

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 107**

51 Int. Cl.:

C08J 11/04 (2006.01)

C08J 11/06 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10194721 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2463338**

54 Título: **Procedimiento para la optimización del comportamiento de cristalización de masas moldeables de poliéster**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2013

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**PLUTOWSKI, UIRICH DR. y
BIENMÜLLER, MATTHIAS DR.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 433 107 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 optimización del comportamiento de cristalización de masas moldeables de poliéster

5 La invención se refiere a composiciones a base de poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno) con un comportamiento de cristalización optimizado y a consiguientes procedimientos de procesamiento optimizados en el moldeo por inyección así como a productos que van a fabricarse a partir de éstas en particular con cristalinidad optimizada.

10 Composiciones que contienen poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(tereftalato de etileno) (PET) se usan con frecuencia en la práctica para fabricar piezas moldeadas por inyección. Tales piezas moldeadas por inyección muestran por regla general propiedades ventajosas en relación a valores característicos mecánicos buenos en combinación con buena superficie. Sin embargo es desventajoso que tales composiciones en el procedimiento de moldeo por inyección requieran altas temperaturas de herramienta, dado que únicamente puede conseguirse así
15 una cristalización suficiente del PET. Las altas temperaturas de herramienta plantean requerimientos técnicos más altos de la unidad de moldeo por inyección y conducen a tiempos de ciclo más largos.

La velocidad de cristalización total de poliésteres puede elevarse mediante distintos aditivos de nucleación, tales como por ejemplo minerales, sales, pigmentos, etc. Tales agentes de nucleación heterogéneos pueden influir
20 desventajosamente, sin embargo, en las propiedades mecánicas y/o la estabilidad del poliéster. La patente estadounidense 3.833.535 describe la adición de agentes de nucleación a poliésteres y la patente estadounidense 5.344.892 describe la adición de una sal de metal alcalino de un polifeniléneter como agente de nucleación para influir en la cristalinidad. El documento EP 1.3776.37 B1 describe la mejora de la cristalinidad de resinas de poliéster cicloalifáticas termoplásticas y una buena procesabilidad resultante de esto mediante la adición de fluoropolímero.
25 Una influencia técnica de procedimiento del comportamiento de cristalización de plásticos de PET se conoce por el documento DE 202004020483 U1. Es desventajoso en las composiciones o variantes de procedimiento descritos en el estado de la técnica el hecho de que mediante la adición de coadyuvantes deben tolerarse inconvenientes en las demás propiedades de las composiciones.

30 El documento US 2004/209984 A1 describe el uso de PBT con material reciclado de PET como poliéster. Además da a conocer este documento el uso de tartrato de sodio o tartrato de potasio para mejorar la cristalización.

El documento US 4436860 A describe la combinación de PET, PBT y fibras de vidrio para composiciones que presentan una alta cristalinidad. Pueden usarse preferentemente agentes de nucleación. No se da a conocer ningún
35 material reciclado de PET.

El documento US 2008/052998 A1 describe composiciones que presentan una buena capacidad de flujo y emisión reducida. Estas composiciones de poliéster están constituidas por PET, talco, agente lubricante y alcohol. PET puede ser material reciclado de PET. No se da a conocer ningún efecto sobre la cristalinidad.
40

El documento US 4444931 A describe composiciones de PET y PBT y sulfato de bario (entre otras cosas). No se realiza ningún secado de los polímeros antes del mezclado.

45 El documento GB 1386548 A describe composiciones de PBT, fibras de vidrio y PET con estabilidad dimensional.

El documento CN 101724229 A describe el uso de mezclas PET/agente de nucleación en composiciones de PBT (cristalinidad). Pueden estar presentes otros aditivos.

50 El objetivo de la presente invención consiste por tanto en facilitar composiciones que contienen PBT y PET, que presentan un comportamiento de cristalización optimizado y como consecuencia de esto un comportamiento de procesamiento optimizado sin que sea necesaria forzosamente la adición de otros coadyuvantes.

La solución del objetivo y objeto de la presente invención es un procedimiento para la optimización del comportamiento de cristalización de masas moldeables de poliéster o de la cristalinidad de los productos que van a
55 fabricarse a partir de las mismas, caracterizado por que se usa una composición que contiene PBT y PET en una proporción en peso de 5:1 a 0,2:1, preferentemente de 2,2:1 a 0,5:1, en particular preferentemente de 1,5:1 a 0,8:1, presentando el PET un contenido de sodio y/o potasio, preferentemente un contenido de sodio, de 1 a 10000 ppm, preferentemente de 3 a 5000 ppm, de manera especialmente preferente superior a 7 a 1000 ppm, y el PET se usa en forma de material reciclado de granulado, copos o material molido y se obtiene el PET según las etapas de
60 procedimiento

a) lavar el PET, preferentemente copos de PET que se obtienen mediante trituración de botellas de PET usadas, con agua que contiene solución alcalina,

65 b) fundir y mezclar el PET en un preparador de mezclas, dado el caso aplicar vacío (desgasificación) con o sin extracción para la eliminación de contaminaciones volátiles, a continuación descargar y solidificar la masa

fundida y granular.

La presente invención se refiere sin embargo también al uso de granulado, copos o material molido de material reciclado de PET con una longitud de borde máxima de 15 mm para la optimización del comportamiento de cristalización de masas moldeables de poliéster o de la cristalinidad de los productos que van a fabricarse a partir de las mismas, caracterizado por que en las composiciones a base de PBT y PET se usan éstos en una proporción en peso de 5:1 a 0,2:1, preferentemente 2,2:1 a 0,5:1, en particular preferentemente 1,5:1 a 0,8:1 y el PET presenta un contenido de sodio y/o potasio de 1 a 10000 ppm, preferentemente de 3 a 5000 ppm, de manera especialmente preferente superior a 7 a 1000 ppm que resulta mediante lavado del PET con agua que contiene solución alcalina, usándose agua que contiene solución de hidróxido de sodio y/o solución de hidróxido de potasio.

PET o PBT son sustancias de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados que pueden reaccionar, preferentemente ésteres dimetilicos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

Pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados que pueden reaccionar) y los respectivos dioles alifáticos con 2 (en caso del PET) o 4 átomos de C (en caso del PBT) según procedimientos conocidos (Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

Poli(tereftalatos de etileno) (PET) o poli(tereftalatos de butileno) (PBT) preferentes contienen al menos el 80 % en mol, preferentemente el 90 % en mol, con respecto al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos el 80 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, con respecto al componente diol, de restos de etilenglicol o butanodiol-1,4.

Los poli(tereftalatos de etileno) o poli(tereftalatos de butileno) preferentes pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta el 20 % en mol de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con de 8 a 14 átomos de C o restos de ácidos dicarboxílicos alifáticos con de 4 a 12 átomos de C, tales como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético o ácido ciclohexanodicarboxílico.

Los poli(tereftalatos de etileno) o poli(tereftalatos de butileno) preferentes pueden contener además de restos de etilenglicol o butanodiol-1,4-glicol hasta el 20 % en mol de otros dioles alifáticos con de 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con de 6 a 21 átomos de C, preferentemente restos de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano-dimetanol-1,4, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 o -1,6,2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-β-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674 (= US 4 035 958), DE-A 24 07 776, DE A27 15 932 (= US 4 176 224)).

Los PET o PBT que van a usarse de acuerdo con la invención pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- o 4-hidroxilados o ácidos carboxílicos 3- o 4-básicos, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 19 00 270 (= US-A 3 692 744). Ciertos agentes de reticulación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritrol.

Los PET o PBT que van a usarse de acuerdo con la invención tienen preferentemente una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,3 cm³/g a 1,5 cm³/g, de manera especialmente preferente de 0,4 cm³/g a 1,3 cm³/g, en particular preferentemente de 0,5 cm³/g a 1,0 cm³/g respectivamente medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

Adicionalmente pueden usarse ventajosamente materiales reciclados de PET, también denominados *scrap-PET* (material desechado de PET).

Por materiales reciclados se entiende en general:

1) el denominado material reciclado post-industrial (también denominado material reciclado pre-consumidor): según esto se trata de desechos de producción en la policondensación, en la preparación de mezclas (por ejemplo mercancía no conforme a especificaciones) o en el procesamiento por ejemplo mazarotas en el procesamiento de moldeo por inyección, mercancía de partida en el procesamiento de moldeo por inyección o extrusión o cortes de borde de placas o láminas extruidas.

2) material reciclado post-consumidor: según esto se trata de artículos de plástico que se recopilan y se procesan tras el uso por el consumidor final. El artículo que domina con creces cuantitativamente son botellas moldeadas por soplado de PET para agua mineral, refrescos y zumos.

Los dos tipos de material reciclado pueden encontrarse o bien en forma original del artículo, en forma triturada (por ejemplo como copos), como material molido o en forma de granulado. En el último caso se funden y se granulan los

materiales reciclados brutos tras la separación y limpieza en una prensa extrusora. Mediante esto se facilita en la mayoría de los casos el manejo, la susceptibilidad de corrimiento y la capacidad de dosificación para otras etapas de procesamiento.

- 5 Pueden usarse materiales reciclados tanto granulados como que se encuentran como copos o material molido, debiendo ascender la longitud de borde máxima a 15 mm, preferentemente menor de 5 mm.

Debido a la división hidrolítica de poliésteres en el procesamiento (mediante trazas de humedad) se recomienda secar previamente el material reciclado. El contenido de humedad residual tras el secado asciende preferentemente a del 0,01 % al 0,7 %, en particular del 0,2 % al 0,6 %.

Se obtienen materiales reciclados de PET preferentemente adecuados de acuerdo con la invención según un procedimiento de acuerdo con los documentos DE 103 24 098 A1, WO 2004/009315 A1 o según el documento WO 2007/116022 A2.

15 El PET que va a usarse de acuerdo con la invención presenta un contenido de sodio y / o potasio, preferentemente un contenido de sodio, de 1 a 10000 ppm, preferentemente de 3 a 5000 ppm, de manera especialmente preferente superior a 7 a 1000 ppm. Si se usa material reciclado de PET, entonces se obtiene el contenido de metal alcalino necesario de acuerdo con la invención cuando se realiza PET según las etapas de procedimiento

20 a) lavar el PET, preferentemente copos de PET, que se obtienen mediante trituración de botellas de PET usadas, con agua que contiene solución alcalina, preferentemente agua que contiene solución de hidróxido de sodio y / o solución de hidróxido de potasio, de manera especialmente preferente agua que contiene solución de hidróxido de sodio,

25 b) fundir y mezclar el PET en un preparador de mezclas, preferentemente en un preparador de mezclas con varios husillos, dado el caso aplicar vacío (desgasificación) con o sin extracción para la eliminación de contaminaciones volátiles, en particular de acetaldehído y oligómeros, a continuación descargar y solidificar la masa fundida y granular.

30 c) después preferentemente la realización de una condensación posterior en fase sólida a vacío con o sin extracción o con paso de un gas inerte para la eliminación de contaminaciones residuales y/o elevación de la viscosidad

35 así como dado el caso una etapa de secado antes de la fusión y/o una etapa de cristalización entre la granulación y la condensación posterior en fase sólida según el documento WO 2004/106025 A1. Preferentemente se lava previamente el PET con agua que contiene solución alcalina en el intervalo de concentración del 1-10 %, de manera especialmente preferente del 3 % y de manera muy especialmente preferente se purifica finamente después con agua mezclada con tensioactivo o con vapor. Preferentemente se tritura, a este respecto, el PET antes del lavado y mediante lavado previo y/o separación se prepara, se limpia y/o se separa de suciedad gruesa y sustancias extrañas y se generan en particular copos de PET. La etapa de secado se realiza preferentemente con aire caliente o mediante tratamiento con ondas electromagnéticas, en particular infrarrojo o microondas, realizándose el secado preferentemente a temperaturas de 120 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente a 150 °C y durante un espacio de tiempo de 1 a 6 horas. La etapa de cristalización se realiza durante tanto tiempo hasta el PET alcanza una cristalinidad parcial, que impide una adhesión en el procesamiento posterior y preferentemente se alcanzan valores del 30 % al 50 %, de manera especialmente preferente del 40 % de cristalinidad parcial. La etapa de cristalización se realiza preferentemente a temperaturas de 130 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente a 140 °C durante de 10 a 20 min, preferentemente 15 min. En una forma de realización preferente se realiza la etapa de cristalización en un flujo de aire caliente, de manera especialmente preferente en un canal oscilante. La extracción se realiza preferentemente con gas inerte. El material de PET fundido se filtra dado el caso. Para lo cual se usan preferentemente filtros intercambiables y/o combinaciones de tamiz en forma de vela o en forma de disco con un tamaño de partícula de preferentemente menos de 100 micrómetros.

55 Como componente adicional, las composiciones de acuerdo con la invención en una forma de realización preferente pueden contener aún aditivos.

60 Los aditivos habituales son por ejemplo estabilizadores (por ejemplo estabilizadores UV, termoestabilizadores, estabilizadores de rayos gamma), antiestáticos, coadyuvantes de flujo, agentes ignífugos y sinergistas ignífugos, agentes de desmoldeo, modificadores elastoméricos, cargas y sustancias de refuerzo, aditivos de protección contra incendio, emulsionantes, agentes de nucleación, ablandadores, lubricantes, colorantes y pigmentos. Los aditivos mencionados y otros adecuados se describen por ejemplo en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1989 y en Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001. Los aditivos pueden usarse solos o en mezcla o en forma de concentrados de color.

65 Los aditivos que van a añadirse a las composiciones de acuerdo con la invención son en del 0,01 % al 60 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 35 % en peso

componente de las composiciones. En una forma de realización especialmente preferente, la suma de todos los 5 en peso incluyendo PBT más PET más aditivos es el 100 % y corresponde con ello a la composición total de las masas moldeables de acuerdo con la invención.

5 Como estabilizadores pueden usarse preferentemente fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas.

10 Como pigmentos o colorantes pueden usarse preferentemente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, negro de carbón, ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, nigrosina y antraquinonas.

Como agentes de nucleación pueden usarse preferentemente fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferentemente talco.

15 Como lubricantes y agentes de desmoldeo pueden usarse preferentemente ceras de ésteres, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico o ácido behénico, sus sales, en particular estearato de Ca o Zn, así como derivados de amida, en particular etilen-bis-estearilamida, o ceras montana, en particular mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

20 Como ablandadores pueden usarse preferentemente éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

25 Como aditivos que van a usarse como modificadores elastoméricos pueden usarse preferentemente uno o varios polímeros de injerto E de

E.1 del 5 % al 95 % en peso, preferentemente del 30 % al 90 % en peso, al menos de un monómero de vinilo en

30 E.2 del 95 % al 5 % en peso, preferentemente del 70 % al 10 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.

La base de injerto E.2 tiene en general un tamaño de partícula promedio (valor d_{50}) de 0,05 μm a 10 μm , preferentemente de 0,1 μm a 5 μm , de manera especialmente preferente de 0,2 μm a 1 μm .

35 Los monómeros E.1 son preferentemente mezclas de

E.1.1 del 50 % al 99 % en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos sustituidos en el núcleo (tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido metacrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

40 E.1.2 del 1 % al 50 % en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida).

45 Los monómeros E.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros E.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

50 Los monómeros especialmente preferentes son E.1.1 estireno y E.1.2 acrilonitrilo.

Ciertas bases de injerto E.2 adecuadas para los polímeros de injerto que van a usarse en los modificadores elastoméricos son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, o sea aquéllos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

55 Las bases de injerto E.2 preferentes son cauchos de dieno (por ejemplo a base de butadieno, isopreno etc.) o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo de acuerdo con E.1.1 y E.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente E.2 se encuentre por debajo de <10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -10 °C.

60

Se prefiere especialmente como base de injerto E.2. caucho de polibutadieno puro.

65 Los polímeros E que van a usarse como modificadores elastoméricos especialmente preferentes son polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión), tales como se describen por ejemplo en el documento DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248242 (= GB-A 1 409 275) o en Ullmann, Enzyklopädie der

Technischen Chemie, volumen 19 (1980), página 280 y siguientes. La proporción en gel de la base de injerto E.2 asciende a al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso (medida en tolueno).

5 Los modificadores elastoméricos o copolímeros de injerto E se preparan mediante polimerización radical, por ejemplo mediante polimerización por emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente mediante polimerización por emulsión o en masa.

10 Ciertos cauchos de injerto especialmente adecuados son también polímeros ABS que se preparan mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-A 4 937 285.

15 Dado que en la reacción de injerto se injertan los monómeros de injerto como es sabido no necesariamente de manera completa en la base de injerto, se entiende de acuerdo con la invención por polímeros de injerto E también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen conjuntamente en el procesamiento.

20 Los cauchos de acrilato adecuados se basan en bases de injerto E.2, que son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, con respecto a E.2 otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres alquílicos C₁-C₈, por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente éster halo-alquílico C₁-C₈, tal como acrilato de cloroetilol así como mezclas de estos monómeros.

25 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con de 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxilados insaturados con de 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos insaturados múltiples veces, tales como por ejemplo cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; sin embargo también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

30 Ciertos monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

35 Ciertos monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulados asciende preferentemente a del 0,02 % al 5 %, en particular del 0,05 % al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto E.2.

40 En caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad en por debajo del 1 % en peso de la base de injerto E.2.

45 "Otros" monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferentes que pueden servir además de los ésteres de ácido acrílico dado el caso para la preparación de la base de injerto E.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil(C₁-C₆)-éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto E.2 son polímeros por emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

50 Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con E.2 son cauchos de silicona con sitios activos de injerto, tal como se describen en los documentos DE-A 3 704 657 (= US 4 859 740), DE-A 3 704 655 (= US 4 861 831), DE-A 3 631 540 (= US 4 806 593) y DE A 3631 539 (= US 4 812 515).

55 Como aditivos que van a usarse como agentes ignífugos pueden usarse compuestos halogenados orgánicos habituales en el comercio con sinergistas o compuestos de nitrógeno orgánicos habituales en el comercio o compuestos de fósforo orgánicos/inorgánicos individualmente o en mezcla. También pueden usarse aditivos ignífugos minerales tales como hidróxido de magnesio o hidratos de carbonato de Ca y Mg (por ejemplo el documento DE-A 4236 122 (= CA 2 109 024 A1)). Como compuestos que contienen halógeno, en particular compuestos bromados y clorados se mencionan preferentemente etilen-1,2-bistetrabromoftalimida, resina de tetrabromobisfenol 1A epoxidada, oligocarbonato de tetrabromobisfenol-A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol-A, poliácilato de pentabromo, poliestireno bromado. Como compuestos de fósforo orgánicos son adecuados los compuestos de fósforo de acuerdo con el documento WO-A 98/17720 (= US 6 538 024), preferentemente fosfato de trifenilo (TPP), resorcinol-bis-(difenilfosfato) incluyendo oligómeros (RDP) así como bisfenol-A-bis-difenilfosfato incluyendo oligómeros (BDP), fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos de nitrógeno se tienen en cuenta en particular melamina y cianurato de melamina. Como sinergistas son adecuados preferentemente compuestos de antimonio, en particular trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, compuestos de zinc, compuestos de estaño tales como por ejemplo estannato de estaño y boratos. También pueden añadirse al agente ignífugo los denominados creadores de carbono y polímeros de tetrafluoroetileno.

65

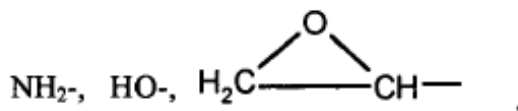
5 Como aditivos pueden estar contenidos cargas y/o sustancias de refuerzo en las composiciones de acuerdo con la invención. A éstas pertenecen en particular fibras de vidrio que tienen preferentemente un diámetro de fibra entre 7 y 18 µm, de manera especialmente preferente entre 9 y 15 µm y se añaden como fibras sin fin o como fibras de vidrio cortada o molida. Las fibras pueden estar acabadas con un sistema de apresto adecuado y un agente adherente o sistema de agente adherente, preferentemente a base de silano.

Los agentes adherentes usuales a base de silano para el pretratamiento son compuestos de silano de fórmula general (I)



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X:



q: un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

20 r: un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2,

k: un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

25 Ciertos agentes adherentes preferentes son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos que como sustituyente X contienen un grupo glicidilo.

30 Para el acabado de las fibras de vidrio se usan los compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 % al 1 % en peso con respecto a las fibras de vidrio para obtener el revestimiento de superficie.

35 Las fibras de vidrio pueden presentar un valor d₉₇ o d₅₀ más pequeño, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o el cuerpo moldeable, en la masa moldeable o el cuerpo moldeable que las fibras de vidrio usadas originariamente. Las fibras de vidrio pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o el cuerpo moldeable, en la masa moldeable o en el cuerpo moldeable distribuciones de longitud más cortas que las usadas originariamente.

40 En lugar de fibras de vidrio o además de las fibras de vidrio pueden usarse otras cargas o sustancias de refuerzo o adicionales. Sin embargo pueden estar contenidas también mezclas de dos o más cargas y/o sustancias de refuerzo distintas por ejemplo a base de talco, yeso, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio, fibras de vidrio y/o cargas y/o sustancias de refuerzo en forma de fibra a base de fibras de carbono. Preferentemente se usan cargas en forma de partículas minerales a base de talco, yeso, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato o sulfato de bario. De manera especialmente preferente se usan de acuerdo con la invención cargas en forma de partícula minerales a base de talco, wollastonita o caolín.

45 De manera especialmente preferente se usan además también cargas minerales en forma de aguja como aditivo. Por cargas minerales en forma de aguja se entiende de acuerdo con la invención una carga mineral con carácter en forma de aguja muy pronunciado. Como ejemplo se mencionan wollastonitas en forma de aguja o justamente las fibras de vidrio. Preferentemente, el mineral presenta una proporción de longitud : diámetro de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 19:1, lo más preferentemente de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula promedio de los minerales en forma de aguja de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente a menos de 20 µm, de manera especialmente preferente a menos de 15 µm, en particular preferentemente a menos de 10 µm determinado con un CILAS GRANULOMETER.

55 Tal como ya se ha descrito anteriormente con las fibras de vidrio, pueden estar modificadas en superficie dado el caso también las otras cargas y/o sustancias de refuerzo, por ejemplo con un agente adherente o sistema de agente adherente por ejemplo a base de silano. El pretratamiento no es sin embargo forzosamente necesario.

60 Para el acabado de las cargas que van a usarse como aditivo se usan los compuestos de silano en general en cantidades del 0,05 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 % al 1 % en peso con respecto a la carga mineral para obtener el revestimiento de superficie.

Las cargas en forma de partícula pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o el cuerpo moldeable, en la masa moldeable o en el cuerpo moldeable un valor d_{97} o d_{50} más pequeño que las cargas usadas originariamente tales como por ejemplo las fibras de vidrio.

- 5 El procedimiento para el procesamiento de las composiciones que pueden obtenerse tras el procedimiento de acuerdo con la invención por medio de moldeo por inyección se conoce.

10 Los procedimientos para la fabricación de productos a partir de las composiciones mediante moldeo por inyección trabajan a temperaturas de fusión en el intervalo de 230 °C a 330 °C, preferentemente de 250 °C a 300 °C así como dado el caso de manera adicional a presiones de como máximo 2500 bar, preferentemente a presiones de como máximo 2000 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 1500 bar y de manera muy especialmente preferente a presiones de como máximo 750 bar.

15 El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza por que la sustancia bruta, preferentemente en forma de granulado, se funde (se plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección bajo presión en una cavidad templada. Tras el enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza moldeada por inyección.

20 Se diferencia

1. Plastificación / fusión
2. Fase de introducción por inyección (proceso de carga)
- 25 3. Fase de compresión posterior (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
4. Desmoldeo.

30 Una máquina de moldeo por inyección está constituida por una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramientas móvil. (articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

35 Una unidad de inyección comprende el cilindro que puede calentarse eléctricamente, el accionamiento del husillo (motor, engranaje) y el sistema hidráulico para el desplazamiento del husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, introducir por inyección y comprimir posteriormente (debido a la contracción) el polvo o el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida dentro del husillo (flujo de fuga) se soluciona mediante válvulas de retención.

40 En la herramienta de moldeo por inyección se disuelve entonces la masa fundida que fluye, se enfría y por consiguiente se acaba el componente que va a fabricarse. Para ello se requieren siempre dos mitades de herramienta. En el moldeo por inyección se diferencian los siguientes complejos de funcionamiento:

- 45 - sistema de mazarota
- insertos morfológicos
- desaireación
- 50 - alojamiento de máquinas y absorción de fuerzas
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- calentamiento

55 Los productos obtenidos mediante los procedimientos mencionados muestran, debido al comportamiento de cristalización optimizado de la composición fundida que va a usarse de acuerdo con la invención, sorprendentemente una cristalinidad optimizada y como consecuencia de esto un comportamiento de procesamiento optimizado. Sorprendentemente se acortan mediante el uso de las composiciones de acuerdo con la invención los
60 tiempos de ciclo durante el proceso de moldeo por inyección, pudiéndose reducir adicionalmente las temperaturas de procesamiento o las temperaturas de herramienta.

65 Para la aclaración se menciona que todas las definiciones y parámetros expuestos anteriormente por el contexto de la invención, generales o mencionados en intervalos preferentes están comprendidos en combinaciones discrecionales por la presente invención.

Ejemplo

5 Para la preparación de las composiciones descritas de acuerdo con la invención se mezclan los componentes individuales (PBT, PET, fibras de vidrio, otros) en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 26 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania)) a temperaturas entre 260 °C y 290 °C en la masa fundida, se descargan como cadena, se enfrían hasta obtener la capacidad de granulación y se granulan. Antes de otras etapas se seca el granulado a 120 °C en el armario de desecación a vacío durante aproximadamente 2 h. Los ensayos descritos en los experimentos 1 a 5 tienen lugar respectivamente en granulado (DSC) o se realizan con granulado (moldeo por inyección).

10 La espiral de flujo con una anchura de 8 mm y un espesor de 2,0 mm se inyecta en una máquina de moldeo por inyección habitual en el comercio a una temperatura de masa de 260 °C y a una temperatura de herramienta de 80 °C. La máquina está ajustada a este respecto de modo que con una presión interna de herramienta que va a medirse de 650 bar se cambia a compresión posterior.

15 La presión de carga es la presión interna de herramienta medida cerca de la mazarota, que se aplica para cargar la cavidad de la herramienta. Ésta es, en la curva de desarrollo de presión, un punto de inflexión característico entre la fase de carga del molde y la fase de compactación y puede determinarse por medio de registro de datos de procedimiento. Se determina para el experimento 4 durante el moldeo por inyección de barras planas (80 x 10 x 4 mm³) (temperatura de masa 260 °C, temperatura de herramienta 80 °C).

Determinación de la entalpía de masa fundida:

25 La determinación de la entalpía de masa fundida se realiza por medio de mediciones DSC (*Differential-Scanning-Calorimetric*, calorimetría de barrido diferencial) en el aparato de DSC STAR 822e, empresa Mettler Toledo (software STARe SW 9.01).

30 La medición se realiza según el siguiente esquema: de 0 °C a 300 °C con 20 °C/min (1^{er} calentamiento), entonces de 300 °C a 0 °C con -10 °C/min (enfriamiento), entonces durante 2 min a 0 °C (mantenimiento de la temperatura), entonces de 0 °C a 300 °C con 20 °C/min (2^o calentamiento).

La entalpía de masa fundida se determina con ayuda del software mencionado anteriormente como integral de la curva de 2^a calentamiento (temperatura frente a vatio/gramos). Esto vale como medida para la cristalinidad.

35 Determinación del tiempo de cristalización isotérmico:

40 La determinación del tiempo de cristalización isotérmico se realiza por medio de mediciones DSC (*Differential-Scanning-Calorimetric*, calorimetría de barrido diferencial) en el aparato de DSC STAR 822e, empresa Mettler Toledo (software STARe SW 9.01).

La medición se realiza según el siguiente esquema: calentamiento hasta 280 °C (40 °C por minuto); entonces mantenimiento de la temperatura a 280 °C durante 1 minuto; entonces enfriamiento hasta 210 °C (-400 °C por minuto); entonces mantenimiento de la temperatura a 210 °C.

45 El tiempo de cristalización isotérmico es el tiempo en el que a la temperatura de mantenimiento de 210 °C ya no se mide ningún flujo térmico (cristalización finalizada). Este valor numérico es un valor característico para la velocidad de cristalización.

50 Determinación del contenido de sodio o potasio en el PET: se usa un procedimiento analítico habitual; por ejemplo: se disuelve PET en ácido nítrico a temperatura y presión elevada; a continuación se diluye con agua; a continuación se determina el contenido de sodio o potasio con el procedimiento ICP-OES.

55 PBT: poli(tereftalato de butileno) (Pocan® B 1300, producto comercial de LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen, Alemania) con una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,93 cm³/g (medido en fenol:1,2-diclorobenceno = 1:1 a 25 °C)

Fibra de vidrio: fibras de vidrio revestidas con compuestos que contienen silano con un diámetro de 10 µm (CS 7967, producto comercial de LANXESS N.V., Antwerpen, Bélgica)

60 Otros: otros aditivos habituales para su uso en poliésteres tales como por ejemplo agentes de desmoldeo (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol (PETS)), termoestabilizadores (por ejemplo a base de fosfitos de fenilo).

PET, tipo A:

65 Plus 80 de PET Kunststoffrecycling GmbH (PKR); contiene 20 ppm de sodio y < 1 ppm de potasio; material reciclado de botellas de PET; contenido de ácido isoftálico de aproximadamente el 1 - 3 %.

Alternativa: CL80 de PET Recycling Team; contiene 9 ppm de sodio y < 1 ppm de potasio; material reciclado de botellas de PET; contenido de ácido isoftálico de aproximadamente el 1 - 3 %.

(Los experimentos se realizaron con PET Plus 80)

5 Un PET de este tipo con un contenido de sodio y / o en potasio > 1 ppm se prepara habitualmente de la siguiente manera: recolectar botellas de PET usadas; triturar para obtener copos, separar etiquetas, tapones, cuerpos extraños; lavar con disoluciones alcalinas (preferentemente disoluciones alcalinas que contienen sodio y / o potasio, en particular solución de hidróxido de sodio) y otros agentes de limpieza; secar los copos limpios; preparar la mezcla
10 de masa fundida; dado el caso desgasificar en la masa fundida, dado el caso filtrar en la masa fundida; granular; dado el caso condensar posteriormente en fase sólida.

15 PET, tipo B: Lighter C93 de Equipolymers Global GmbH (Horgen, Suiza); contiene < 1 ppm de sodio y < 1 ppm de potasio; copolímero de PET con contenido de ácido isoftálico de aproximadamente el 1 - 3 %. Un PET de este tipo se prepara habitualmente mediante policondensación de glicol y ácido dicarboxílico o éster dimetílico de ácido dicarboxílico con catalizador de antimonio o catalizador de titanio.

20 PET, tipo C: Polyclear T86 de Invista (Wichita, EE.UU.); contiene < 1 ppm de sodio y < 1 ppm de potasio; copolímero de PET con contenido de ácido isoftálico de aproximadamente el 3 - 5 %. Un PET de este tipo se prepara habitualmente mediante policondensación de glicol y ácido dicarboxílico o éster dimetílico de ácido dicarboxílico con catalizador de antimonio o catalizador de titanio.

25 PET, tipo D: T49H de Invista (Wichita, EE.UU.); contiene < 1 ppm de sodio y < 1 ppm de potasio; homopolímero de PET. Un PET de este tipo se prepara habitualmente mediante policondensación de glicol y ácido tereftálico o éster dimetílico del ácido tereftálico con catalizador de antimonio o catalizador de titanio.

Serie de experimento 1:

30 Composición 1A: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo A + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

Composición 1B: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo B + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

Composición 1C: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo C + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

35 Composición 1D: 38% de PBT + 31% de PET tipo D + 30% de fibra de vidrio+ 1% de otros.

Se midieron las entalpías de masa fundida de las composiciones con los siguientes resultados: 1A (31,1 J/g), 1B (29,9 J/g), 1C (29,5 J/g), 1D (29,6 J/g).

40 Una entalpía alta significa un alto grado de cristalización (que es sinónimo de una magnitud mayor de cristalización). Un alto grado de cristalización es importante para una alta estabilidad dimensional de las piezas moldeadas por inyección (por lo demás se producen efectos de cristalización posterior desventajosos). Este experimento muestra que la entalpía de masa fundida en la composición de acuerdo con la invención (1A) es
45 significativamente más alta.

Serie de experimento 2:

Composición 2A: 34,5 % de PBT + 34,5 % de PET tipo A + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

50 Composición 2B: 34,5 % de PBT + 34,5 % de PET tipo B + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

Composición 2C: 34,5 % de PBT + 34,5 % de PET tipo C + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

55 Composición 2D: 34,5 % de PBT + 34,5 % de PET tipo D + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros.

Se midieron las entalpías de masa fundida de las composiciones con los siguientes resultados: 2A (29,0 J/g), 2B (26,6 J/g), 2C (28,0 J/g), 2D (23,6 J/g).

60 Una entalpía alta significa un alto grado de cristalización (que es sinónimo de una magnitud mayor de cristalización). Un alto grado de cristalización es importante para una alta estabilidad dimensional de las piezas moldeadas por inyección (por lo demás se producen efectos de cristalización posterior desventajosos). Este experimento muestra que la entalpía de masa fundida en la composición de acuerdo con la invención (2A) es significativamente más alta.

Serie de experimento 3:

65 Composición 3A: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo A + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

Composición 3B: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo B + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros.

Se midió la cristalización isotérmica de las composiciones con los siguientes resultados: 3A (2,8 min), 3B (4,6 min).

5 La cristalización isotérmica es una medida para la velocidad de la cristalización. Cuanto más rápido se realiza la cristalización más corto es el tiempo de ciclo en el moldeo por inyección. En este caso muestra la composición de acuerdo con la invención (3A) que la cristalización isotérmica se acorta claramente, lo que conduce en el uso técnico a un tiempo de ciclo acortado.

10 Serie de experimento 4:

Composición 4A: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo A + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

15 Composición 4D: 38 % de PBT + 31 % de PET tipo D + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros.

Se midió la presión de carga durante el moldeo por inyección de las composiciones con los siguientes resultados: 4^a (289 bar), 4D (367 bar).

20 Una presión de carga más baja abre la posibilidad de trabajar a temperaturas de masa más baja. Esto conduce a un tiempo de enfriamiento más corto de la masa fundida y como consecuencia de esto a tiempos de ciclo más cortos. Es condición previa para temperatura de masa más baja una cristalización rápida y suficiente. El resultado de la prueba conduce al conocimiento de que la composición de acuerdo con la invención (4A) muestra una presión de carga claramente reducida. Esto abre la posibilidad de realizar tiempos de ciclo más cortos.

25 Serie de experimento 5:

Composición 5A: 34,5 % de PBT + 34,5 % de PET tipo A + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros;

30 Composición 5D: 34,5 % de PBT + 34,5 % de PET tipo D + 30 % de fibra de vidrio + 1 % de otros.

Se midió respectivamente la longitud de la espiral de flujo de las composiciones con los siguientes resultados: 5A (286 mm), 5D (275 mm).

35 La composición de acuerdo con la invención (5A) muestra una espiral de flujo más larga y con ello una mejor capacidad de flujo en la masa fundida. Una mejor capacidad de flujo abre (con la condición previa de una cristalización rápida y suficiente) la posibilidad de trabajar a temperaturas de masa más bajas. Esto conduce a un tiempo de enfriamiento más corto de la masa fundida y como consecuencia de esto a tiempos de ciclo más cortos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la optimización del comportamiento de cristalización de masas moldeables de poliéster o de la cristalinidad de los productos que van a fabricarse a partir de las mismas, **caracterizado por que** se usa una composición que contiene PBT y PET en una proporción en peso de 5:1 a 0,2:1, usándose un PET en forma de material reciclado de granulado, copos o material molido, que presenta un contenido de sodio y/o potasio de 1 a 10000 ppm, obteniéndose el PET según las etapas de procedimiento
- 5
- a) lavar el PET con agua que contiene solución alcalina
- 10 b) fundir y mezclar el PET en un preparador de mezclas, dado el caso aplicar vacío (desgasificación) con o sin extracción para la eliminación de contaminaciones volátiles, a continuación descargar y solidificar la masa fundida y granular.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en caso del PET en a) se trata de copos de PET que se obtuvieron mediante trituración de botellas de PET usadas.
- 15
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** a continuación de b) se realiza aún la realización de una condensación posterior en fase sólida a vacío con o sin extracción o con paso de un gas inerte para la eliminación de contaminaciones residuales y/o elevación de la viscosidad.
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en a) se usa agua que contiene solución de hidróxido de sodio y/o solución de hidróxido de potasio, preferentemente agua que contiene solución de hidróxido de sodio.
- 25
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en b) se realiza la fusión y el mezclado del PET en un preparador de mezclas con varios husillos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en caso de las contaminaciones en b) se trata de aldehídos y oligómeros.
- 30
7. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el contenido de sodio y/o potasio del PET que va a usarse asciende a de 3 a 5000 ppm, preferentemente de 7 a 1000 ppm.
- 35
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el PET o PBT que va a usarse presenta una viscosidad intrínseca de aproximadamente $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizado por que** el PET se lava previamente con agua que contiene solución alcalina de un intervalo de concentración del 1 % al 10 %, preferentemente del 3 %, antes de que se limpie finamente con agua mezclada con tensioactivo o con vapor.
- 40
10. Uso de granulado, copos o material molido de material reciclado de PET con una longitud de borde máxima de 15 mm para la optimización del comportamiento de cristalización de masas moldeables de poliéster o de la cristalinidad de los productos que se fabrican a partir de las mismas, **caracterizado por que** en las composiciones a base de PBT y PET éstos se usan en una proporción en peso de 5:1 a 0,2:1 y el PET presenta un contenido de sodio y/o potasio de 1 a 10000 ppm que resulta mediante lavado del PET con agua que contiene solución alcalina, usándose agua que contiene solución de hidróxido de sodio y/o solución de hidróxido de potasio.
- 45