregulares, tales como se

producen en un proceso de molienda o un proceso de trituración, no son adecuadas, ya que por ello se destruiría la estructura de capas.

5 Preferentemente se preparan granulados macizos sin inclusiones de gas o vacuolas. Sin embargo, una realización particular de la presente invención prevé que el polímero B contenga un propulsor que durante la salida de la boquilla cause una expansión de la capa externa, y con ello, una estructura de polímero que cristaliza más rápidamente, lo que se atribuye a la extensión molecular producida durante la expansión y la orientación resultante a partir de esto.

10 El enfriamiento se puede realizar a una temperatura que se encuentra por debajo de una temperatura de adhesividad de los granulados poliméricos, particularmente por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero B, lo que permite el almacenamiento y/o el transporte de los granulados a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado.

15 La temperatura promedio de los granulados poliméricos, sin embargo, pueden mantenerse también en un nivel más elevado, particularmente por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero B, para mejorar la eficacia energética del proceso. Para esto es posible elevar la temperatura del medio de refrigeración y/o seleccionar de forma correspondientemente corto el tiempo de permanencia en el medio de refrigeración. Son apropiadas temperaturas entre 80 °C y 5 °C por debajo de la temperatura de fusión del polímero B.

Si se corta una barra de polímero solo después de la solidificación, entonces ambos polímeros en la barra tienen que presentar suficiente resistencia para evitar una salida a presión de la capa interna.

20 Después del enfriamiento se separa el medio de refrigeración de los granulados. Opcionalmente se realiza un tratamiento (acondicionamiento) de los granulados en un medio líquido, pudiéndose usar para esto directamente el medio de refrigeración u otro líquido.

25 La separación de los granulados de un medio de refrigeración líquido se realiza en dispositivos de separación conocidos en el estado de la técnica. A este respecto puede tratarse solamente de dispositivos de separación pasivos, tales como, por ejemplo, rejillas o enrejados, a través de los cuales puede pasar el medio de refrigeración, sin embargo, no el granulado. Sin embargo, habitualmente se usan dispositivos de separación activos al menos para una parte de la separación, realizándose la separación, por ejemplo, debido a un flujo de gas, una fuerza centrífuga o un impacto. Tales dispositivos son conocidos, por ejemplo, como dispositivos de aspiración, secadoras de impacto o secadoras centrífugas. Asimismo puede realizarse una parte de la separación mediante una corriente de gas insaturada, opcionalmente calentada, mediante evaporación del medio de refrigeración.

30 Después de la solidificación de la masa fundida de polímero se realiza una etapa para la cristalización al menos parcial de los polímeros de acuerdo con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. La cristalización se puede realizar de forma continua o discontinua. La cristalización se puede realizar incluso antes del conformado de las partículas. Habitualmente, sin embargo, las partículas se someten en una etapa separada a un tratamiento térmico para causar una cristalización. A este respecto, el tratamiento térmico se puede realizar aprovechando el calor residual en el polímero (calor latente) o con adición del calor del proceso desde el exterior. El tratamiento térmico se puede realizar también mediante una combinación de calor latente y calor suministrado. Un suministro de calor se puede realizar a través de una pared calentada del reactor de cristalización, a través de tabiques calentados en el reactor de cristalización, mediante irradiación o mediante insuflación de un gas caliente del proceso.

40 La cristalización se puede realizar desde el estado vítreo, es decir, después de un enfriamiento temporal a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización, particularmente por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g . Como alternativa, la cristalización se puede realizar también directamente desde la masa fundida.

45 Una realización preferente de la presente invención prevé que para aprovechar el calor residual en el polímero, una abertura de salida para granulado polimérico desde el dispositivo de separación esté unida directamente con una abertura de entrada a un dispositivo de cristalización. La unión se realiza, por ejemplo, a través de una conducción tubular o mediante integración del dispositivo de separación y el dispositivo de cristalización en una carcasa común. La distancia entre ambos dispositivos, a este respecto, debe ser lo más reducida posible. Se prefiere una distancia de menos de 5 m, particularmente menos de 3 m, prefiriéndose con dispositivos de cristalización muy grandes una distancia de menos de 3 veces, particularmente menos de 2 veces la raíz de la superficie del corte transversal del dispositivo de cristalización.

50 Otra realización preferente prevé que las aberturas de salida de varios dispositivos de separación estén unidas con el dispositivo de cristalización. A partir de esto se obtiene la ventaja de que con el funcionamiento alterno de varios dispositivos de separación se suministra una cantidad constante de granulado al dispositivo de cristalización.

Como alternativa la cristalización por efecto del calor se pueden concebir también procedimientos para la cristalización mediante extensión mecánica.

5 El intervalo de temperaturas adecuado para la cristalización se observa cuando se registra la semivida de cristalización ($t_{1/2}$) como función de la temperatura. Está limitada hacia arriba y hacia abajo por la temperatura a la que la semivida de cristalización alcanza aproximadamente 10 veces la semivida mínima de cristalización. Ya que las semividas de cristalización ($t_{1/2}$) muy cortas son muy difíciles de determinar, como valor mínimo se usa $t_{1/2} = 1$ minuto. En el polietilentereftalato, el intervalo de temperaturas se encuentra entre 100 y 220 °C, y se consigue un grado de cristalización de al menos el 20%, preferentemente de al menos el 30%.

10 El tiempo de cristalización adecuado se obtiene a partir del tiempo para llevar el producto al intervalo de temperaturas adecuado más, al menos, la semivida de cristalización a la temperatura dada, añadiéndose preferentemente 2-30 semividas al tiempo de calentamiento.

15 Para evitar una adhesión de los granulados poliméricos que cristalizan, los mismos deben mantenerse en movimiento unos con respecto a otros. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante el uso de un mecanismo de agitación, un recipiente movido o un tabique de recipiente o con el efecto de un gas de fluidificación. Además se pueden evitar adhesiones mediante mezcla entre partículas amorfas y partículas ya cristalinas.

Son reactores de cristalización particularmente adecuados las acanaladuras vibratorias, reactores con mecanismos de agitación así como cristalizadores en lecho fluido o lecho fluidizado, ya que los mismos no tienden a la formación de polvo.

20 Al mismo tiempo que la elevación del grado de cristalización también se retiran, al menos parcialmente, los restos ocasionales de un líquido del proceso de granulación así como otras sustancias volátiles indeseadas.

Si en el proceso de cristalización se usa un gas de proceso en un circuito, al mismo se tiene que añadir suficiente gas fresco o gas purificado del proceso para evitar un enriquecimiento excesivo del líquido y/o las sustancias volátiles.

25 De acuerdo con la invención, el polímero B presenta un mayor índice de cristalización que el polímero A. Por ello se producen partículas que presentan en la superficie mayoritariamente un polímero que cristaliza más rápidamente, que esencialmente encierra o envuelve el polímero que cristaliza más lentamente. Solamente en los cantos de corte una parte de la superficie puede estar compuesta del material que cristaliza lentamente. Entre el 50% y el 95%, particularmente más del 65% de la superficie debe estar compuesta del material que cristaliza más rápidamente. A partir de esto se obtiene la ventaja de que con la cristalización se forma rápidamente una capa superficial cristalina, lo que, a su vez, disminuye la tendencia a adhesión de las partículas.

30

Se ha visto que la presente invención es particularmente ventajosa cuando un polímero A se puede envolver con una reducida cantidad de polímero B, por lo que se obtienen partículas con una reducida adhesividad superficial y, a pesar de esto un índice de cristalización en total lento. De acuerdo con una de las reivindicaciones dependientes, para esto, el volumen de las partículas de polímero como promedio debe estar compuesto del 50% al 95%, particularmente en más del 65% del material que cristaliza más lentamente.

35

Opcionalmente, después de la etapa para la elevación del grado de cristalización se realiza otra etapa para el tratamiento térmico. El tratamiento térmico se puede realizar al vacío o con el flujo de un gas. A este respecto se puede tratar de una etapa para la configuración adicional de la estructura cristalina, de una etapa para el secado o la humectación, de una etapa para la policondensación de fase sólida (SSP) y/o de una etapa para la retirada de sustancias volátiles indeseadas, tales como impurezas de un reciclado, disolventes remanentes de la preparación de polímero así como monómeros, dímeros, oligómeros o productos de escisión de la preparación de masa fundida de polímero. Son ejemplos de la retirada de sustancias indeseadas la retirada de monómeros residuales o dímeros de poliamidas, polihidroxicanoatos o polilactidas así como la retirada de impurezas de material de botella de PET regranulado. Los procedimientos SSP son suficientemente conocidos en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en Modern Polyesters. (Modern Polyesters, Wiley Series en Polymer Science, editado por J. Scheirs, T. Long; John Wiley & Sons 2003).

40

45

Se explica un ejemplo de realización de la presente invención mediante las siguientes figuras.

La Figura 1 muestra un ejemplo del dispositivo de acuerdo con la invención

La Figura 2 muestra un recorte de la zona de la guía de canal para masa fundida

50 La Figura 3 muestra un recorte de la zona de la agrupación de masa fundida

La Figura 4 muestra imágenes del corte a través de granulados de acuerdo con la invención de una granulación subacuática

La Figura 5 muestra imágenes del corte a través de granulados de acuerdo con la invención de una granulación de extrusión.

5 En la Figura 1 están representados en primer lugar dos reactores (1, 2) para la preparación de dos masas fundidas de polímero. A los dos reactores se pueden suministrar, a través de dispositivos de dosificación no representados, polímeros y aditivos. Del primer reactor (1) fluye masa fundida de polímero B a través de una conducción para masa fundida (3) a la boquilla (5). Del segundo reactor (2) fluye masa fundida de polímero A a través de una conducción para masa fundida (4) a la boquilla (5). En la boquilla (5), las masas fundidas de polímero se conducen de tal manera
10 que se produce una pluralidad de barras de polímero, que presentan, respectivamente, una capa interna de polímero A y una capa externa de polímero B. Las barras se enfrían en el dispositivo de enfriamiento (6a) y se solidifican suficientemente para posibilitar un corte en el dispositivo de corte (6b), donde las barras de polímero se cortan en granulados individuales. Al dispositivo de enfriamiento (6a) se suministra a través de la conducción (15e) agua de refrigeración atemperada mediante un intercambiador de calor (W). Desde el dispositivo de corte (6b), los
15 granulados se conducen a través de un tramo de tratamiento (7) opcional a un dispositivo de separación (8). Al tramo de tratamiento (7) se puede suministrar a través de la conducción (15d) otro medio de refrigeración atemperado a través de un intercambiador de calor (W). En el dispositivo de separación (8), que en el presente documento está realizado como secadora centrífuga, se separan los granulados poliméricos del agua de refrigeración. Los granulados poliméricos llegan a través de la abertura de descarga (8a) a una conducción de
20 transferencia (9) a la abertura de entrada (11) del dispositivo de cristalización (10). En el dispositivo de cristalización (10) se cristalizan los granulados en una corriente caliente de gas, que se suministra a través de la abertura de entrada (13) y un fondo de tamiz y que se evacua a través de la abertura de salida (14). Los granulados se pueden suministrar a través de la abertura de salida (12) a un almacenamiento o un tratamiento posterior.

25 El agua de refrigeración se conduce desde el dispositivo de separación (8) a través de la conducción (15a) a un recipiente de compensación (15b) y desde ahí se puede reutilizar en un circuito a través de una bomba (15c).

En la Figura 2 se representa con más precisión la conducción de los canales para masa fundida en la boquilla (5). El canal para masa fundida (3) se ramifica en una pluralidad de canales para masa fundida (3a-n) individuales. El canal para masa fundida (4) se ramifica en una pluralidad de canales para masa fundida (4a-n) individuales. Los canales para masa fundida (4a-n) individuales desembocan, respectivamente, en dirección axial en el centro de un canal
30 para masa fundida (3a-n). Los espesores de pared de las conducciones para los canales para masa fundida (4a-n) están disminuidos gradualmente hacia la salida, lo que se realiza mediante una reducción de los diámetros externos. El diámetro interno de los canales para masa fundida (3a-n) externos se reduce antes de que se agrupen las masas fundidas.

La Figura 3 muestra asimismo un recorte de una boquilla (5), estando representado solo un canal para masa fundida (3a) externo, a través del cual fluye el polímero B, y un canal para masa fundida interno (4a), a través del cual fluye el polímero A. Los espesores de pared de la conducción para el canal para masa fundida (4a) están disminuidos gradualmente hacia la salida, lo que se realiza mediante un ensanchamiento del diámetro interno. El diámetro interno del canal para masa fundida (3a) externo permanece constante. También es visible la separación (D) entre las aberturas de salida de los canales para masa fundida internos y externos así como el ángulo de conicidad (K)
40 con el que se ensancha el diámetro interno de la conducción para el canal para masa fundida (4a) hacia la salida.

La Figura 4 muestra imágenes del corte (4a corte longitudinal y 4b corte transversal) a través de un granulado de acuerdo con la invención que se cortó directamente en la salida del canal para masa fundida, tal como se realiza, por ejemplo, mediante granulación subacuática. A este respecto, la forma originalmente cilíndrica cambia hasta una forma esencialmente redonda. En las superficies de corte permanece una superficie no cubierta por la capa externa (polímero B).
45

La Figura 5 muestra imágenes del corte (5a corte longitudinal y 5b corte transversal) a través de un granulado de acuerdo con la invención que se cortó después de la solidificación, tal como se realiza, por ejemplo, mediante granulación de extrusión. La forma originalmente cilíndrica esencialmente se mantiene. En las superficies de corte permanece en una superficie no cubierta por la capa externa (polímero B).
50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero parcialmente cristalino que comprende las etapas:
 - a) preparación de una masa fundida de polímero A de un polímero cristalizable, que comprende polietilentereftalato o copolímeros de polietilentereftalato,
 - 5 b) preparación de una masa fundida de polímero B de un polímero cristalizable, comprendiendo la masa fundida de polímero B polietilentereftalato o copolímeros de polietilentereftalato,
 - c) agrupación de las masas fundidas de polímero A y B en una pluralidad de canales para masa fundida, formando la masa fundida de polímero B esencialmente una capa externa y la masa fundida de polímero A esencialmente una capa interna,
 - 10 d) conformado de partículas y solidificación de las masas fundidas de polímero, pudiéndose realizar el conformado de las partículas antes o después de la solidificación, estando compuesta entre el 50% y el 95% de la superficie de las partículas de polímero B, **caracterizado por** la etapa:
 - e) elevación del grado de cristalización de las partículas de polímero, presentando el polímero B generado mediante solidificación de la masa fundida de polímero B un mayor índice de cristalización que el polímero A generado mediante solidificación de la masa fundida de polímero A, presentando los polímeros A y B en total entre el 5 y el 25% en moles de copolímero y cristalizándose con un tiempo de permanencia medio de menos de 10 veces la semivida de cristalización del polímero A hasta un grado de cristalización entre el 20% y el 50%.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polímero B presenta una menor parte de comonomero que el polímero A.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la masa fundida de polímero B contiene una mayor cantidad de agente de nucleación que la masa fundida de polímero A.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la masa fundida de polímero B contiene un propulsor.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la masa fundida de polímero B contiene una mayor cantidad de disolventes que la masa fundida de polímero A.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la masa fundida de polímero B comprende polímero A y al menos otro componente para acelerar la cristalización, tal como agente de nucleación, disolvente o propulsor.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la masa fundida de polímero A contiene una mayor cantidad de plastificantes que la masa fundida de polímero B.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el polímero A y B presentan, en total, entre el 7 y el 20% en moles de copolímero.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** los polímeros A y B cristalizan con un tiempo de permanencia medio de menos de 6 veces la semivida de cristalización del polímero A hasta un grado de cristalización entre el 20% y el 50%.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la agrupación de las masas fundidas de polímero se realiza en una boquilla, en la que se conforma una pluralidad de barras de polímero que se cortan directamente en la salida de la boquilla o después de atravesar un tramo de refrigeración hasta dar granulados.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** más del 65% de la superficie de las partículas está compuesta del polímero B.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** entre el 50% y el 95% del volumen de las partículas, particularmente granulados, está compuesto del polímero A.
- 45 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** más del 65% del volumen de las partículas está compuesto del polímero A.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la elevación del grado de cristalización de las partículas de polímero se realiza directamente después de la preparación de las partículas, manteniéndose las partículas a un nivel de temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero A.
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** las partículas se mantienen a un nivel de temperatura por encima de 80 °C.
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** después de la etapa para la elevación del grado de cristalización sigue otra etapa para la policondensación en fase sólida.
- 10 17. Granulado polimérico compuesto de al menos un polímero A, que comprende la zona interna del granulado y un polímero B que comprende entre el 50% y el 95% de la zona superficial del granulado, comprendiendo el polímero A y el polímero B polietilentereftalato o copolímeros de polietilentereftalato, **caracterizado por que** el polímero B presenta un mayor índice de cristalización que el polímero A, los polímero A y B presentan, en total, entre el 5 y el 25% en moles de copolímero y se pueden cristalizar con un tiempo de permanencia medio de menos de 10 veces la semivida de cristalización del polímero A hasta un grado de cristalización entre el 20% y el 50%.
- 15 18. Granulado polimérico de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por que** el polímero B presenta una menor parte de comonomero que el polímero A.
19. Granulado polimérico de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, **caracterizado por que** el polímero B contiene una mayor cantidad de agente de nucleación que el polímero A.
- 20 20. Granulado polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado por que** el polímero B está más expandido que el polímero A.
21. Granulado polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 20, **caracterizado por que** el polímero B contiene una mayor cantidad de disolventes que el polímero A.
- 25 22. Granulado polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 21, **caracterizado por que** el polímero B comprende polímero A y al menos otro componente para acelerar la cristalización, tal como agente de nucleación, disolvente o una orientación previa causada por un propulsor.
23. Granulado polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 22, **caracterizado por que** el polímero A contiene una mayor cantidad de plastificantes que el polímero B.
24. Granulado polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 23, **caracterizado por que** más del 65% de la superficie del granulado está compuesto de polímero B.
- 30 25. Granulado polimérico de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 24, **caracterizado por que** entre el 50% y el 95% del volumen de los granulados está compuesto de polímero A.
26. Granulado polimérico de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizado por que** más del 65% del volumen de los granulados está compuesto de polímero A.

Fig. 1

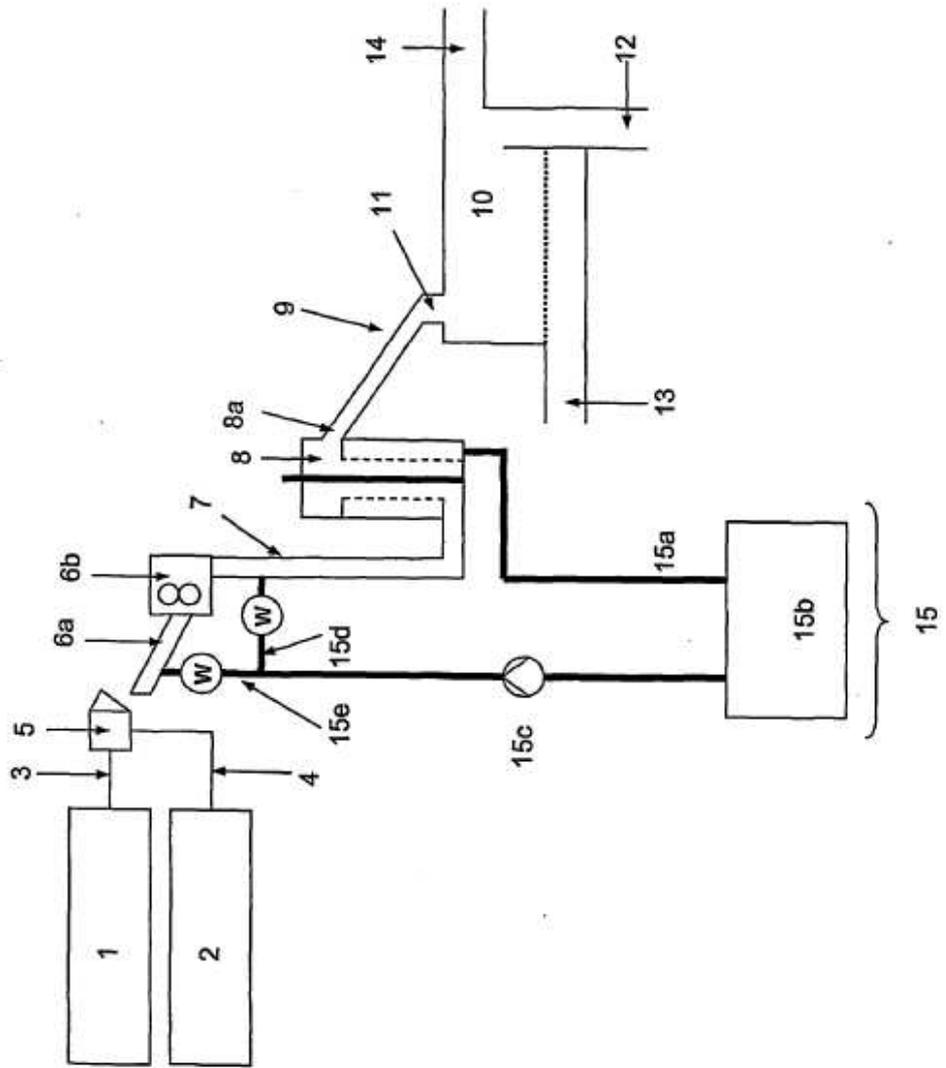


Fig. 2

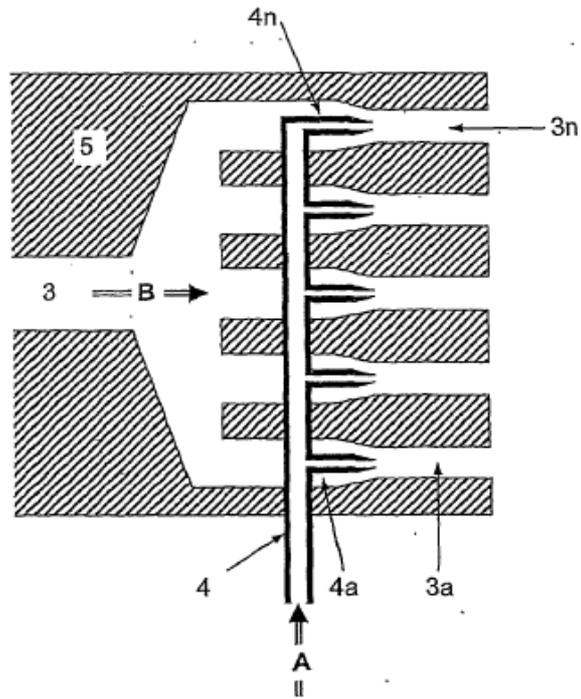


Fig 3

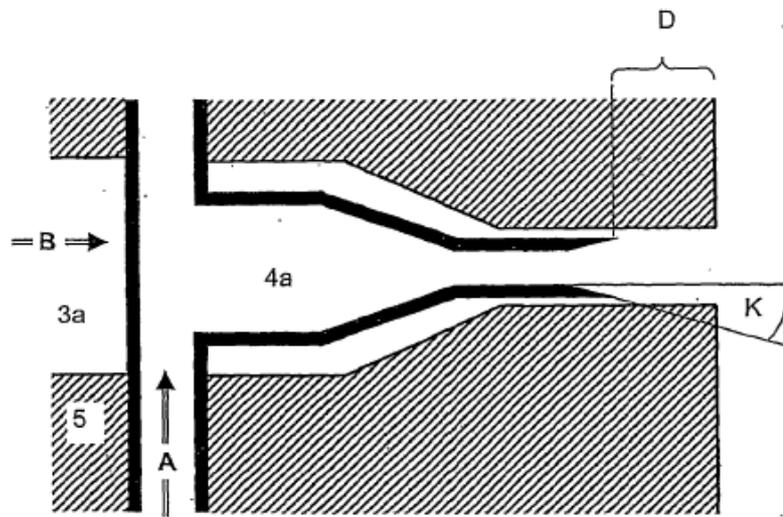


Fig 4a

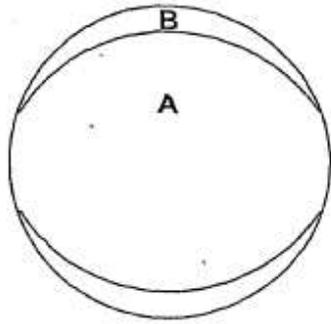


Fig 4b

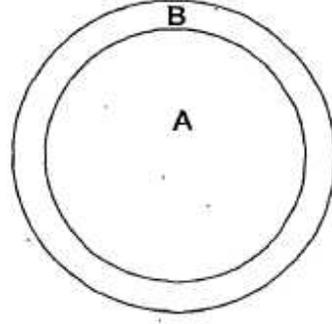


Fig 5a

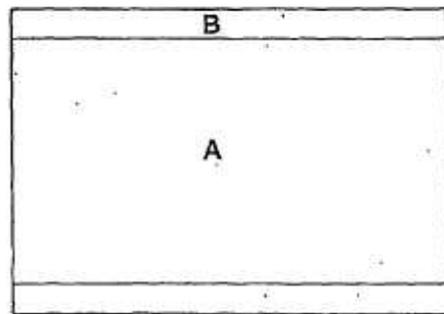


Fig 5b

