

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 746**

51 Int. Cl.:

C08J 11/00 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/02 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2002 E 02718866 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 1461379**

54 Título: **Producción continua de poliéster transparente usando desechos**

30 Prioridad:

17.12.2001 US 23629

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

25.10.2013

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**SCANTLEBURY, GEOFFREY R.;
FIKE, LAWRENCE ROBERT y
STEINER, THOMAS LEE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 426 746 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 continua de poliéster transparente usando desechos

La presente invención es una continuación en parte de la solicitud de patente de EE.UU. U.S.S.N.10/023.629 titulada "Producción de poliéster transparente usando desechos" presentada el 17 de diciembre de 2001 por los mismos inventores y cesionario.

Antecedentes de la invención

1) Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliéster que contiene desechos de poliéster transparente adecuado para aplicaciones de pureza alimentaria mediante un procedimiento de despolimerización en equilibrio ("PDE") novedoso. En particular, la presente invención se refiere a un PDE en el que se despolimeriza poliéster de desecho transparente en un esterificador y se repolimeriza con poliéster virgen. En el procedimiento de despolimerización en equilibrio, se extruye poliéster de desecho transparente en un reactor que contiene una mezcla oligomérica de prepoliéster que tiene un grado de polimerización (GP) de al menos aproximadamente 1,5. La presente invención satisface o supera los requisitos de la Food and Drug Administration (FDA) para contacto alimentario con poliéster y por tanto es útil en aplicaciones de contacto alimentario, por ejemplo, envases de bebidas y envolturas de película de poliéster.

2) Técnica anterior

Típicamente, el poliéster de desecho tiene usos en campos en que el color no es un problema, por ejemplo como aislamiento textil, acolchado de muebles, relleno de fibra, fibras de alfombra, etc. que posibilitan al usuario reciclar cualquier color o mezcla de colores de poliéster de desecho, y aplicar opcionalmente pigmentos o tintes para enmascarar cualquier color no deseado. En este procedimiento de producción, el poliéster de desecho simplemente se calienta y se vuelve a extruir como poliéster fundido, usando opcionalmente un extrusor ventilado para retirar la humedad, y se filtra para retirar los trozos de metal, papel, etc. Puede añadirse entonces un pigmento o tinte opcional antes de volver a extruir como fibra, por ejemplo. Las aplicaciones en que el color no es un problema usan generalmente poliéster de desecho al 100%.

Es también conocido usar poliéster postproducto de consumo de desecho en aplicaciones de envasado, tales como para bebidas. Estos procedimientos usan reacciones de metanólisis, hidrólisis o glicólisis para despolimerizar el poliéster de desecho hasta el monómero y entonces opcionalmente filtrar y/o purificar el monómero. El monómero puede usarse entonces como materia prima para polimerización con materiales brutos vírgenes, por ejemplo. Todos estos procedimientos requieren etapas o materiales adicionales que conducen a un aumento del coste. Por ejemplo, si el desecho no se purifica, entonces tiene un color inaceptable (excepto en aplicaciones limitadas, porque la industria demanda poliéster claro de modo que el alimento sea claramente visible). El color inaceptable puede superarse mediante la adición de aditivos compensadores de color.

En un procedimiento de metanólisis de poli(tereftalato de etileno) (PET), se hace reaccionar PET de desecho con metanol, produciendo los materiales brutos tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol. Estos productos de reacción pueden purificarse fácilmente y usarse después de ello para producir poliéster virgen (poliéster formado a partir de sus materiales brutos). Sin embargo, la mayoría de instalaciones de producción de PET comercial usan ácido tereftálico (TA) en lugar de DMT y por lo tanto se requiere un procesamiento adicional para convertir DMT en TA. El coste del metanol, la purificación de DMT y EG y la conversión de DMT en TA añaden costes al procedimiento.

La hidrólisis de PET es hacer reaccionar PET de desecho con agua para despolimerizar hasta TA y EG. Sin embargo, es conocido que ciertos tipos de contaminantes generalmente presentes en el PET de desecho son muy difíciles y costosos de retirar del TA. Esto añade costes al procedimiento.

La glicólisis de PET es hacer reaccionar PET de desecho con glicol (tal como EG) produciendo el monómero tereftalato de bishidroxietilo (BHET) y otros oligómeros. Este procedimiento tiene ventajas significativas frente a la metanólisis o hidrólisis principalmente porque el BHET puede usarse como material bruto en un procedimiento de producción de poliéster por DMT o TA sin una modificación importante significativa de la instalación de producción. Sin embargo, el BHET debe purificarse para producir poliéster claro y transparente. El coste del glicol y la purificación del BHET se añaden al coste total.

La patente de EE.UU. 2.933.476 de Fisher describe un procedimiento continuo para preparar PET mediante una reacción de intercambio de éster seguida de una reacción de policondensación. En el reactor de intercambio de éster, se hacen reaccionar catalíticamente los materiales brutos DMT y EG produciendo BHET y otros oligómeros de bajo peso molecular. Tras la terminación de la reacción de intercambio de éster, se mezcla de 10 a 30% de PET de desecho en escamas en un mezclador con el BHET y otros oligómeros inferiores. Se filtra entonces la masa fundida completa antes de bombear a un prepolimerizador, seguido de un polimerizador final para la reacción de policondensación. Se filtra el polímero resultante y se bombara a un extrusor para producir película o fibra. El problema que resuelve la patente de Fisher es usar PET de desecho como alimentación variable al procedimiento de

polimerización continua para mantener existencias constantes en los polimerizadores independientes de la demanda de salida. Este procedimiento no añade metanol, agua ni glicol adicionales, pero requiere un tiempo de reacción adicional (el tiempo de residencia del mezclador) y usa desechos no transparentes.

5 La patente japonesa 10-310.637 de Masao y Toshio da a conocer un procedimiento de producción de poliéster de ácido tereftálico/etilenglicol que incluye alimentar desecho fundido al esterificador junto con los materiales brutos: ácido tereftálico y etilenglicol. Para mantener el color, el contenido de antimonio del desecho debe ser menor de 10 partes por millón y el de fósforo menor de 20 partes por millón, siendo germanio el catalizador preferido. La despolimerización del desecho fundido lleva 1 hora, y se añade el desecho fundido al esterificador con los materiales brutos.

10 La patente india 158.902 de fecha 11 de febrero de 1987 da a conocer una polimerización por lotes que prepara poliéster usando tereftalato de dimetilo y etilenglicol. Se pone en contacto el desecho con un prepolímero que tiene un GP de 2 a 60. El desecho se añade en forma sólida.

15 Existe la necesidad en la técnica de proporcionar un procedimiento continuo eficaz y económico que no requiera metanol, agua ni glicol adicionales, que no requiera aditivos compensadores de color, que no requiera etapas de procedimiento adicionales y que no requiera tiempo de reacción adicional necesario para preparar poliéster que contiene poliéster de desecho.

Existe la necesidad en la técnica de producir poliéster transparente que tenga poliéster de desecho en el mismo que sea aplicable para aplicaciones de pureza alimentaria.

20 Existe la necesidad en la técnica de preparar poliéster claro que tenga hasta un 50% en peso de poliéster de desecho reciclado que sea útil para aplicaciones de pureza alimentaria, y particularmente botellas claras para la industria de las bebidas, en el que el procedimiento de producción no cree color.

Sumario de la invención

25 La presente invención trata de un procedimiento para preparar poliéster que contiene hasta un 50% en peso de poliéster de desecho reciclado transparente. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo que tiene un esterificador y dos o más polimerizadores. El procedimiento de despolimerización en equilibrio de la presente invención no requiere tiempo de reacción adicional más allá del normalmente necesario para producir poliéster virgen. La despolimerización del desecho se controla introduciendo el desecho en el esterificador en forma fundida, en cualquier momento después de que los contenidos del esterificador tengan un GP de más de aproximadamente 1,5.

30 En su sentido más amplio, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo para preparar poliéster que contiene poliéster de desecho transparente que comprende las etapas de: 1) proporcionar continuamente una corriente que contiene oligómeros que tienen un GP de al menos aproximadamente 1,5; 2) alimentar continuamente desecho de poliéster transparente a un extrusor; 3) fundir continuamente en dicho extrusor dicho poliéster de desecho; 4) extruir continuamente dicho poliéster fundido en dicha corriente que contiene oligómeros; 5) completar continuamente la esterificación creando una mezcla prepolimérica y 6) polimerizar continuamente dicha mezcla prepolimérica produciendo así poliéster que contiene poliéster transparente de desecho adecuado para aplicaciones de pureza alimentaria.

40 El poliéster que contiene polímero de desecho es transparente y puede solidificarse en un producto adecuado para moldeado por inyección hasta una preforma de botella como es conocido en la materia. La preforma de botella puede moldearse por soplado de la forma estirada hasta una botella de plástico útil como envase para refrescos o agua, como es conocido en la materia.

Breve descripción de los dibujos

Puede obtenerse una mejor comprensión de la invención a partir de los dibujos, en los que:

45 La Figura 1 es una gráfica de la distribución de peso molecular, en D_w , de 1) la mezcla oligomérica en el punto de adición de desecho, 2) el prepolímero que deja el esterificador y 3) el poliéster de desecho que se alimenta al esterificador.

La Figura 2 es una gráfica de comparación de la distribución de peso molecular en D_w del prepolímero que deja el esterificador, del control que no tiene poliéster de desecho en el mismo (poliéster virgen) y de aquel en que se añadió un 10% de poliéster de desecho.

50 La Figura 3 es una gráfica de comparación del peso molecular del prepolímero que deja el esterificador, en D_w , del control que no tiene poliéster de desecho en el mismo (poliéster virgen) y de aquel en que se añadió un 20% de poliéster de desecho.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los poliésteres de la presente invención se fabrican mediante un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo incluye un esterificador y al menos dos polimerizadores. Los materiales brutos y cualquier catalizador necesario se alimentan al esterificador a una presión de 0-500 kPa y a una temperatura de entre aproximadamente 240 y 280°C, con la retirada continua de metanol o agua, dependiendo de los materiales brutos de partida. El tiempo de reacción en el esterificador es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 75 minutos, cuando se alcanza un GP de al menos aproximadamente 1,5. Se añade entonces el polímero de desecho fundido al esterificador y la reacción puede continuarse durante aproximadamente 75 minutos a aproximadamente 90 minutos. Este procedimiento no aumenta el tiempo de reacción de esterificación por encima del de un procedimiento convencional que no tenga adición de desecho. Los reactantes del esterificador se transfieren continuamente al primer polimerizador (polimerizador bajo). El polimerizador bajo tiene un ligero vacío, preferiblemente menor de aproximadamente 26,7 kPa absolutos y funciona a entre aproximadamente 240 y 300°C durante aproximadamente 30 a 75 minutos. Se transfieren entonces continuamente los reactantes a uno o más polimerizadores altos en que el vacío se aumenta a aproximadamente 1,3 kPa absolutos, preferiblemente a menos de aproximadamente 0,67 kPa y la temperatura es de aproximadamente 260 a 300°C durante aproximadamente 45 minutos a 90 minutos.

Se retira continuamente glicol de la polimerización única o de los polimerizadores bajo y alto. Se añaden típicamente catalizadores de policondensación tales como compuestos de antimonio o titanio con los materiales brutos o en las etapas iniciales de polimerización. El resultado (mezcla oligomérica) al final del esterificador es principalmente BHET (y quizás algo de tereftalato de monohidroxietilo (MHET) y otros oligómeros (tales como dímeros y trímeros de BHET), y el grado de polimerización (GP) es de al menos aproximadamente 1,5 y preferiblemente de 5 a 10.

Se producen poliésteres adecuados a partir de la reacción del componente de diácido o diéster que comprende al menos un 65% en moles de ácido tereftálico o tereftalato de dialquilo C₁-C₄, preferiblemente al menos un 70% en moles, más preferiblemente al menos un 75% en moles, aún más preferiblemente al menos un 95% en moles; y un componente de diol que comprende al menos un 65% en moles de etilenglicol, preferiblemente al menos un 70% en moles, más preferiblemente al menos un 75% en moles, aún más preferiblemente al menos un 95% en moles. Es también preferible emplear el componente de diácido en lugar del diéster. Los componentes preferidos son TA, si se emplea un diácido, DMT si se emplea un diéster y EG para el componente de diol. El porcentaje molar para todo el componente de diácido suma 100% en moles y el porcentaje molar para todo el componente de diol suma 100% en moles.

Cuando se modifican los componentes de poliéster con uno o más componentes diol distintos de etilenglicol, pueden seleccionarse los componentes de diol adecuados de los poliésteres descritos de 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol y dioles que contienen uno o más átomos de oxígeno en la cadena, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o mezclas de estos y similares. En general, estos dioles contienen de 2 a 18, preferiblemente de 2 a 8, átomos de carbono. Los dioles cicloalifáticos pueden emplearse en su configuración cis o trans o como mezclas de ambas formas. Son componentes de diol modificadores preferidos 1,4-ciclohexanodimetanol o dietilenglicol o una mezcla de estos.

Cuando los componentes de poliéster se modifican con uno o más componentes de ácido distintos de ácido tereftálico, los componentes de ácido adecuados (ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos o aromáticos) del poliéster lineal pueden seleccionarse, por ejemplo, de ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-diciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanoico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido dibenzoico o mezclas de estos y similares. En la preparación de polímeros, a menudo es preferible usar un derivado funcional de ácido del mismo tal como el éster dietilo o dipropilo del ácido dicarboxílico. Los anhídridos o haluros de ácido de estos ácidos como modificadores generalmente retardan la velocidad de cristalización en comparación con el ácido tereftálico. Por consiguiente, su uso en la preparación de poliéster es también bien conocido en la materia.

Se contempla también por la presente invención un poliéster modificado preparado haciendo reaccionar al menos un 65% en moles de tereftalato a partir de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo con cualquiera de los comonomeros anteriores. Se contempla particularmente hacer reaccionar de aproximadamente 97-98% en moles de TA, 2-3% en moles de ácido isoftálico y 100% en moles de EG. El % en moles de todos los diácidos es de 100% en moles, y el % molar de todos los dioles es de 100% en moles.

La producción convencional de PET es bien conocida en la materia y comprende hacer reaccionar TA con EG a una temperatura de aproximadamente 240 a 280°C formando BHET, quizás algo de MHET y oligómeros de estos y agua. Debido a que la reacción es reversible, se retira continuamente el agua, llevando la reacción a la producción de BHET y oligómeros de bajo peso molecular. Durante la reacción de ácido tereftálico y etilenglicol, no es necesario que esté presente catalizador. A continuación, la mezcla esterificada experimenta una reacción de policondensación, formando el polímero. Durante la reacción de policondensación, se prefiere un catalizador tal como antimonio (Sb) o titanio. Hacer reaccionar diésteres de ácidos dicarboxílicos tales como DMT con EG es el otro procedimiento convencional de preparación de PET. En este procedimiento, se usan catalizadores tales como cinc, cobalto, manganeso y/o magnesio, y la temperatura está en el intervalo de aproximadamente 240-280°C, formando metanol,

BHET y otros oligómeros. Debido a que la reacción es reversible, se retira continuamente el metanol, llevando la reacción a la producción de BHET. Después de ello, los productos de reacción experimentan policondensación. La manera de producir el poliéster de la presente invención de manera convencional es aceptable para la presente invención.

5 Al preparar preformas de botella y botellas de plástico a partir de las preformas, a menudo se desea producir el polímero más limpio y más transparente. Por consiguiente, cuantos menos aditivos se empleen, más claro y transparente será el polímero producido. Por otro lado, a veces es deseable preparar una botella o botellas de plástico transparente coloreado con otras características deseadas, y por tanto el uso de una variedad de aditivos convencionalmente conocidos está también dentro del alcance de la presente invención. Por consiguiente, pueden
10 añadirse diversos pigmentos, tintes, agentes de ramificación, agentes retardantes de la cristalización, agentes de recalentamiento y otros agentes típicos al polímero, generalmente durante o cerca del final de la reacción de policondensación. Los aditivos exactos deseados y el lugar de introducción en la reacción no forman parte de esta invención y esta tecnología es bien conocida en la materia. Puede emplearse cualquier sistema convencional y los especialistas en la materia pueden seleccionar entre los diversos sistemas de introducción de aditivos para
15 conseguir el resultado deseado.

Convencionalmente, el poliéster que se produce para botellas se polimeriza en estado sólido hasta una mayor VI. Este procedimiento reduce también el nivel de acetaldehído residual en la resina. La polimerización en estado sólido puede realizarse en unidades por lotes o continuas. La polimerización en estado sólido de resina de botella es bien conocida por los especialistas en la materia.

20 La presente invención toma poliéster de desecho transparente, preferiblemente lavado, obtenido del reciclado de botellas de poliéster, lo introduce en un extrusor, calienta el poliéster de desecho transparente en el extrusor hasta que se funde y extruye el poliéster transparente fundido en una corriente que contiene una mezcla de oligómeros. En un procedimiento continuo, la corriente de mezcla de oligómeros está presente durante la última etapa de operación del esterificador. Opcionalmente, puede emplearse un filtro para filtrar cualquier gel polimérico, trozo de papel u otro
25 componente no poliéster que esté presente después de la extrusión pero antes de la introducción en la corriente de mezcla oligomérica.

La presente invención emplea un extrusor en lugar de una válvula giratoria para introducir el poliéster de desecho fundido en la mezcla oligomérica porque evita la fuga de vapor de glicol y tiene suficiente presión para una filtración opcional. Se emplea poliéster de desecho fundido porque usar escamas u otra forma de desecho sólida aumenta el
30 tiempo de residencia del procedimiento global -el tiempo de residencia aumenta para permitir que la forma sólida se funda. La temperatura de fusión del poliéster de desecho es generalmente de aproximadamente 265 a 285°C, dependiendo del poliéster o copoliéster que se esté produciendo. Se prefiere que la tolva contenga el desecho para purgar con nitrógeno para evitar que entre oxígeno en el procedimiento. Es conocido que el poliéster tiene una recuperación de humedad de aproximadamente un 1% en peso. Normalmente, el polímero de poliéster se seca antes de alimentar al extrusor para evitar la pérdida de peso molecular. Al emplear un extrusor con el PDE de la presente invención, el ligero exceso de humedad inicia ventajosamente la despolimerización parcial. El poliéster de
35 sobra fundido parcialmente despolimerizado puede extruirse a temperaturas menores y es más fácil de filtrar porque tiene un menor peso molecular. Secar antes de alimentar puede ser necesario para ciertos diseños de extrusor para mantener una alimentación uniforme del desecho fundido. Opcionalmente, puede añadirse una pequeña cantidad de glicol (de aproximadamente 1-4%) al poliéster de desecho fundido para conseguir una despolimerización adicional y reducir la temperatura del extrusor. El poliéster de desecho fundido parcialmente despolimerizado tiene una baja viscosidad que ayuda a su mezclado con la mezcla oligomérica. Por tanto, es más económico debido a que no son necesarios componentes adicionales, no es necesario secar el desecho y no hay aumento del tiempo de residencia en los reactores. Menos tiempo de residencia es más económico, y hay menos degradación del polímero resultante.

45 Un extrusor ventilado tiene rasgos ventajosos para la presente invención, tales como ayudar a retirar cualquier disolvente y producto volátil del desecho fundido, pero no es necesario. Por tanto, la presente invención puede emplear extrusores ventilados o no ventilados. El extrusor de la presente invención puede ser cualquier extrusor comercialmente disponible. Opcionalmente, se aplica vacío a la ventilación para ayudar a retirar los materiales orgánicos volátiles y cualquier agua del desecho fundido. Es también opcional un filtro o cambiador de criba tal que
50 el desecho fundido pase a través de un cambiador de criba continuo para retirar cualquier material sólido tal como papel, metanol u otros contaminantes encontrados típicamente en escamas de PET postconsumo. Cualquier componente volátil restante se retirará durante el procedimiento de polimerización a alto vacío y alta temperatura.

Actualmente, la FDA y organizaciones europeas equivalentes no especifican el grado de polimerización requerida para ser un procedimiento de reciclado terciario. Al extruir el poliéster de desecho en una corriente que contiene
55 mezcla oligomérica en las últimas etapas del esterificador, las reacciones en estas etapas del procedimiento controlan el grado de despolimerización. Esto puede ser particularmente útil en caso de que la FDA o regulaciones europeas similares requieran que para aplicaciones de pureza alimentaria el PET de desecho deba despolimerizarse por debajo de un peso molecular específico de, digamos, aproximadamente 1000 Da (un grado de polimerización (GP) de aproximadamente 5). Por lo tanto, no es necesario despolimerizar el poliéster de desecho de vuelta a sus
60 materiales brutos. Los presentes inventores han reconocido que el poliéster de desecho fundido introducido en una corriente que contiene una mezcla oligomérica durante la esterificación se somete siempre después al alto vacío y la

alta temperatura del polimerizador. Estas condiciones retiran cualquier disolvente o producto volátil que pueda no haberse retirado anteriormente en el procedimiento de la presente invención por las condiciones del procedimiento de extrusión, especialmente cuando se ventila/aplica vacío y/o se filtra, por ejemplo, tal que el resultado del procedimiento de la presente invención sea adecuado para aplicaciones de pureza alimentaria, como se demostrará más adelante.

Es un rasgo de los polímeros de policondensación que la distribución de peso molecular será la “distribución de tamaño más probable” (P.J. Flory “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press 1953). Esto es debido a una reacción de intercambio entre, por ejemplo, un grupo hidroxilo terminal de una molécula y un grupo éster interunitario de otra. Sin vincularse a teorías, se cree que el desecho fundido se despolimeriza rápidamente mediante su reacción de intercambio, formando la distribución de tamaño más probable. La presencia de glicol libre en la mezcla oligomérica ayudará también a la despolimerización del desecho fundido. No hay evidencias de especies de mayor peso molecular inicialmente en el desecho (Figura 1). Las Figuras 2 y 3 ilustran que no se requiere un tiempo de reacción adicional en el esterificador secundario para que ocurra este procedimiento de despolimerización en equilibrio. Se ha estimado un tiempo de esterificación secundario mínimo de 20 minutos para la presente invención.

La cantidad de desecho de poliéster transparente de desecho puede estar en el intervalo de hasta aproximadamente 50% en peso del poliéster. Preferiblemente, se lava el desecho postconsumo y se retiran las impurezas (etiquetas, tapas de botella, etc.) por flotación o mediante cualquier procedimiento convencional similar de la materia.

Procedimientos de ensayo

La viscosidad intrínseca (VI) se determina calentando 0,2 g de la composición polimérica en 20 ml de ácido dicloroacético hasta disolución. La viscosidad relativa (VR) se mide a 25°C usando un viscosímetro Ubbelohde. La VR se convierte en VI usando la ecuación: $VI = [(VR-1) \times 0,691] + 0,063$.

Se midió el contenido de metal elemental de las muestras de polímero molidas con un Atom Scan 16 ICP Emission Spectrograph. Se disolvió la muestra calentando en etanolamina y, al enfriar, se añadió agua destilada. Se centrifugó la solución y se analizó el líquido sobrenadante.

Se determinó el color de los chips poliméricos mediante la norma ASTM D 6290-98 usando un espectrofotómetro Minolta Chroma-Meter CR-310, y se reseñó como L*, a* y b* de CIE. Se midió también la turbidez de las preformas usando este instrumento.

Se midió la distribución de peso molecular con un cromatógrafo de permeación en gel Waters. El disolvente era triclorometano/hexafluoro-2-propanol (97/3 v/v), y se calibró la columna con patrones de poliestireno.

Ejemplos

Se usó para todos las pruebas una unidad de polimerización continua que tiene un rendimiento nominal de 35 kg/h. Para simular en un solo esterificador la adición de poliéster de desecho a una corriente oligomérica que tiene un GP de al menos 1,5, se separó el esterificador en 2 etapas, seguido de polimerizadores bajo y alto.

Ejemplo 1

Se manejó la unidad usando una relación de EG/TA de 1,15. La formulación contenía 2,3% en peso de ácido isoftálico (IPA) y utilizó 220 ppm de Sb como catalizador y 35 ppm de cobalto (Co) (acetato de cobalto) y 35 ppm de fósforo (P) (ácido polifosfórico). Se obtuvo la escama de desecho de Nationwide (Polkton, Carolina del Norte, EE.UU.) y contenía 230 ppm de Sb y 1,5% en peso de IPA.

Se realizaron cinco series. La serie 1 era el control al que no se había añadido poliéster de desecho, la serie 2 contenía un 10% de poliéster de desecho, las series 3, 4 y 5 contenían un 20% de poliéster de desecho. Se extruyó el desecho a través de un extrusor calentado eléctricamente, sin purga de nitrógeno en la tolva, y se filtró usando un filtro de malla 20-30. Se introdujo el desecho fundido en la entrada de la segunda etapa del esterificador, en donde el GP de oligómero era de 2,5. Se añadió Co adicional en las series 4 y 5. El tiempo de residencia en la segunda etapa fue de 75 min, y la temperatura fue de 270°C, dando como resultado un GP de prepolímero de 5,5. Se polimerizó este prepolímero. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

Nº de serie	Descripción	Co ppm	VI	L*	a*	b*
1	Control	35	0,634	55,8	-0,3	-0,3
2	10% de escamas	35	0,637	56,2	-1,1	2,1
3	20% de escamas	35	0,634	56,0	-1,6	3,7

ES 2 426 746 T3

4	20% de escamas	50		54,3	-1,2	2,6
5	20% de escamas	65		54,2	-1,0	1,8

Se muestran en la Figura 1 para la serie 1 la distribución de peso molecular (MWD) del material que sale de la primera etapa, segunda etapa y desecho. Las Figuras 2 y 3 muestran la MWD del prepolímero que sale de la segunda etapa para las series 2 y 3. Las Figuras 2 y 3 muestran que el desecho se ha despolimerizado y no tenía efecto sobre la MWD del prepolímero, concretamente, se mantuvo la MWD de equilibrio.

Adicionalmente, las resinas de todas las series se polimerizaron en estado sólido hasta una VI diana de 0,835. Se moldearon por inyección las resinas hasta preformas de 27,2 g a 271°C. Se calentaron las preformas a aproximadamente 100-120°C y se moldearon por soplado en botellas perfiladas de 567 g a una relación de estiramiento de aproximadamente 12,5. Todas las botellas tenían un buen color y una mínima pérdida de VI, dentro de los intervalos aceptables de las resinas comercialmente disponibles. Se efectuó un ensayo de acetaldehído en estas botellas y no se obtuvieron diferencias significativas en los resultados.

Ejemplo 2

Este ejemplo usaba las mismas condiciones de procedimiento que el ejemplo 1, con una VI diana de 0,635. Se suministró el material de desecho por UltePET LLC (Albany, Nueva York, EE.UU) tanto en forma de aglomerado como de escama. Este material contenía un 2,3% en peso de IPA y 230 ppm de Sb. Para los controles, se usó PET virgen (T86 de KoSa) como materia prima de desecho. Todas las series contenían 35 ppm de Co, excepto la serie 11 en que eran 50 ppm. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

Nº de serie	% de desecho	Tipo de desecho	L*	a*	b*
6 Control	10	T86	54,9	-0,4	-0,6
7 Control	35	T86	52,9	-0,6	0,2
8	20	Escamas	53,6	-1,1	0,8
9	20	Aglomerados	53,9	-1,0	0,9
10	35	Aglomerados	52,2	-1,4	1,8
11	35	Aglomerados	53,0	-1,1	1,1

Estas series ilustran que el procedimiento de despolimerización no añade color al producto final y la forma del material de desecho no afecta al color del polímero.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó la mezcla oligomérica usando EG/DMT en una relación molar de 3,7 usando acetato de manganeso (75 ppm de Mn) como catalizador de intercambio de éster. El nivel de Sb era de 358 ppm, se añadió 2,5% en peso de IPA y la VI del polímero diana era de 0,635. Se usaron dos tipos de aglomerados de desecho de CeDo Recycling (Beek, Holanda), uno claro y otro azul (que contenía hasta un 50% de desecho de botellas azules/verdes). Se añadió Co adicional a las series 14-16 para controlar el color del polímero final. El GP de oligómero en el punto de inyección de desecho era de 2,5. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

Nº de serie	% de desecho	Tipo de desecho	Co ppm	L*	a*	b*
12	0		23	63,8	-0,8	0,0
13	20	T86	23	63,2	-1,0	0,4
14	20	Claro	44	59,6	-1,2	1,2
15	20	Azul	35	55,7	-2,6	1,9
16	30	Claro	60	57,3	-0,8	0,4

Adicionalmente, las resinas de todas las series se polimerizaron en estado sólido hasta una VI diana de 0,835. Se moldearon por inyección las resinas hasta preformas de 27,2 g a 271°C. Se calentaron las preformas a aproximadamente 100-120°C y se moldearon por soplado en botellas perfiladas de 567 g a una relación de estiramiento de aproximadamente 12,5. No había diferencias significativas en las propiedades físicas de las botellas ni en el nivel de acetaldehído entre las series. Los datos de color para las preformas se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

Nº de serie	Turbidez, %	L*	a*	b*
12	7,4	87,8	-0,4	1,8
13	9,4	90,5	-0,4	1,5
15	11,2	88,0	-1,2	3,5
16	10,6	88,9	-0,6	2,4

Incluso la serie 15, en la que se usó un 20% de desecho azul/verde, satisfizo el estándar industrial de amarilleamiento de preforma, b* de menos de 6, y una turbidez de menos de 15%. Las botellas eran visualmente aceptables con respecto a color y transparencia.

Ejemplo 4

Para demostrar que este procedimiento producirá una resina adecuada para contacto alimentario, se usaron las directrices de la FDA. La FDA recomienda ("Points to Consider for the Use of recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations") usar benzofenona como contaminante polar no volátil y tolueno como contaminante no polar volátil.

Usando un procedimiento de DMT en lotes, se añadieron botellas de poliéster molido junto con 1000 ppm de benzofenona y 1000 ppm de tolueno basándose en la cantidad de desecho reciclado, después de la reacción de intercambio de éster, antes de la policondensación. Se añadió el poliéster reciclado a un nivel de 10 y 35%. Se analizaron en el poliéster resultante benzofenona y tolueno. En ambos contenidos de reciclado de 10 y 35%, se encontró que estos contaminantes estaban por debajo del nivel de detección de 0,1 ppm. Esto está muy por debajo del nivel umbral de impurezas de 0,215 ppm establecido (FDA) para el uso de desechos postconsumo en aplicaciones de envasado alimentario. Usar este procedimiento para un procedimiento continuo, debería proporcionar resultados similares.

Por tanto, resulta evidente que se ha proporcionado, de acuerdo con la invención, un procedimiento que satisface totalmente los objetos, objetivos y ventajas expuestos anteriormente. Aunque la invención se ha descrito junto con realizaciones específicas de la misma, resulta evidente que serán evidentes muchas alternativas, modificaciones y variaciones para los especialistas en la materia a la vista de la descripción anterior. Por consiguiente, se pretende englobar todas dichas alternativas, modificaciones y variaciones para que entren dentro del espíritu y amplio alcance de la presente invención.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar poliéster de pureza alimentaria que contiene poliéster de desecho transparente, que comprende: proporcionar continuamente una corriente que contiene oligómeros con un GP de al menos aproximadamente 1,5, alimentar continuamente desecho de poliéster transparente a un extrusor, fundir continuamente dicho desecho de poliéster transparente en dicho extrusor, extruir continuamente dicho desecho de poliéster fundido en dicha corriente que contiene oligómeros, creando un prepolímero, y polimerizar continuamente dicho prepolímero, produciendo poliéster de pureza alimentaria transparente.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho desecho de poliéster es de productos de reciclado postconsumo o de desechos de producción o una combinación de los mismos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de fusión de dicho desecho de poliéster incluye una etapa de ventilación para ventilar disolventes o algunos productos volátiles de dicho desecho de poliéster fundido.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicha ventilación incluye una etapa de vacío.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho poliéster fundido comprende hasta un 50% en peso de dicho poliéster.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye la etapa adicional de filtrar dicho poliéster fundido antes de dicha etapa de extrusión.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho desecho de poliéster se seca antes de la alimentación.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha alimentación se realiza bajo atmósfera de nitrógeno.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de fusión incluye la etapa de añadir glicol a dicho desecho de poliéster fundido.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha corriente que contiene oligómeros es de las etapas tardías de una reacción de esterificación en un solo esterificador.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho desecho que contiene poliéster experimenta polimerización en estado sólido formando un producto.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dicho producto experimenta moldeo por inyección hasta una preforma.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho desecho que contiene poliéster experimenta moldeo por inyección hasta una preforma.
14. El procedimiento de la reivindicación 12 o 13, en el que dicha preforma experimenta moldeo por soplado y estirado hasta una botella.

Figura 1

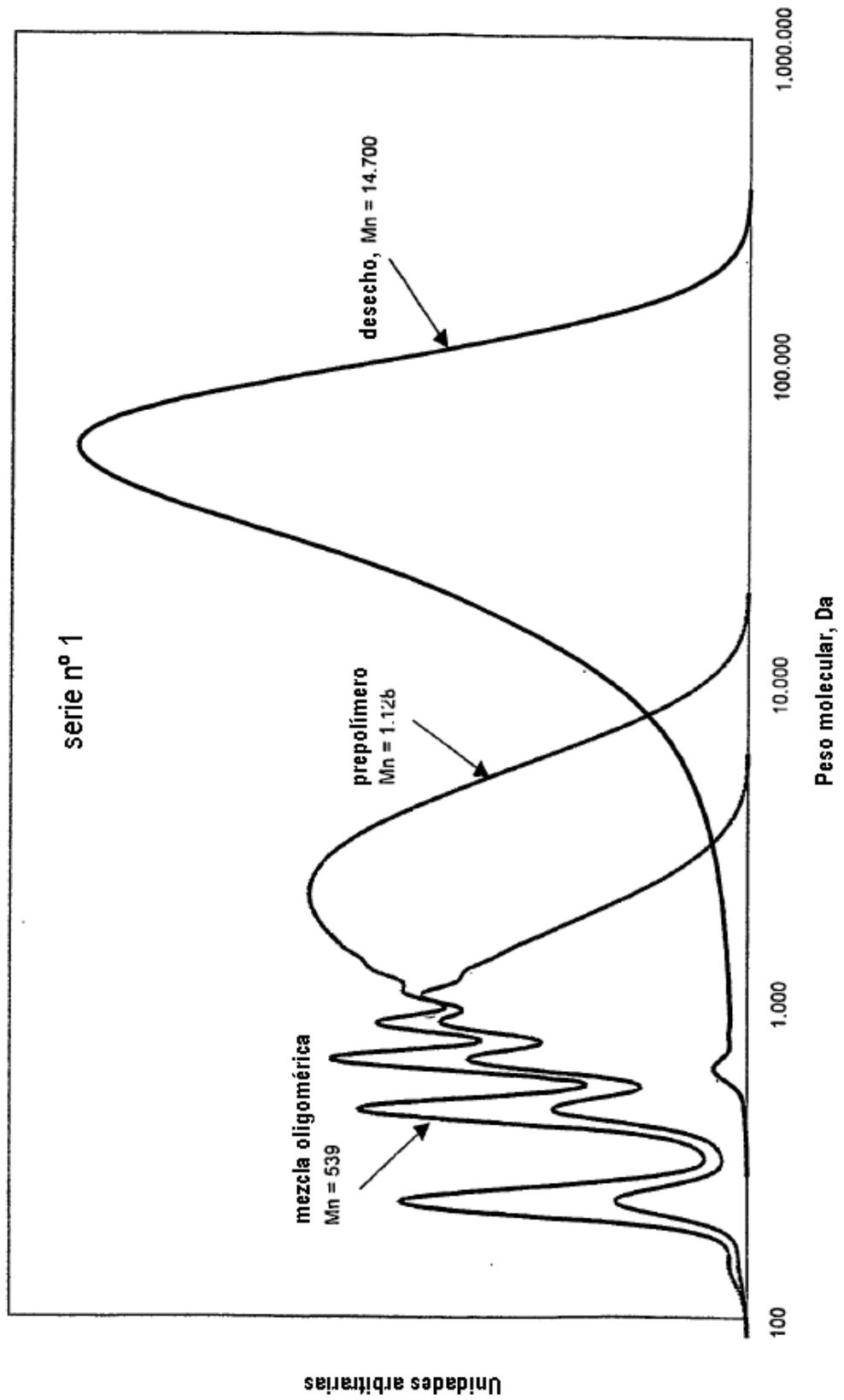


Figura 2

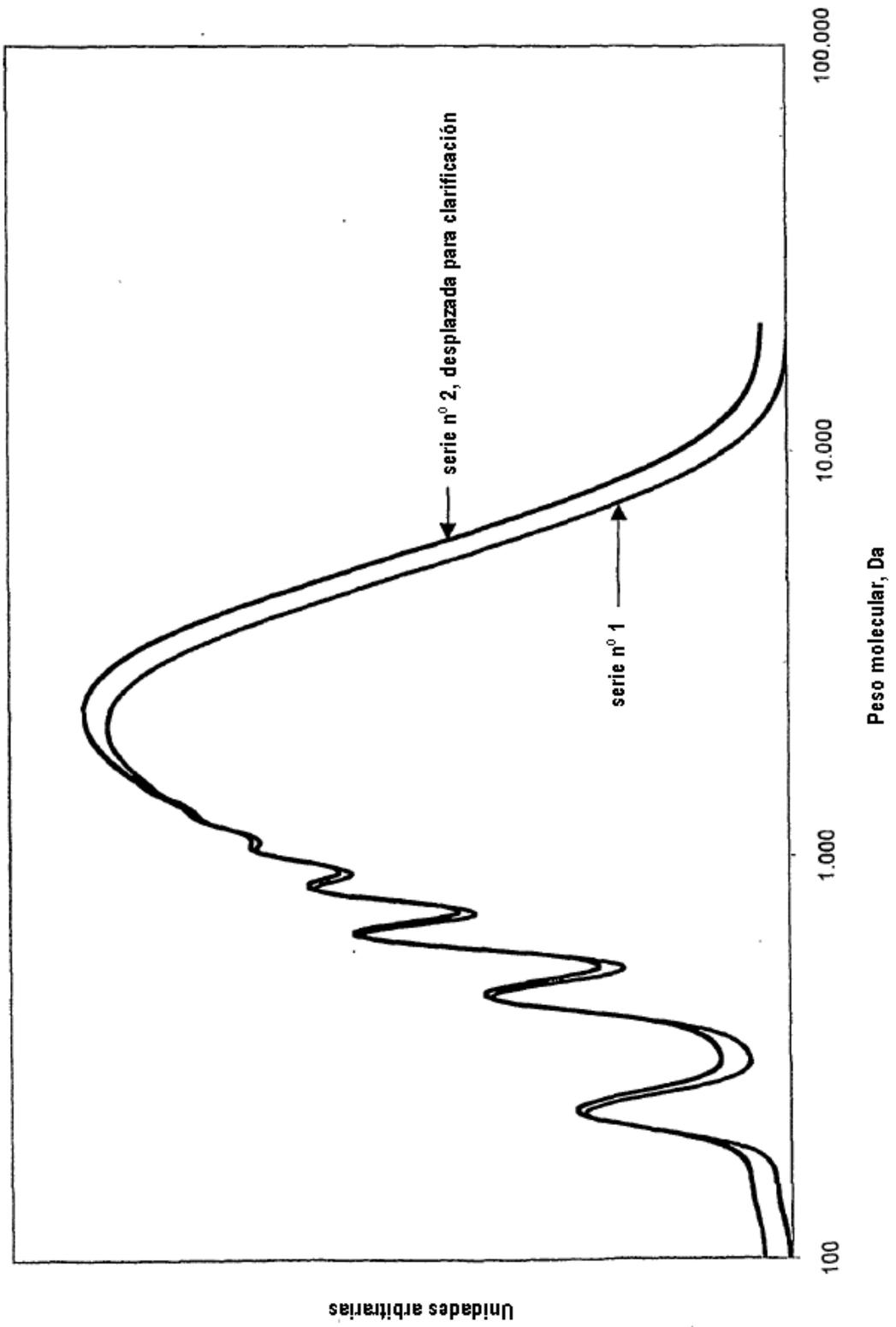


Figura 3

