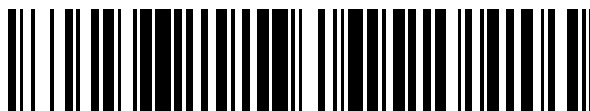


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 460 740**

51 Int. Cl.:

C08G 63/02 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01)
B29D 22/04 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2005 E 05791752 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 1784439**

54 Título: **Partículas de polímeros de poliéster esferoidales**

30 Prioridad:

02.09.2004 US 606727 P
15.10.2004 US 618951 P
21.12.2004 US 18357

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WEINHOLD, STEPHEN;
COLHOUN, FREDERICK, LESLIE;
EKART, MICHAEL, PAUL y
GAMBLE, BENJAMIN, BRADFORD

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 460 740 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

Partículas de polímeros de poliéster esféricas

5 1. Campo de la invención

El campo de la invención se refiere a partículas de polímeros de poliéster que tienen una morfología y geometría particular.

10 2. Antecedentes de la invención

Las partículas y pellas de polímeros de poliéster convencionales tienen normalmente forma cilíndrica, se polimerizan en estado sólido y tienen altos grados de cristalinidad. Como resultado, las pellas convencionales normalmente no se aglomeran en las secadoras que alimentan una máquina de moldeo por inyección o una extrusora. Aunque se producen algunas pegajosidades a las temperaturas de secado (150 °C a 185 °C), el problema normalmente no produce aglomeración suficiente como para bloquear completamente un flujo de pellas de la secadora.

Los presentes inventores han encontrado ventajoso proporcionar una partícula de polímeros de poliéster que tenga una morfología única y que evite la necesidad de polimerización en estado sólido. Esta morfología incluye una o más de las siguientes características: bajo punto de fusión, bajo grado de cristalinidad y alta v. intr. producida sin polimerización en estado sólido. Los presentes inventores han descubierto que estas partículas, si se preparan en una forma convencional, pueden en algunos casos pegarse suficientemente en la secadora de manera que se requiera agitación mecánica para desplazarlas. Los presentes inventores han observado que las pellas en estado sólido cilíndricas fueron fluidas en tolvas de secadora, mientras que en algunos casos las pellas en estado no sólido cilíndricas con la morfología única se aglomeraron en las secadoras de pellas.

Esta investigación habría conducido a llegar a la conclusión de que el comportamiento fluido de las pellas es atribuible a su morfología, y no a su geometría. La investigación de los presentes inventores continuó para determinar la causa al problema de la pegajosidad de estas pellas. Se desearía proporcionar una partícula de polímeros de poliéster que minimizara la aglomeración en la secadora y que tuviera una o más de las características establecidas.

3. Resumen de la invención

35 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que cuando una partícula de poliéster con una morfología única se emplea, la geometría de la partícula, a diferencia de pellas altamente cristalinas en estado sólido convencionales, desempeña una función significativa en reducir la aglomeración de las partículas en una secadora. La geometría de la partícula de la presente invención es esférica. Así, ahora se ha proporcionado una masa de pellas de polímeros de poliéster de poli(tereftalato de etileno) esférica que tienen:

40 A) una v. intr. promedio de al menos 0,72 dl/g,
y tanto

45 B) puntos de fusión caracterizados por:

(i) al menos dos picos de fusión, en la que uno de dichos al menos dos picos de fusión cuando se mide en un primer barrido de calentamiento de DSC es un pico de bajo punto de fusión que tiene una temperatura del pico dentro de un intervalo de 140 °C a 220 °C y que tiene un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g,

50 (ii) tener uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido de calentamiento de DSC, tiene una curva de calentamiento que se desvía de un nivel inicial en la dirección endotérmica a una temperatura inferior o igual a 200 °C, como

55 C) un bajo grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20 % y un grado máximo de cristalinidad $T_{cm\acute{a}x}$ definido por la ecuación:

$$T_{cm\acute{a}x} = 50 \% - CA - OH$$

en la que CA es el % en moles total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos de residuos de ácido tereftálico, basado en el 100 % en moles de residuos de ácido carboxílico en el polímero de poliéster, y OH es el % en moles total de residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo distintos de residuos de etilenglicol, basado en el 100 % en moles de los residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo; o tanto B) como C);

5

en la que los esferoides tienen una relación y/x inferior a 2, en la que y es el eje largo y x es el eje corto;

en la que el polímero de poliéster contiene 7 ppm de acetaldehído o menos;

- 10 con la condición de que se excluya un poli(tereftalato de etileno) que tiene 2,5 % en peso de ácido isoftálico y 1,4 % en peso de dietilenglicol, una viscosidad de 0,80 dl/g, un contenido de acetaldehído de 1,0 ppm y una cristalinidad del 42,0 %.

4. Breve descripción de los dibujos

15

La Figura 1 ilustra la geometría y dimensiones en pulgadas de la tolva de la secadora usada en los experimentos.

La Figura 2 ilustra el aparato de prueba de compuerta para la prueba del ángulo de reposo de materiales granulares.

- 20 La Figura 3 ilustra el aparato de prueba del montón para la prueba del ángulo de reposo de materiales granulares.

La Figura 4 muestra una comparación de los ángulos de reposo para los cinco materiales estudiados por el procedimiento de prueba de compuerta.

- 25 La Figura 5 muestra una comparación de los ángulos de reposo para los materiales estudiados por el procedimiento de prueba del montón.

5. Descripción detallada de la invención

- 30 La presente invención puede entenderse más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención. Debe entenderse que la presente invención no se limita a los procedimientos y condiciones específicos descritos, ya que los procedimientos y/o condiciones de procedimiento específicos para procesar artículos de plásticos como tales pueden, por supuesto, variar.

- 35 Debe también observarse que, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales. Por ejemplo, referencia a procesar una "preforma", "artículo", "recipiente" o "botella" termoplástico pretende incluir el procesamiento de una pluralidad de preformas, artículos, recipientes o botellas termoplásticos. Referencia a procesar un polímero a una temperatura establecida o con un elemento de calentamiento incluye otras temperaturas y elementos de calentamiento adicionales, si se desea, además de los establecidos en diferentes momentos durante toda la historia de procesamiento, a menos que se establezca de otro modo. Referencias a una composición que contiene "un" componente o "un" polímero pretenden incluir otros componentes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado.

- 40 Los intervalos pueden expresarse en el presente documento como "dentro de" o "entre" o de un valor a otro. En cada caso, los puntos extremos están incluidos en el intervalo. Los intervalos expresados como que son superiores a o inferiores a un valor excluyen el (los) punto(s) extremo(s).

- 50 Por "que comprende" o "que contiene" o "que tiene" se indica que al menos el compuesto, elemento, partícula o etapa de procedimiento, etc., mencionado debe estar presente en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, materiales, esferoides, etapas de procedimiento, etc., aunque los otros compuestos, material, esferoides, etapas de procedimiento, etc. tales tengan la misma función a la que se nombra.

Independientemente del contexto, la expresión de una temperatura significa la temperatura aplicada al polímero a menos que se exprese de otro modo como el polímero "real" o la temperatura de fusión.

55

También debe entenderse que la mención de una o más etapas de procedimiento no excluye la presencia de etapas de procedimiento adicionales o etapas de procedimiento intermedias entre aquellas etapas expresamente identificadas.

Los valores de viscosidad intrínseca descritos en toda esta descripción se exponen en unidades de dl/g como se calcula a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en 60/40 en peso/peso de fenol/tetracloroetano. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad en disolución medida. Las siguientes ecuaciones describen tales mediciones de viscosidad en disolución y cálculos posteriores para v. inh. y de v. inh. a v. intr.:

5

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

en la que

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

ln = logaritmo natural

15 t_s = tiempo de flujo de la muestra a través de un tubo capilar

t_o = tiempo de flujo del blanco de disolvente a través de un tubo capilar

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

20

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

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

25

en la que

η_{int} = viscosidad intrínseca

30 η_r = viscosidad relativa = t_s/t_o

η_{esp} = viscosidad específica = $\eta_r - 1$

La calibración del instrumento implica la prueba por duplicado de un material de referencia convencional y luego aplicar ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de v. inh. "aceptados".

35

Factor de calibración = V. inh. aceptada del material de referencia / Promedio de determinaciones por duplicado

V. inh. corregida = V. inh. calculada x factor de calibración

40

La viscosidad intrínseca (v. intr. o η_{int}) puede estimarse usando la ecuación de Billmeyer del siguiente modo:

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

45 En una realización se proporciona una masa de pellas de polímeros de poliéster de poli(tereftalato de etileno) esferoidal que tiene:

A) una v. intr. promedio de al menos 0,72 dl/g,

50 y tanto

B) puntos de fusión caracterizados por:

(i) al menos dos picos de fusión, en la que uno de dichos al menos dos picos de fusión cuando se mide en un primer barrido de calentamiento de DSC es un pico de bajo punto de fusión que tiene una temperatura del pico dentro de un intervalo de 140 °C a 220 °C y que tiene un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g, o

- 5 (ii) tener uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido de calentamiento de DSC, tiene una curva de calentamiento que se desvía de un nivel inicial en la dirección endotérmica a una temperatura inferior o igual a 200 °C, como

C) un bajo grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20 % y un grado máximo de cristalinidad $T_{cm\acute{a}x}$ definido por la ecuación:

$$T_{cm\acute{a}x} = 50 \% - CA - OH$$

15 en la que CA es el % en moles total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos de residuos de ácido tereftálico, basado en el 100 % en moles de residuos de ácido carboxílico en el polímero de poliéster, y OH es el % en moles total de residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo distintos de residuos de etilenglicol, basado en el 100 % en moles de los residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo; o tanto B) como C);

20 en la que los esferoides tienen una relación y/x inferior a 2, en la que y es el eje largo y x es el eje corto;

en la que el polímero de poliéster contiene 7 ppm de acetaldehído o menos;

25 con la condición de que se excluya un poli(tereftalato de etileno) que tiene 2,5 % en peso de ácido isoftálico y 1,4 % en peso de dietilenglicol, una viscosidad de 0,80 dl/g, un contenido de acetaldehído de 1,0 ppm y una cristalinidad del 42,0 %.

La composición de polímeros de poliéster está en su forma aislada ya que se confiere un grado de cristalinidad, a diferencia de las composiciones de poliéster en un procedimiento en fase fundida o como un fundido en la extrusora ya que como un fundido la cristalinidad desaparece.

30 Los esferoides tienen un modo de pico en una distribución de redondez inferior a 1,4, o inferior a 1,3, o inferior a 1,2. La redondez de un esferoide se define como $\text{perímetro}^2 / (4\pi \times \text{área})$. "Perímetro" y "área" se definen en el contexto de una vista en sección transversal de un esferoide.

35 Las partículas esferoides pueden prepararse cortando bajo agua un polímero fundido que circula a través de una hilera en un armazón de agua y se cortan por cuchillas a medida que la corriente fundida es obligada a pasar a través de los orificios de la hilera. Con corte bajo agua, los esferoides no son normalmente perfectamente esféricos y normalmente tienen una ligera cola cuando se cortan y son arrastrados de la placa de boquillas en la corriente de agua u otro líquido adecuado.

40 Los esferoides tienen deseablemente un peso promedio en número de al menos 0,10 g por 100 esferoides, más preferentemente superior a 1,0 g por 100 esferoides, y hasta aproximadamente 100 g por 100 esferoides. El volumen de los esferoides no está particularmente limitado, pero en una realización, se proporciona una masa de esferoides que ocupa un volumen de al menos 1 metro cúbico, o al menos 3 metros cúbicos, o al menos 5 metros

45 cúbicos. La "masa" de esferoides de polímeros de poliéster tiene al menos 10 esferoides aislados, preferentemente dentro de los intervalos de peso y volumen expresados anteriormente. La masa de esferoides de poliéster presentan las características expresadas en el presente documento como un promedio a través de un muestreo aleatorio de 10 o 50 más esferoides en la masa de esferoides. Como en cualquier procedimiento de fabricación, es posible obtener esferoides anómalos que presentan características tanto dentro como fuera de aquellas establecidas en el presente documento. Los esferoides de la invención, sin embargo, presentan las características establecidas a través de una masa, y estas características pueden medirse tomando un muestreo aleatorio de al menos diez esferoides y determinando las características establecidas como un promedio a través de los diez esferoides. Los diez esferoides 55 pueden medirse juntos en un análisis, o cada esferoide puede analizarse por separado.

La masa de esferoides de polímeros de poliéster se envasa deseablemente en un recipiente. Ejemplos de recipientes adecuados para contener los esferoides son silos de almacenamiento para contener los esferoides mientras que esperan para el transporte de una localización a otra. Otro ejemplo de un recipiente es una tolva de

secadora unida a una extrusora o máquina de moldeo por inyección. Otro ejemplo de un recipiente para contener los esferoides es un recipiente de transporte, tal como una caja Gaylord, un contenedor, un vagón, un tráiler que puede unirse a un camión, un tambor, un carguero contenido en un barco, o cualquier otro envase adecuado usado para transportar esferoides. Así, se proporcionan recipientes con esferoides que están acabados y listos para transporte o en transporte a un cliente para convertir las pellas en un artículo. Los esferoides han sido sometidos por el fabricante de partículas a todas las condiciones de procesamiento necesarias para producir una partícula con características aceptables para sus clientes que convierten las pellas en artículos. En la realización en la que las pellas pueden ocupar una tolva de secadora, el convertidor de pellas dispone la masa de las pellas en la tolva de la secadora y elimina la humedad residual de las pellas para prevenir la excesiva degradación de la VI durante el procesamiento de fusión.

Los esferoides en los recipientes tienen como mínimo las siguientes características:

A) una v. intr. promedio de al menos 0,72 dl/g,
y tanto

B) puntos de fusión caracterizados por:

(i) al menos dos picos de fusión, en los que uno de dichos al menos dos picos de fusión cuando se mide en un primer barrido de calentamiento de DSC es un pico de bajo punto de fusión que tiene una temperatura del pico dentro de un intervalo de 140 °C a 220 °C y que tiene un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g, o

(ii) tener uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido de calentamiento de DSC, tiene una curva de calentamiento que se desvía de un nivel inicial en la dirección endotérmica a una temperatura inferior o igual a 200 °C, como

C) un bajo grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20 % y un grado máximo de cristalinidad $T_{cm\acute{a}x}$ definido por la ecuación:

$$T_{cm\acute{a}x} = 50 \% - CA - OH$$

en la que CA es el % en moles total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos de residuos de ácido tereftálico, basado en el 100 % en moles de residuos de ácido carboxílico en el polímero de poliéster, y OH es el % en moles total de residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo distintos de residuos de etilenglicol, basado en el 100 % en moles de los residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo; o

tanto B) como C), y preferentemente

D) un nivel residual de acetaldehído de 10 ppm o menos.

La masa de esferoides no se polimeriza en estado sólido, y en una realización más preferida, se proporciona una masa de esferoides en un recipiente, lo más preferentemente un recipiente de transporte, que no se ha polimerizado en estado sólido.

Los esferoides de polímeros de poliéster son sólidos a 25 °C y 1 atmósfera. Los esferoides de poliéster tienen suficiente resistencia a la fusión para hacerlos adecuados para la aplicación en recipientes tales como botellas y bandejas. La v. intr. de los esferoides de poliéster es al menos 0,72 dl/g. Por ejemplo, la v. intr. de los esferoides de poliéster puede ser al menos 0,75 dl/g, o al menos 0,78 dl/g, o al menos 0,81 dl/g, y hasta aproximadamente 1,2 dl/g, o 1,1 dl/g. En una realización relacionada, los esferoides de polímeros de poliéster descritos anteriormente tienen una v. intr. de al menos 0,75 dl/g.

El polímero de poliéster de la invención contiene polímeros de poliéster que comprenden:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 % en moles de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 % en moles de los residuos de etilenglicol,

basado en el 100 por cien en moles de residuos de componentes de ácido carboxílico y el 100 por cien en moles de residuos de componentes de hidroxilo en el polímero de poliéster.

- 5 Normalmente, los poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) se preparan haciendo reaccionar un diol tal como etilenglicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster de dialquilo C₁-C₄ para producir un monómero de éster y/u oligómeros, que luego se policondensan para producir el poliéster. Más de un compuesto que contiene grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) de los mismos puede hacerse reaccionar durante el procedimiento. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) de los mismos que son parte de dicho producto de poliéster comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) de los mismos que están en el producto se añaden hasta 100. "Residuos" de compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) de los mismos que están en dicho producto de poliéster se refiere a la porción de dicho(s) compuesto(s) que sigue en dicho producto de poliéster después de que dicho(s) compuesto(s) se condense(n) con un compuesto(s) que contiene grupo(s) hidroxilo y adicionalmente se policondense(n) para formar cadenas de polímeros de poliéster de longitud variable.

- Más de un compuesto que contiene grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos puede ser parte del (de los) producto(s) de polímero(s) de poliéster. Todos los compuestos que entran en el procedimiento que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos que son parte de dicho(s) producto(s) de poliéster comprenden el componente hidroxilo. El % en moles de todos los compuestos que contienen grupo(s) hidroxilo o derivados de los mismos que son parte de dicho(s) producto(s) se añaden hasta 100. Residuos de compuesto(s) con funcionalidad hidroxilo o derivados de los mismos que son parte de dicho producto de poliéster se refiere a la porción de dicho(s) compuesto(s) que sigue en dicho producto de poliéster después de que dicho(s) compuesto(s) se condense(n) con un compuesto(s) que contiene grupo(s) ácido carboxílico o derivado(s) de los mismos y adicionalmente se policondense(n) para formar cadenas de polímeros de poliéster de longitud variable.

- El % en moles de los residuos de hidroxilo y residuos de ácido carboxílico en el (los) producto(s) puede determinarse por RMN de protones.

- 30 En una realización preferida, el polímero de poliéster comprende:

- (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90 % en moles, o al menos el 92 % en moles, o al menos el 96 % en moles de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico y

- 35 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90 % en moles, o al menos el 92 % en moles, o al menos el 96 % en moles de los residuos de etilenglicol,

- basado en el 100 por cien en moles de los residuos de componentes de ácido carboxílico y el 100 por cien en moles de los residuos de componentes de hidroxilo en el polímero de poliéster.

- La reacción del componente de ácido carboxílico con el componente de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no se limita a los porcentajes en moles establecidos ya que puede utilizarse un gran exceso del componente de hidroxilo si se desea, por ejemplo, del orden de hasta el 200 % en moles con respecto al 100 % en moles del componente de ácido carboxílico usado. El polímero de poliéster preparado mediante la reacción contendrá, sin embargo, las cantidades establecidas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de etilenglicol.

- Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftalenodicarboxílico incluyen dialquil C₁-C₄-tereftalatos y dialquil C₁-C₄-naftalatos, tales como dimetiltereftalato y 2,6-dimetilnaftalato.

- Además de un componente de diácido de ácido tereftálico, los derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o mezclas de los mismos, el (los) componente(s) de ácido carboxílico del presente poliéster puede(n) incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales. Tales compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un mayor número de grupos ácido carboxílico. Ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferentemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente 4 a 12 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferentemente 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de

ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente(s) de ácido son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, y similares, siendo los más preferibles ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico. Debe entenderse que el uso de los anhídridos de ácido correspondientes, ésteres, y cloruros de ácido de estos ácidos se incluyen en el término "ácido carboxílico". También es posible compuestos de tricarbóxilo y compuestos con un mayor número de grupos ácido carboxílico para modificar el poliéster.

Además de un componente de hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente de hidroxilo del presente poliéster puede incluir mono-oles modificadores adicionales, dioles, o compuestos con un mayor número de grupos hidroxilo. Ejemplos de compuestos de hidroxilo modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferentemente 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferentemente 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos más específicos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentano-(2,4)-diol; 2-metilpentano-(1,4)-diol; 2,2,4-trimetilpentano-(1,3)-diol; 2,5-etilhexano-(1,3)-diol; 2,2-dietilpropano-(1,3)-diol; hexano-(1,3)-diol; 1,4-di(hidroxi-etoxi)-benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferentemente tales comonómeros como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

Las composiciones de pellas de poliéster pueden incluir mezclas de poli(tereftalatos de alquilenos) y/o poli(naftalatos de alquilenos) junto con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster deba comprender una mayoría de los polímeros de poliéster, más preferentemente en una cantidad de al menos el 80 % en peso, o al menos el 95 % en peso, y lo más preferentemente el 100 % en peso, basado en el peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo cargas, compuestos inorgánicos o esferoides, fibras, modificadores del impacto, u otros polímeros que puedan formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan ninguna carga, fibra o modificador del impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.

Las composiciones de poliéster pueden prepararse por procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para efectuar la esterificación y policondensación. Los procedimientos de fabricación en fase fundida de poliéster incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguido de policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster, normalmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolymerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación.

Una vez el polímero de poliéster se fabrica en la polimerización en fase fundida, solidifica en esferoides. El procedimiento de solidificación del polímero de poliéster a partir del procedimiento en fase fundida no está limitado. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido de la fase fundida puede dirigirse a través de una boquilla, o simplemente cortarse, o tanto dirigirse a través de una boquilla seguido de cortar el polímero fundido. Puede usarse una bomba de engranajes como fuerza motriz para accionar el polímero de poliéster fundido a través de la boquilla. En lugar de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse a una extrusora de un solo husillo o de doble husillo y extruirse a través de una boquilla, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o más en la boquilla de la extrusora. Una vez a través de la boquilla, el polímero de poliéster se corta en el cabezal de la boquilla bajo líquido. El fundido de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para eliminar partículas por encima de un tamaño designado antes de cortarlas. Puede usarse cualquier otra técnica convencional conocida para preparar esferoides.

El polímero de poliéster de la invención se cristaliza parcialmente para producir esferoides semi-cristalinos. El procedimiento y aparato usado para cristalizar el polímero de poliéster no está limitado, e incluye cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización puede producirse en un recipiente mecánicamente agitado; un lecho fluidizado; un lecho agitado por movimiento de fluido; un recipiente sin agitar o tubería; cristalizarse en un medio líquido por encima de la T_g del polímero de poliéster, preferentemente a 140 °C a 190 °C; o cualquier otro medio conocido en la técnica. El polímero también puede alimentarse a un cristizador a una temperatura de polímero por debajo de su T_g (del vidrio), o puede alimentarse a un cristizador a la temperatura del polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, el polímero fundido del reactor de polimerización en fase fundida puede alimentarse a través de una placa de boquillas y cortarse bajo agua, y luego alimentarse inmediatamente a un reactor de cristalización térmico

bajo agua en el que el polímero cristaliza bajo agua. Alternativamente, el polímero fundido puede cortarse, dejarse enfriar a por debajo de su T_g , y luego alimentarse a un aparato de cristalización térmica bajo agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O, el polímero fundido puede cortarse de cualquier manera convencional, dejarse enfriar a por debajo de su T_g , opcionalmente guardarse, y luego cristalizarse. Opcionalmente, los esféricos de poliéster cristalizados pueden estar en estado sólido según procedimientos conocidos

La cristalización y condensación son eficaces para conferir el grado deseado de cristalinidad y las características de punto de fusión al polímero de poliéster. En una realización, las partículas de polímeros de poliéster tienen al menos dos picos de fusión en un primer barrido de calentamiento de DSC, en el que uno de dichos al menos dos picos de fusión es un pico de bajo punto de fusión con una temperatura del pico dentro de un intervalo de 140 °C a 220 °C y que tiene un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g. Por punto de fusión se indica la temperatura pico de endotermas en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) que aumenta la temperatura hacia arriba a una tasa de 20 °C/min en una muestra que pesa aproximadamente 10 mg. No es necesario realizar un análisis de DSC en las partículas, sino solo si las partículas tienen la morfología establecida. Las pruebas establecidas revelan las propiedades del polímero y solo necesitan realizarse para determinar si un polímero tiene o no las características establecidas.

En esta realización en la que las partículas de polímeros de poliéster presentan al menos dos picos de fusión, el punto de fusión de pico bajo se considera que es T_{m1a} como se explica adicionalmente más adelante, que se clasifica como un pico de fusión cuando el área bajo la curva de calentamiento en un primer barrido de calentamiento de DSC es al menos el valor absoluto de 1 J/g. Si el área bajo la curva es inferior a 1 J/g, la incertidumbre sobre si una curva es o no ciertamente un pico es demasiado alta. Además, puede determinarse que al menos dos picos existen cuando la(s) endoterma(s) en un barrido de DSC presentan al menos cuatro pendientes, una primera pendiente que se aparta de un nivel inicial, una segunda pendiente de signo opuesto de la primera pendiente y una tercera pendiente de signo opuesto de la segunda pendiente, y una cuarta pendiente de signo opuesto de la tercera pendiente. La localización de temperatura de los picos en cada curva define los puntos de fusión sobre esa curva de calentamiento. Para los fines de cálculo del área de las endotermas de fusión, el punto de división entre dos picos es el punto entre los picos en el que la curva se aproxima más al nivel inicial.

En esta realización, si dos o más picos aparecen sobre una curva de calentamiento de un primer barrido de calentamiento de DSC, entonces el primer pico es el punto de fusión de pico bajo T_{m1a} y el segundo pico es el punto de fusión de pico alto T_{m1b} de forma que $T_{m1a} < T_{m1b}$. El punto de fusión de pico bajo de las partículas de polímero está dentro de un intervalo de 130 °C a 220 °C. Preferentemente, el punto de fusión de pico bajo del polímero de poliéster tiene una temperatura del pico de al menos 140 °C, o al menos 150 °C, o al menos 160 °C, o al menos 170 °C, y no supera 210 °C, o 200 °C, o 195 °C.

En algunos casos, particularmente a baja cristalinidad debido a cristalización a temperaturas relativamente bajas y/o durante tiempos cortos, la reorganización de cristales puede producirse tan rápidamente en el instrumento de DSC durante los primeros barridos de calentamiento con tasas de barrido de 20 °C/min de manera que no se detecta el bajo punto de fusión. El bajo punto de fusión puede entonces observarse aumentando la tasa de rampa del instrumento de DSC y usando muestras más pequeñas. Si la muestra tiene un bajo pico de fusión, se observará a mayores tasas de barrido. Pueden usarse tasas de barrido de hasta 500 °C/min. Para muestras en estado sólido que experimentaron temperaturas relativamente altas durante tiempos relativamente largos y presentan solo un único pico de fusión a una tasa de barrido de 20 °C/min, no se espera bajo pico de fusión incluso a mayores tasas de barrido.

En algunos casos, dependiendo de la historia térmica específica de las pellas de resina de poliéster, la curva de calentamiento de DSC obtenida tras un primer barrido de calentamiento de DSC puede presentar un hombro endotérmico sobre el lado de baja temperatura del principal pico de fusión endotérmico en vez de dos picos de fusión separados y bien definidos. Un hombro endotérmico de baja temperatura de este tipo se define por medio de la curva obtenida tomando la primera derivada con respecto a la temperatura de la curva de DSC original. El hombro aparece como un pico en la curva de la derivada. Con temperatura creciente, la curva de la derivada se desvía del nivel inicial (a temperatura A) en la dirección endotérmica a una temperatura preferentemente inferior o igual a 200 °C, o inferior o igual a 190 °C, o inferior o igual a 180 °C, luego alcanza un desplazamiento máximo desde el nivel inicial, y entonces invierte la dirección y se aproxima o vuelve al nivel inicial, pero no cruza el nivel inicial. A temperaturas todavía mayores, la curva de la derivada invierte la dirección (a temperatura B) y se flexiona de nuevo hacia la dirección endotérmica, marcando el principio del pico de fusión primario en la curva de DSC original. El calor de fusión representado por el hombro se corresponde con el área bajo la curva de DSC original entre las temperaturas A y B, y debe ser superior o igual al valor absoluto de 1 J/g para considerarse un hombro verdadero.

Aquellos expertos en la materia reconocen que ruido instrumental menor en la curva de DSC original puede aparecer como picos de corta duración de alta amplitud en la curva de la derivada. Tal ruido puede filtrarse requiriendo que se ignoren todas las características en la curva de la derivada que se extienden menos de 5 °C.

- 5 No se necesitan puntos de fusión extremadamente altos, por ejemplo, aquellos del orden de 230 °C o más, para secar eficazmente las partículas de polímeros de poliéster a temperaturas que oscilan de 140-190 °C como se creyó una vez. Ahora se proporciona una partícula de polímero que está tanto cristalizada como tiene un menor punto de fusión para proporcionar la flexibilidad, si así se elige, de reducir la temperatura de procesamiento del fundido 1 °C o más, o aproximadamente 3 °C o más, y así reducir el nivel de acetaldehído generado sin tener que reducir la
- 10 temperatura de secado en la tolva de la secadora que alimenta la zona de procesamiento del fundido. Aún cuando existe la posibilidad de que partículas que tienen un punto de fusión de 230 °C o más se sequen a mayores temperaturas del orden de 200 °C o más, el límite de temperatura de secado práctico es aproximadamente 190 °C en cualquier caso debido a que por encima de 190 °C, la partícula empieza a decolorarse en el aire. Por tanto, se desea usar pellas que proporcionen la flexibilidad de reducir la temperatura del punto de consigna del pico a los
- 15 elementos de calentamiento. Cualquier transcurso de acción, o ambos combinados, reducirá la cantidad de acetaldehído generada en la zona de procesamiento del fundido, y también disminuirá el tiempo de enfriamiento requerido para un artículo moldeado.

- En otra realización, las partículas de polímero pueden tener uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un
- 20 primer barrido de calentamiento de DSC, tienen una curva de calentamiento que se desvía de un nivel inicial en la dirección endotérmica a una temperatura inferior o igual a 200 °C, o inferior o igual a 190 °C, o inferior o igual a 180 °C. En esta realización, la curva de calentamiento de DSC puede presentar solo un punto de fusión, o puede presentar dos puntos de fusión. En cualquier caso, la historia de calor de las partículas es tal que presentan al menos un punto de fusión que, cuando se mide en un primer barrido de calentamiento de DSC, muestra una curva
- 25 de calentamiento que empieza a desviarse del nivel inicial a una temperatura inferior o igual a 200 °C. En esta realización, el área de la curva endoterma representada por el pico de fusión que se desvía del nivel inicial por debajo o igual a 200 °C es al menos el valor absoluto de 1 J/g.

- En todas las realizaciones, el área de la curva endoterma puede ser al menos el valor absoluto 1,5 J/g, o al menos el
- 30 valor absoluto 2 J/g.

En una realización preferida, las condiciones del cristizador se ajustan para producir partículas de polímero que tengan un grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20 % y un grado máximo de cristalinidad $T_{cm\acute{a}x}$ definido por la ecuación:

35

$$T_{cm\acute{a}x} = 50 \% - CA - OH$$

- en la que CA es el % en moles total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos de residuos de ácido tereftálico, basado en el 100 % en moles de residuos de ácido carboxílico, y OH es el % en moles total de todos los
- 40 residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo distintos de residuos de etilenglicol, basado en el 100 % en moles de residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo. El grado de cristalinidad en la composición de poliéster es inferior al encontrado en pellas comerciales convencionales que normalmente superan el 55 %, e incluso más del 60 %. A un grado de cristalinidad inferior al 20%, la tendencia de las partículas a pegarse entre sí y al equipo de la secadora es demasiado grande. Manteniendo el grado de cristalinidad dentro de los límites expresados
- 45 anteriormente, en combinación con las otras características de la invención, los costes de energía en la zona de procesamiento del fundido se reducen, tal como el amperaje al motor del tornillo sinfín o la potencia a los elementos de calentamiento.

- En la realización preferida en la que el polímero de poliéster se cristaliza a un grado dentro de la fórmula, un
- 50 polímero que contiene únicamente ácido tereftálico y residuos de etilenglicol, también comúnmente conocido en esta industria como un homopolímero, puede obtener un grado máximo de cristalinidad del 50 %. Un polímero de poliéster modificado con un material de partida distinto de ácido tereftálico o etilenglicol tendrá un grado de cristalinidad inferior al 50 %. Por ejemplo, un polímero de poli(tereftalato de etileno) modificado con 2 % en moles de residuos de ácido isoftálico y 2,7 % en moles de residuos de dietilenglicol tendrá un grado máximo de cristalinidad
- 55 del 45,3 % (50-2-2,7).

Más preferentemente, las pellas se cristalizan a un grado de cristalización de al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 32 %. Aunque no hay límite superior preferido por debajo del grado máximo de cristalinidad calculado como se expone en la fórmula, en muchos casos el grado de cristalinidad no supera el 45 %, o no más del 40 %.

La temperatura de fusión de las pellas y el grado de cristalinidad se determinan usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). El peso de la muestra para esta medición es 10 ± 1 mg y la muestra consiste en tanto (1) una porción de una única pella, como más preferentemente (2) una muestra tomada de varios gramos de pellas criogénicamente molidas. Se realiza el primer barrido de calentamiento. La muestra se calienta a partir de aproximadamente 25 °C y avanza hacia arriba a aproximadamente 290 °C a una tasa de 20 °C/minuto. Se determina el valor absoluto del área de las endotermas de fusión (una o más) menos el área de cualquier endoterma de cristalización. Este área se corresponde con el calor neto de fusión y se expresa en Julios/gramo. Se toma que el calor de fusión del 100 % de PET cristalino es 119 Julios/gramo, de manera que la cristalinidad de la fracción en peso de la pella se calcula como el calor neto de fusión dividido entre 119. Para obtener el peso, % de cristalinidad, la cristalinidad de la fracción en peso se multiplica por 100. A menos que se establezca de otro modo, el punto de fusión en cada caso también se determina usando el mismo barrido de DSC.

El porcentaje de cristalinidad se calcula a partir de tanto:

15 Punto de fusión de pico bajo: T_{m1a}

Punto de fusión de pico alto: T_{m1b}

20 Obsérvese que en algunos casos, particularmente a baja cristalinidad debido a la cristalización a temperaturas relativamente bajas y/o tiempos cortos, la reorganización de cristales puede producirse tan rápidamente en el instrumento de DSC durante los primeros barridos de calentamiento con tasas de barrido de 20 °C/min que no se detecte el menor punto de fusión verdadero. El menor punto de fusión pueden entonces observarse aumentando la tasa de rampa de temperatura del instrumento de DSC y usando muestras más pequeñas. Se usa un calorímetro Perkin-Elmer Pyris-1 para calorimetría de alta velocidad. La masa del espécimen se ajusta para ser inversamente proporcional a la tasa de barrido. Una muestra de aproximadamente 1 mg se usa a 500 °C/min y aproximadamente 5 mg se usan a 100 °C/min. Se usan platillos de muestra de DSC. La resta del nivel inicial se realiza para minimizar la curvatura en el nivel inicial.

30 El punto de fusión de pico bajo y el grado de cristalinidad del polímero de poliéster se obtienen por y se influyen por varias condiciones de cristalización y otros factores. Estas condiciones y factores incluyen controlar las condiciones de temperatura aplicadas al polímero durante la cristalización, el tiempo de residencia dentro de la zona de cristalización, la naturaleza del polímero, la eficiencia del medio usado para cristalizar el polímero, y la tensión sometida por el polímero. Aquellos expertos en cristalizar polímero de poliéster conocen las condiciones adecuadas en cristalizadores convencionales para ajustar el punto de fusión y el grado de cristalinidad, y pueden obtener polímeros que tienen un punto de fusión y un grado de cristalinidad dentro de los intervalos establecidos para una composición de polímero dada. Por ejemplo, pueden usarse temperaturas de cristalización térmica suaves de 100 °C a 200 °C a tiempos de residencia que oscilan de 1 minuto a 3 horas, dependiendo de las condiciones exactas de la naturaleza del polímero. Aunque estas variables afectan tanto el punto de fusión como el grado de cristalización del polímero, no todos los polímeros de poliéster cristalizados al mismo grado de cristalinidad tendrán los mismos puntos de fusión, y no todos los polímeros de poliéster que tienen los mismos puntos de fusión tendrán necesariamente el mismo grado de cristalinidad. Los polímeros de poliéster de composiciones variables alcanzarán diferentes puntos de fusión de otros polímeros de poliéster incluso a los mismos grados de cristalinidad. El procesamiento de muestras separadas de polímeros de poliéster composicionalmente idénticos a tiempos de residencia variables bajo las mismas condiciones de temperatura también producirá polímeros de poliéster con grados variables de cristalinidad. Por consiguiente, el grado de cristalización puede variar entre dos polímeros de la misma composición. Por tanto, el punto de fusión puede variar entre dos polímeros de diferente composición, aunque su grado de cristalinidad sea idéntico.

50 La composición de polímeros de poliéster se prepara preferentemente a partir de al menos el 75 % de polímero de poliéster virgen, más preferentemente al menos el 78 % en peso, y puede ser del 89 % en peso o más, o del 95 % en peso o más de material virgen, o enteramente de material virgen. El material virgen puede incluir restos o polímero remolido, pero se distingue del polímero de recirculación post-consumo. Sin embargo, aunque el material virgen puede contener restos o polímero remolido, en una realización, los restos o material remolido está ausente del polímero virgen.

Además del procedimiento de polimerización en fase fundida descrito anteriormente para preparar el polímero de poliéster virgen a un peso molecular adecuado para aplicaciones de recipientes, es decir, v. intr. $\geq 0,72$ dl/g, seguido de cristalización térmica a temperaturas relativamente suaves, por ejemplo 100 °C a 200 °C, también

pueden usarse otros procedimientos para preparar las composiciones de polímero de la invención. Por ejemplo, un polímero virgen con un nivel de cristalinidad y punto de fusión fuera de los intervalos puede volver a fundirse, por ejemplo, en una extrusora, seguido de cristalización térmica a temperaturas relativamente suaves (100 a 200 °C). Alternativamente, tras la polimerización en fase fundida a un peso molecular intermedio (v. intr. de 0,20 dl/g a 0,70 dl/g), el poliéster puede cristalizarse a temperaturas suaves a un grado de cristalización dentro del intervalo establecido, seguido de polimerización en estado sólido también a temperaturas suaves que oscilan de 170° a 200 °C para aumentar la v. intr. a la adecuada para aplicaciones de recipientes, aunque en este último caso el tiempo de residencia en la zona de polimerización en estado sólido es tanto elevado, la presión disminuye adicionalmente, la velocidad de flujo del gas inerte aumenta, como cualquier combinación de los mismos.

10 Preferentemente, el polímero de poliéster se fabrica en una reacción de policondensación en fase fundida a una v. intr. de al menos 0,72 dl/g. En otra realización preferida se proporciona un recipiente de transporte que contiene esferoides de poliéster que no han sido polimerizados en estado sólido y tienen la v. intr., punto de fusión y características de AA descritas en el presente documento. En otra realización, los esferoides se alimentan a una
15 secadora, seguido de procesamiento en fundido de los esferoides para formar un artículo, en el que los esferoides no se han polimerizado en estado sólido y tienen las características descritas anteriormente.

Estas realizaciones se prefieren debido a que pellas sometidas a un procedimiento de polimerización en estado sólido normalmente se cristalizan primero para conferir un grado de cristalinidad y un punto de fusión
20 suficientemente alto para evitar la pegajosidad a las condiciones de alta temperatura aplicadas en la zona de polimerización en estado sólido. El procedimiento de cristalización que precede a un procedimiento de polimerización en estado sólido generalmente confiere a las pellas altos grados de cristalinidad para mitigar la aglomeración en los reactores en estado sólido que operan a altas temperaturas. Las pellas obtenidas del procedimiento en estado sólido generalmente tienen puntos de fusión altos de aproximadamente 220 °C o más. Los
25 puntos de fusión altos tienen la desventaja de aumentar la temperatura del fundido de polímero en la extrusora algunos grados, aumentando así el tiempo de enfriamiento requerido para productos moldeados que puede aumentar el tiempo de ciclo de la máquina y aumentar las posibilidades de formación de más acetaldehído. Además, las pellas obtenidas de los procedimientos de polimerización en estado sólido también tienden a tener un alto grado de cristalinidad, superior a aproximadamente el 50 %, que aumenta el calor de fusión latente, aumentando así la
30 energía requerida para fundir los esferoides. Finalmente, en el procedimiento de polimerización en estado sólido, las altas temperaturas aplicadas al polímero durante largos tiempos pueden a veces en realidad templar en exceso el polímero, con el efecto de que algunos esferoides no se fundan completamente en la zona de procesamiento del fundido y así produzcan deformidades en el producto moldeado o extruido. Por consiguiente, se prefiere no polimerizar en estado sólido los esferoides, y proporcionar esferoides con v. intr. adecuada preparados en el
35 procedimiento en fase fundida para la producción de los esferoides.

Los esferoides de poliéster de la invención contienen 7 ppm o menos de acetaldehído (como se mide por ASTM F2013-00 "Determinación de acetaldehído residual en polímero de botella de poli(tereftalato de etileno) usando un dispositivo de muestreo en el espacio de cabeza estático automatizado y una CG capilar con un detector de
40 ionización de llama"), y más deseablemente 3 ppm o menos de acetaldehído residual ("AA"). Esto puede llevarse a cabo arrastrando con gas el AA de los esferoides. Alternativamente o además del arrastre con gas, puede añadirse un secuestrante de acetaldehído al polímero, que tiene la ventaja auxiliar de también reducir la tasa de generación de acetaldehído. Si el secuestrante se añade después de que se haya completado esencialmente el arrastre de AA, el secuestrante reducirá la cantidad de AA en el artículo moldeado, tal como una preforma de botella, reaccionando
45 con el AA que se forma tras la fusión. Si se añade un exceso de secuestrante antes del arrastre del AA o en lugar del arrastre de AA, puede haber algo que no se consuma y pueda reducirse la cantidad de AA en el artículo moldeado. Alternativamente, puede haber dos o más puntos de adición para un secuestrante de AA.

En una operación de arrastre con gas, un gas tal como aire o un gas inerte tal como nitrógeno se pone en contacto
50 con los esferoides de polímeros de poliéster tanto en paralelo como en contracorriente, preferentemente en contracorriente, al flujo de los esferoides en un recipiente en un procedimiento continuo o discontinuo, preferentemente un procedimiento continuo. La temperatura del gas introducido en el recipiente de arrastre de AA no está particularmente limitada, pero preferentemente de ambiente a 40 °C, y más preferentemente aproximadamente ambiente. La temperatura del gas que sale del recipiente de arrastre se aproximará a la temperatura de las pellas
55 introducidas en el recipiente. Así, si se introducen esferoides a 100 °C, la temperatura de salida del gas será aproximadamente 100 °C +/- 20 °C. La temperatura del gas que sale del recipiente no debe superar la temperatura a la que se fomenta el peso molecular de los esferoides en el sólido estado. El tiempo de residencia de los esferoides depende de la temperatura del gas y la relación de masa de esferoides/gas, pero en general, el tiempo de residencia oscila de 1 hora a 24 horas. La composición de gas no está particularmente limitada, e incluye nitrógeno, dióxido de

carbono o aire ambiente. El gas no necesita secarse, ya que la función del gas no es secar las pellas, sino arrastrar AA residual de las pellas. Si se desea, sin embargo, el gas puede secarse.

Aunque el arrastre con gas del acetaldehído también puede producirse en la secadora que alimenta la extrusora para preparar un artículo, se prefiere alimentar la secadora con esferoides de polímero que ya tengan 10 ppm o menos de acetaldehído residual con el fin de reducir el flujo de gas usado en la secadora y/o mejorar la calidad de los artículos fabricados a partir de la extrusora. Además, en un procedimiento de arrastre de AA, no se requiere gas seco para arrastrar el AA de los esferoides, mientras que en un procedimiento de secado, una corriente de aire secado se circula a través de los esferoides principalmente para reducir la humedad sobre o en los esferoides con la ventaja secundaria de también eliminar el AA. Así, en un procedimiento de arrastre de AA, puede usarse aire ambiente y preferentemente se usa como medio de arrastre.

Así, en una realización, los esferoides que tienen una v. intr. de al menos 0,72 dl/g y tanto un grado de cristalinidad dentro de un intervalo del 20 % con respecto a $T_{cmáx}$ como un punto de fusión del pico bajo en el intervalo de 130 °C a 220 °C, o ambos, se alimentan a un recipiente, preferentemente mediante el extremo superior de un recipiente, como esferoides calientes (por ejemplo, 100 °C a 180 °C) para aumentar la eficiencia de arrastre del AA y formar un lecho de pellas que circulan por gravedad hacia el fondo del recipiente mientras que un flujo en contracorriente de gas tal como aire ambiente se circula a través del lecho, dicho gas introducido en el recipiente a una temperatura que oscila de condiciones ambientales a 180 °C, o ambientales a 40 °C, para así reducir el nivel de AA residual sobre los esferoides introducidos en el recipiente. Los esferoides se sacan del recipiente en el plazo de aproximadamente 5 a 30 horas desde su introducción en la corriente a contracorriente de gas. Aunque el recipiente puede presurizarse, preferentemente no se presuriza, excepto por la presión creada del flujo de gas. El recipiente se opera deseablemente a aproximadamente 0-5 psig, o presión ambiental.

El gas puede introducirse en el recipiente por cualquier medio convencional, tal como por una soplante, ventiladores, bombas, y similares. El gas puede fluir en paralelo o en contracorriente o a través del flujo de partículas a través del recipiente. El flujo de gas preferido a través del lecho de partículas es en contracorriente al flujo de partículas a través del lecho. El gas puede introducirse en cualquier punto deseado en el recipiente eficaz para reducir el nivel de acetaldehído en las partículas alimentadas al recipiente. Preferentemente, el punto de introducción de gas es en la mitad inferior de la altura del lecho en el recipiente, y más preferentemente al $\frac{1}{4}$ inferior de la altura del lecho. El gas fluye a través de al menos una porción del lecho de partículas, preferentemente a través de al menos el 50 % en volumen del lecho, más preferentemente a través de al menos el 75 % del volumen del lecho de partículas. Cualquier gas es adecuado para su uso en la invención, tal como aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases son más preferidos que otros debido a la fácil disponibilidad y bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en vez de nitrógeno conduciría a mejoras significativas de los costes de operación. Se creyó que el uso de gas nitrógeno era requerido en operaciones que pasan un flujo de gas caliente a través de un lecho de partículas a temperaturas por encima de 180 °C, tal como en un cristizador, debido a que el nitrógeno es inerte para las reacciones de oxidación que de otro modo se producirían entre muchos polímeros de poliéster y oxígeno ambiental produciendo la decoloración de las pellas. Sin embargo, manteniendo la temperatura de procedimiento baja de forma que el gas que sale del recipiente no supere 190 °C se minimiza la decoloración de partículas. En una realización, el gas contiene menos del 90 % en volumen de nitrógeno, o menos del 85 % en volumen de nitrógeno, o menos del 80 % en volumen de nitrógeno. En otra realización, el gas contiene oxígeno en una cantidad del 17,5 % en volumen o más. Se prefiere el uso de aire a composición ambiental (la composición del aire en el sitio de la planta en el que se localiza el recipiente), o aire que no se separa o purifica. Deseablemente, el aire ambiente se alimenta a través de la entrada de gas. Aunque el aire puede secarse si se desea, no es necesario secar el aire ya que el objetivo es eliminar acetaldehído de las partículas.

Es adecuado cualquier recipiente para contener partículas y permitir una alimentación de gas y partículas dentro y fuera del recipiente. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada para gas, y la entrada para las partículas de polímeros de poliéster, una salida para el gas, y una salida para las partículas acabadas. El recipiente está preferentemente aislado para retener el calor. La entrada de gas y la salida de partículas acabadas están localizadas deseablemente por debajo de la salida de gas y la entrada de partículas, estando preferentemente la salida de gas y la entrada de partículas hacia la parte superior del recipiente y estando la entrada de gas y la salida de partículas acabadas hacia el fondo del recipiente. El gas se introduce deseablemente en el lecho dentro del recipiente a aproximadamente $\frac{1}{2}$ ó $\frac{1}{4}$ de la altura del lecho dentro del recipiente. Las partículas se introducen preferentemente en la parte superior del recipiente, y se mueven por gravedad al fondo del recipiente, mientras que el gas fluye preferentemente en contracorriente a la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan dentro del recipiente para formar un lecho de partículas, y las partículas descienden lentamente a lo largo de la longitud del recipiente por gravedad hacia la salida de partículas acabadas en el fondo del recipiente. La altura del

lecho no está limitada, pero es preferentemente una altura sustancialmente constante en un procedimiento continuo y es al menos el 75 % de la altura del recipiente que contiene las partículas dentro de la zona de arrastre. El recipiente tiene preferentemente una relación de aspecto L/D de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6. Aunque el procedimiento puede realizarse en un modo discontinuo o semicontinuo en el que a medida que las partículas no fluyeran y la corriente de gas pudiera pasarse a través del lecho de partículas en cualquier dirección, el procedimiento es preferentemente continuo en el que una corriente de partículas fluye continuamente de la entrada de partículas a la salida de partículas acabadas a medida que las partículas se alimentan al recipiente.

Una velocidad de flujo de gas adecuada introducida en el recipiente y que pasa a través de al menos una porción del lecho de partículas es una que es suficiente para reducir la cantidad de acetaldehído residual sobre las partículas introducidas en el recipiente. Por ejemplo, por cada (1) libra de partículas cargadas al recipiente por hora, velocidades de flujo de gas adecuadas introducidas en el recipiente son al menos 0,0001 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM), o al menos 0,001 SCFM, o al menos 0,005 SCFM. También son adecuadas altas velocidades de flujo, pero no necesarias, y la velocidad de flujo del gas debe mantenerse suficientemente baja para evitar un consumo de energía innecesario por las bombas de gas, ventiladores o soplantes. Además, no se desea enfriar excesivamente las partículas o secar las partículas debido a que el logro de cualquiera o ambos de estos objetivos normalmente requiere el uso de altas velocidades de flujo de gas para lograrlo. La velocidad de flujo del gas es preferentemente cualquiera no superior a 0,15 SCFM, o no superior a 0,10 SCFM, o no superior a 0,05 SCFM, o incluso no superior a 0,01 SCFM para cada (1) libra de partículas cargadas por hora.

Alternativamente, o además, puede añadirse un secuestrante de acetaldehído al polímero de poliéster tanto cerca del final de la producción en fase fundida del polímero como por combinación fundida de los esféroides de alta VI con el secuestrante. La adición de secuestrante a la producción en fase fundida de polímero debe hacerse tan tarde como sea posible, preferentemente cerca del final de la etapa del acabador, es decir, cerca del final de la última etapa a vacío, o más preferentemente después de la etapa del acabador. La combinación para formar concentrados de polímero con cargas relativamente altas de un secuestrante de acetaldehído se conoce en la técnica. El concentrado de poliéster contiene al menos aproximadamente el 0,5 % en peso del componente secuestrante en el poliéster. Estos concentrados pueden añadirse mediante una extrusora, o dispersiones líquidas de dicho componente secuestrante pueden añadirse mediante una bomba, cerca del final de la producción en fase fundida del polímero mientras que el polímero está todavía fundido. Alternativamente, estas partículas del concentrado de polímero pueden combinarse con los esféroides de polímero a temperaturas que mantienen ambos tipos de partículas en la fase sólida. La combinación de concentrado y esféroides de polímero puede entonces alimentarse a una extrusora, preferentemente una extrusora usada para moldear artículos de plástico, tales como preformas de botella. Un procedimiento en fase fundida para producir partículas de polímero puede emplear una combinación de arrastre de acetaldehído y secuestrantes de acetaldehído añadidos cerca del final o salida del procedimiento en fase fundida. Las partículas que salen de la zona de arrastre pueden combinarse con partículas del concentrado a temperaturas que mantienen ambos tipos de partículas en la forma sólida.

Ejemplos de secuestrantes de acetaldehído eficaces son cualesquiera de aquellos conocidos en la técnica, y en particular poliamidas terminadas en amino que tienen un peso molecular inferior a 25.000 g/mol, o inferior a 20.000 g/mol, o inferior a 12.000 g/mol, y preferentemente los productos de reacción de ácido adípico con m-xililendiamina. Los grupos terminales de estas poliamidas forman 'iminas' con AA y prácticamente la unen a los extremos de la cadena de poliamida. Los secuestrantes de acetaldehído de la poliamida terminada en amino desvelados en las patentes de EE.UU. nº 6.444.283 B1, 6.239.233, 5.340.884, 5.266.413 y 5.258.233 se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad. Alternativamente, pueden usarse derivados de antranilamida, tales como los desvelados bajo las patentes de EE.UU. nº 6.762.275 y 6.274.212 B1, incorporadas en el presente documento por referencia en su totalidad.

Una vez los esféroides de polímeros de poliéster se preparan con las propiedades establecidas, pueden alimentarse a una extrusora adecuada para hacer recipientes u hoja después de secarse para eliminar la humedad de los esféroides. Por consiguiente, también se proporciona un procedimiento de procesamiento del fundido de esféroides de polímeros de poliéster que comprende:

- A) secar esféroides de polímeros de poliéster en una zona de secado para producir esféroides secados;
- B) introducir los esféroides secados en una zona de fusión;
- C) fundir los esféroides de polímeros de poliéster en la zona de procesamiento del fundido, y

D) formar un artículo del polímero fundido;

en el que los esferoides de polímeros de poliéster introducidos en la zona de secado tienen las características descritas anteriormente.

5

La zona de secado comprende una secadora. Las secadoras que alimentan a una zona de procesamiento del fundido reducen el contenido de humedad de los esferoides. La humedad en o sobre los esferoides alimentados a una cámara de extrusión del fundido hará que el fundido pierda excesiva v. intr. a las temperaturas del fundido hidrolizando los enlaces éster con un impacto negativo resultante sobre las características del flujo del fundido del polímero y relación de estiramiento de las preformas cuando se soplen en botellas. Por tanto, antes de la extrusión los esferoides se secan con un flujo de gas seco caliente a una temperatura de 140 °C o más para eliminar la mayoría de la humedad sobre y en la partícula. Se desea secar los esferoides a altas temperaturas de 140 °C o más para reducir el tiempo de residencia de los esferoides en la secadora y aumentar el rendimiento. En general, el tiempo de residencia típico de los esferoides en la secadora a temperaturas convencionales (140 °C a 190 °C) será en promedio de 0,75 horas a 12 horas.

Puede usarse cualquier secadora convencional. Los esferoides pueden ponerse en contacto con un flujo de aire o gas inerte calentado tal como nitrógeno para elevar la temperatura de los esferoides y eliminar volátiles del interior de los esferoides, y también pueden agitarse por un aspa o pala de mezcla rotatoria. La velocidad de flujo de gas de calentamiento, si se usa, es un equilibrio entre el consumo de energía, tiempo de residencia de los esferoides, y preferentemente evitando la fluidización de los esferoides. Velocidades de flujo de gas adecuadas oscilan de 0,05 a 100 SCFM por cada libra por hora de esferoides descargados de la secadora, preferentemente de 0,2 a 5 SCFM por lb/h de esferoides.

Los esferoides de la invención presentan una menor tendencia a aglomerarse en la secadora a temperaturas de secado que las partículas de forma geométrica convencional que no se han polimerizado en el estado sólido o que tienen características similares.

Una vez se han secado los esferoides, se introducen en una zona de procesamiento del fundido para formar polímero de poliéster fundido, seguido de formar un artículo tal como una hoja o una pieza moldeada. Puede usarse cualquier técnica convencional usada para fundir esferoides y formar artículos a partir de los mismos. Zonas de procesamiento del fundido adecuadas incluyen extrusoras equipadas con un cilindro, uno o más husillos en el cilindro, un motor para girar el husillo, elementos de calentamiento para dirigir el calor a través del cilindro a los esferoides, y una placa de boquillas a través de la cual se obliga a pasar el polímero fundido. La boquilla puede ser una boquilla de ranura, opcionalmente conectada a un molde de termoformado. Otra zona de procesamiento del fundido es una máquina de moldeo por inyección equipada con las mismas características, excepto que se usa un difusor en lugar de una boquilla a través de la que el polímero es obligado a pasar a un sistema de canales de colada que dirige el polímero a una o más cavidades del molde. Un ejemplo de una pieza moldeada incluye una preforma de botella (parisón).

40

En la zona de procesamiento del fundido para producir un artículo, o en el procedimiento en fase fundida para preparar el polímero de poliéster, pueden añadirse otros componentes a la composición de la presente invención para potenciar las propiedades de rendimiento del polímero de poliéster. Estos componentes pueden añadirse puros al poliéster a granel, pueden añadirse como una dispersión en un vehículo líquido o puede añadirse al poliéster a granel como un concentrado de poliéster que contiene al menos aproximadamente el 0,5 % en peso del componente en la mezcla final de poliéster en el poliéster a granel. Tipos de componentes adecuados incluyen adyuvantes de cristalización, modificadores del impacto, lubricantes superficiales, estabilizadores, agentes de desencajado, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta, desactivadores de metales, colorantes, agentes de nucleación, compuestos reductores de acetaldehído, adyuvantes de potenciación de la tasa de recalentamiento, aditivos para botellas pegajosas tales como talco, y pueden incluirse cargas y similares. La resina también puede contener pequeñas cantidades de agentes de ramificación tales como comonómeros trifuncionales o tetrafuncionales tales como anhídrido trimelítico, trimetilolpropano, dianhídrido piromelítico, pentaeritritol, y otros poliácidos o polioles formadores de poliéster generalmente conocidos en la técnica. Todos estos aditivos y muchos otros y su uso son muy conocidos en la técnica y no requieren amplia discusión. Cualquiera de estos compuestos puede usarse en la presente composición.

55

En cada una de estas realizaciones, los artículos de fabricación no están limitados, e incluyen hoja y preforma de botella. La preforma de botella puede moldearse por soplado y estirado en botellas por procedimientos convencionales. Así, también se proporciona en una realización las botellas hechas de los esferoides de la

invención, o hechas por cualquiera de los procedimientos de la invención, o hechas por cualquier técnica de procesamiento del fundido convencional usando los esferoides de la invención.

No solo pueden hacerse recipientes de esferoides preparados según el procedimiento de la presente invención, sino otros artículos tales como hoja, película, botellas, bandejas, otros envases, barras, tubos, tapas, filamentos y fibras, y también pueden fabricarse otros artículos moldeados usando los esferoides de poliéster de la invención. Hechas de poli(tereftalato de etileno), botellas de bebida adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y botellas de bebida termofijadas adecuadas para contener bebidas que se envasan en caliente en la botella, son ejemplos de los tipos de botellas que se fabrican a partir de los esferoides cristalizados de la invención.

La invención puede ahora entenderse adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

Ejemplos

Los materiales descritos aquí se usaron en todos los ejemplos posteriores. El polímero de poliéster Vordian PET CB12 está comercialmente disponible de Eastman Chemical Company. Pellas de CB12 tienen forma aproximadamente cilíndrica y se producen a partir del corte de una hebra de polímero. Las pellas de CB12 son semi-cristalinas y están en estado sólido.

Se produjeron pellas de UWC y UW AC en un aparato de peletización bajo agua usando el polímero de poliéster Vordian PET CB12 como alimentación. Aunque la v. intr. de estas pellas no se midió, el poliéster CB12 procesado de este modo normalmente tiene una v. intr. de 0,78 a 0,82 dl/g. Estas pellas son esferoidales por la definición previamente expuesta.

Se prepararon pellas de UWC cortando resina bajo agua a una temperatura del agua de aproximadamente 160 °C, dando así pellas semi-cristalinas. El tiempo de residencia de las pellas en el cristizador de agua caliente presurizado fue aproximadamente 5 minutos.

Se prepararon pellas de UW AC cortando resina bajo agua a una temperatura del agua de aproximadamente 90 °C, de forma que las pellas fueron amorfas. Posteriormente se cristalizaron en el cristizador de palas de lotes pequeños. Pellas a temperatura ambiente se cargaron en el cristizador precalentado a un punto de consigna de 210 °C. La temperatura promedio de las pellas (medida usando un pirómetro de "pistola" de IR) fue aproximadamente 157 °C después de 30 minutos y aproximadamente 162 °C después de 35 minutos. Entonces, las pellas se descargaron en cubos y se dejaron enfriar naturalmente.

El polímero 16-3001 se modifica con 3,0 % en moles de ácido isoftálico y aproximadamente 3,6 % en moles de dietilenglicol. Se polimerizó a una v. intr. final de aproximadamente 0,82 en la fase fundida y se sometió a peletización de hebra cortada convencional para producir pellas aproximadamente cilíndricas típicas. Las pellas se cristalizaron en un procedimiento continuo pasándolas a través de dos recipientes alargados con camisa horizontales que se agitaron por un árbol longitudinal con palas radialmente montadas. El medio de calentamiento circulado a través de la camisa se fijó a 180 °C, que dio una temperatura para las pellas que salían del recipiente de aproximadamente 165 °C. El tiempo de residencia del polímero en los recipientes fue aproximadamente 30 minutos.

El polímero 12-3001 se modifica con 3,0 % en moles de ácido isoftálico y aproximadamente 3,6 % en moles de dietilenglicol. Se polimerizó a una v. intr. final de aproximadamente 0,82 en la fase del fundido y se sometió a peletización de hebra cortada convencional para producir pellas aproximadamente cilíndricas típicas. Las pellas se cristalizaron en una secadora de doble cono giratoria discontinua calentando el polímero hasta 180 °C, luego enfriando de nuevo al ambiente.

La Tabla 1 resume información clave sobre las pellas esféricas y cilíndricas usadas para este trabajo.

Pellas de RPU se prepararon en una unidad de procesamiento con rodillo usando el polímero de poliéster Vordian PET CB12 como alimentación. Las pellas de RPU son de forma "paralelepípeda" y todas las pellas usadas para este trabajo tuvieron dimensiones laterales nominales de 3x3 mm y espesor de 2,25 a 2,5 mm (0,090 a 0,100 pulgadas).

Las pellas de RPU se prepararon a una tasa de aproximadamente 325 lb/h con el punto de consigna de la temperatura del rodillo de la calandria de aproximadamente 150 °C.

La Tabla 2 resume información clave sobre las pellas de RPU usadas para este trabajo. La temperatura de la hoja se midió usando un pirómetro de "pistola" de IR y es, por tanto, la temperatura de la superficie de la hoja. La v. intr.

de las pellas de RPU 150 y RPU 179 no se midió, pero (basándose en muchas mediciones de otras pellas preparadas usando condiciones de secado y extrusión similares) se espera que esté en el intervalo de 0,79 a 0,81. La cristalinidad se determinó, por duplicado, a partir de la realización de DSC de primer calentamiento a 20 °C/min sumando el calor de fusión (en J/g) de todos los picos de fusión, restando el calor de cualquier pico de cristalización y dividiendo entre 119 (el calor de fusión, en J/g, del 100 % de PET cristalino).

Tabla 1. Características de las pellas cilíndricas y esféricas

ID de pella	Cristalización			Geometría de la pella	V. intr. (dl/g)	Cristalinidad (% en peso por DSC)
	Unidad	Temp (°C)	Tiempo (min)			
CB12	Cristalizador y solidificador comerciales	~210	~500	Hebra cortada cilíndrica	0,84	48%
UWC	Peletización continua bajo agua y cristalización bajo agua	~160	~5	Esferoide de UW	N/A	41%
UW AC	Aire discontinuo cristalizado poniendo en contacto partículas amorfas con la superficie de la camisa caliente	157 - 162	~5+30 min rampa ascendente	Esferoide de UW	N/A	37%
16-3001	Aire continuo cristalizado poniendo en contacto partículas amorfas con la superficie de una camisa caliente	~165	~30 - 60	Hebra cortada cilíndrica	0,82	35%
12-3001	Aire discontinuo cristalizado poniendo en contacto partículas amorfas con la superficie de la camisa caliente	~180	~120 - 180	Hebra cortada cilíndrica	0,82	37%

10

Tabla 2. Características de las pellas de RPU

ID de pella	T del rodillo de la calandria (°C)	Temperatura de la hoja (°C)		V. intr. (dl/g)	Cristalinidad (% en peso por DSC)
		Entrada del rodillo	Salida del rodillo		
RPU 150	142	120	150	N/A	41%
RPU 166	145	134	166	0,76	42%
RPU 179	155	147	179	N/A	38%

Ejemplo 1

15 Las pellas se calentaron en una tolva de una secadora. La secadora consistió en un banco de cinco tolvas suministradas por una única unidad de secadora Conair por medio de un sistema de colectores aislados. Normalmente, las pellas a investigar se colocaron en la tolva 1 (primera tolva en el colector de suministro), pellas simuladas se colocaron en la tolva 3 y se cerraron las válvulas de suministro de aire a las tolvas 2, 4 y 5. Se siguió este procedimiento para prevenir el flujo de aire excesivamente alto a través de la tolva 1.

20

La Figura 1 ilustra la geometría y dimensiones en pulgadas de la tolva de la secadora usada en los experimentos.

La base de la tolva se sella mediante una válvula de compuerta corredera simple. La corredera puede quitarse completamente para abrir completamente la salida de la tolva. La secadora se precalentó completamente a su temperatura de operación antes de cargar la tolva con pellas. La tolva 3 se cargó con aproximadamente 20 libras (9080 g) (aproximadamente el 80 % de la capacidad de la tolva) de pellas simuladas (normalmente CB12) y una cantidad similar de pellas de prueba se cargaron en la tolva 1. Un termopar enfundado se insertó en el lecho de pellas de prueba con su punta varias pulgadas por debajo de la superficie del lecho y la temperatura se registró periódicamente.

El tiempo de residencia de las pellas en la tolva 1 tuvo una constante de 3,0 horas. La corredera se retiró de la válvula de compuerta y, si las pellas no fluyeron libremente de la salida de la tolva, la base de la tolva en la válvula de compuerta se golpeó bruscamente con la mano con el borde de la compuerta. Este "golpe" se repitió a un ritmo lento hasta que comenzó el flujo de pellas, hasta un máximo de 20 golpes. Si el lecho de pellas siguió apilado después de esto, se insertó una varilla en la válvula de compuerta abierta a través del lecho de pellas. Un único pinchazo de la barra fue siempre suficiente para producir el rápido flujo de pellas y completar el vaciado de la tolva; nunca se requirieron múltiples golpes o "pinchazos". Esto también fue el caso cuando el flujo de pellas se indujo por golpes; una vez se inició el flujo de pellas el lecho entero de pellas fluyó libremente y rápidamente de la tolva. En todos los casos, independientemente del grado de pegajosidad en la tolva una vez las pellas fluyeron de la tolva, no hubo adhesión residual entre pellas sin aglomeraciones de pellas, ni "dobles" o "triples", solo un cubo lleno de pellas individuales.

Se realizaron barridos de DSC de primer calentamiento representativos de las pellas y se analizaron. En general, no hubo relación obvia entre la temperatura a la que las transiciones de DSC se produjeron y el comportamiento de pegajosidad de las pellas.

Los resultados de DSC para todas las pellas de RPU alimentadas a la secadora fueron muy similares, siendo la única característica un único pico de fusión que se desviaba del nivel inicial a 195-200 °C y con picos a 250-252 °C. Los resultados de DSC para las pellas de 16-3001 y las pellas de UWC AC y UWC mostraron una característica obvia de una endoterma de baja temperatura de fusión que se desviaba del nivel inicial a aproximadamente 160 °C y se centró en 181 °C. La isoterma de baja temperatura de fusión tuvo picos a 174 °C, que indica una temperatura de cristalización de las pellas de 155-160 °C. El pico se desvió del nivel inicial a 135-140 °C, pero cambios menores en la pendiente asumida del nivel inicial aumentan esta temperatura 20-25 °C.

La temperatura final alcanzada por las pellas en la tolva fue 190 °C. A los 30 minutos la temperatura fue 180 °C; a los 45 minutos, 187 °C; a los 60 minutos, 188 °C; y a los 90 minutos y más 190 °C. La temperatura de las pellas se aproximó mucho al equilibrio después de aproximadamente 45 minutos, y alcanzó verdaderamente su valor definitivo después de aproximadamente 90 minutos.

Los resultados del experimento de pegajosidad de pellas se exponen en la Tabla 3. Como se describe en detalle anteriormente, las pellas se calentaron en la tolva 1 durante 3 horas a la temperatura indicada, se quitó la compuerta de la válvula de compuerta y la válvula de compuerta en la base de la tolva se golpeó bruscamente con la compuerta a un ritmo lento hasta que comenzó el flujo de pellas. Si no empezó el flujo de pellas después de 20 golpes tales con la compuerta, el experimento se terminó y la condición de prueba se puntuó ">20 golpes".

Como referencia, se encontró que CB12 en estado sólido normal sometido al protocolo de pegajosidad fluyó libremente (se requirieron cero golpes para empezar a fluir) a aproximadamente 185 °C, la mayor temperatura alcanzable en el equipo de secadora.

Tabla 3. Golpes requeridos para empezar el flujo de pellas a varias temperaturas

Tipo de pella	Golpes requeridos para empezar el flujo de pellas		
	A 175 °C	a 181-182 °C	a 184-186 °C
RPU 150	Datos insuficientes	>20	Supuesto >20 ¹
RPU 166	5	7	>20
RPU 179	5	>20	Supuesto >20 ¹
16-3001	≥5	>20	Supuesto >20 ¹
UW AC	0	≤3	3
UWC	0	1	1

Nota 1: No medido, pero se concluyó que era >20 basándose en la suposición de que la pegajosidad no disminuye al aumentar la temperatura

- 5 Es evidente que las pellas esferoidales - tanto las pellas de UW AC como de UWC - son mucho menos pegajosas a temperatura elevada que cualquiera de las pellas de RPU paralelepípedas o las pellas de 16-3001 cilíndricas. A aproximadamente 175 °C, las pellas esferoidales cristalizadas tanto en aire como en agua fueron fluidas, mientras que todos los otros tipos de pellas requirieron al menos 5 golpes para inducir el flujo (no hay datos suficientes para decir esto con certeza para las pellas de RPU 150, pero basándose en los datos de que no existen parece una
- 10 suposición casi cierta). Las diferencias en la pegajosidad son incluso más notables a 181-182 °C, a la que ambos tipos de pellas esféricas requirieron solo un único golpe para empezar el flujo (medido para UWC, interpolado entre dos puntos para UW AC), las pellas de RPU 166 requirieron 7 golpes, y todos los otros tipos de pellas requirieron >20 golpes. A 186 °C, las pellas de UWC todavía fluyeron libremente después de un único golpe y las pellas de UW AC fluyeron libremente después de 3 golpes, mientras que las pellas cilíndricas y paralelepípedas permanecieron
- 15 todas pegadas después de 20 golpes.

Las pellas de 16-3001 se cristalizaron a una temperatura y de un modo muy similar a las pellas de UW AC, y ambos tipos de pellas tienen composición muy similar y VI.

20 **Ejemplo 2**

En esta serie de experimentos se analizó el ángulo de reposo de pellas de PET de diversas formas y morfologías. El ángulo de reposo es una medida de las propiedades de fricción de un material granular y puede relacionarse con la tendencia de las pellas a pegarse en una secadora. Un mayor ángulo de reposo significa que es más probable que

25 las pellas se peguen en una secadora, mientras que un menor ángulo de reposo indica un material que es más fluido.

Las Figuras 2 y 3 muestran dispositivos para la prueba del ángulo de reposo de materiales granulares. Los dispositivos de prueba se diseñaron para funcionar dentro de una gran secadora a temperaturas elevadas. La secadora está equipada con un deflector para dirigir flujo de aire a través de los dispositivos de prueba y calentar las

30 pellas eficazmente.

La prueba de compuerta (Figura 2) es una caja que comprende una base de alambre de malla 1, dos paredes laterales fijas 3, una pared trasera fija 5 y un lado verticalmente móvil, o compuerta 7. Las dimensiones internas de la

35 caja de prueba de compuerta son 5,75 x 5,75 x 8,00 pulgadas (0,15 x 0,15 x 0,20 m). Al principio de la prueba, la compuerta 7 se mantiene en su sitio con un pestillo para permitir que la caja se llene con las pellas 9. La secadora se enciende a tiempo cero. Después de transcurrir el tiempo apropiado, la secadora se abre y la temperatura de las pellas se mide con un pirómetro Raytek Raynger MX IR (modelo n° RAYMX4PCFU). Entonces, la compuerta 7 se baja lentamente verticalmente hasta que el borde superior de la compuerta 7 esté más bajo que la base 1 y pueda

40 quitarse la compuerta 7. A medida que se baja la compuerta 7, algunas pellas 9 fluyen fuera de la caja. Después de cesar el flujo de pellas 9 se mide la altura del lecho de pellas H sobre la pared trasera 5. El ángulo de reposo ϕ puede calcularse por: $\tan \phi = H/D$; en la que D es la profundidad del lecho y es equivalente a la dimensión horizontal de la pared lateral de la caja 1.

45 La prueba del montón (Figura 3) es una plataforma estacionaria dentro de una caja móvil. La caja tiene cuatro lados soldados 21 y un fondo de malla de alambre. Las dimensiones internas de la caja de prueba del montón son 5,75 x 5,75 x 3,00 pulgadas (0,15 x 0,15 x 0,08 m). Entonces, la caja se montó sobre un gato 23 con orificios perforados en él para permitir flujo de aire a través de las pellas 25. El gato comprendía patas 31, un tornillo de elevación 33 y un

botón de ajuste de la altura **35**. Un disco horizontal **22** de radio $R = 1,5$ pulgadas (0,04 m) se unió a una varilla estacionaria **37**. La varilla **37** pasó a través de los orificios en el fondo de la caja y el gato **23**. Al principio de la prueba, la caja se elevó de manera que el disco **22** estuviera en contacto con el fondo de la caja. Entonces, la caja se llenó con pellas **25**. La secadora se enciende a tiempo cero. Después de transcurrir el tiempo apropiado, la secadora se abre y la temperatura de las pellas se mide con un pirómetro Raytek Raynger MX IR (modelo nº RAYMX4PCFU). Entonces, la caja se baja lentamente girando el botón **35** hasta que las partes superiores de las paredes de la caja **21** estén por debajo del disco **22**. Se mide la altura H del montón de pellas **25** que queda sobre el disco **22** y el ángulo de reposo puede calcularse por: $\tan \phi = H/R$.

- 10 Como el ángulo de reposo depende de la temperatura, estas mediciones se realizan mientras que se mantiene calienten dentro de la secadora. Si las pellas se dejan enfriar, los montones de pellas en los dispositivos de prueba se desplomarán, produciendo una medición del ángulo de reposo artificialmente baja.

- Los tiempos de secado estuvieron entre 3 y 8 horas y los puntos de consigna de la temperatura estuvieron entre 165 °C y 185 °C. Estas condiciones se eligieron para aproximarse a las condiciones de operación de la secadora comúnmente puestas en práctica comercialmente.

- Los resultados de ambos procedimientos de prueba se presentan en las Tablas 4 y 5. Hubo variación sustancial en la temperatura real de las pellas durante una temperatura del punto de consigna de la secadora dada. La variación fue de hasta 20 °C, así todos los resultados deben analizarse en términos de temperatura real. En la mayoría de los casos, para una temperatura del punto de consigna dada, hubo un desplazamiento a mayores temperaturas de pellas reales a medida que aumentó el tiempo transcurrido en la secadora. Las temperaturas de las pellas en el procedimiento de prueba de compuerta fueron coherentemente aproximadamente 10 °C superiores a las alcanzadas en el procedimiento de prueba del montón. En general, los datos indican que la temperatura real de las pellas tuvo un efecto más fuerte sobre el ángulo de reposo que el tiempo transcurrido en la secadora.

- La prueba de compuerta produjo coherentemente mayores ángulos medidos de reposo. Aunque el sesgo de temperatura pueda explicar parte de la diferencia, un intervalo de temperatura de 20 °C experimentado dentro de cada procedimiento de prueba según el diseño experimental produjo menos variación que la observada entre procedimientos de prueba con un sesgo de temperatura de 10 °C. Así, es razonable llegar a la conclusión de que la geometría del procedimiento de prueba tiene una influencia significativa sobre los resultados.

- Aunque la temperatura y el tiempo tuvieron algún efecto sobre el ángulo de reposo, los efectos de la geometría y la morfología de las pellas fueron más sustanciales. La Figura 4 muestra una comparación de los ángulos de reposo para los cinco materiales estudiados por el procedimiento de prueba de compuerta. Los cinco puntos de datos para cada material representan todas las combinaciones de tiempo/temperatura investigadas. Durante un intervalo de tiempos de secado y temperaturas, el material de UWC esférico mostró un ángulo de reposo mucho menor que los otros materiales cilíndricos o paralelepípedos. A partir de estos datos, la geometría de las pellas parece ser más importante en proporcionar un bajo ángulo de reposo que la morfología del material.

- La Figura 5 muestra un análisis similar para la prueba del montón. Los cinco puntos de datos para cada material representan todas las combinaciones de tiempo/temperatura investigadas. En este caso, las pellas de UWC esféricas tienen un ángulo de reposo significativamente menor que cualquiera de los otros materiales cilíndricos o paralelepípedos. A partir de estos datos, la geometría de las pellas parece ser más importante en proporcionar un bajo ángulo de reposo que la morfología del material.

- Considerando ambas pruebas del ángulo de reposo, las pellas de UWC esféricas proporcionan coherentemente el menor ángulo de reposo. Dadas las diferencias en los resultados entre las pruebas de compuerta y del montón es difícil detectar una tendencia significativa en los datos en función del tiempo de temple para la misma geometría de pella y composiciones muy similares (16-3001, 12-3001 y CB12). Al principio del experimento, una hipótesis era que el temple durante la cristalización y/o el estado sólido reducía la cantidad de material amorfo que podía participar en interacciones entre pellas a las temperaturas de secado y así el temple conduciría a reducir ángulos de reposo. Aunque hay alguna indicación de esto con el conjunto de datos de la prueba de compuerta, el efecto geométrico es mucho más fuerte.

- El modelado de los datos de ángulos de reposo de experimentos a temperatura elevada dejó de dar efectos significativos, aparte de la distinción entre materiales. Cuando los datos del ángulo de reposo a temperatura ambiente se incluyeron en el modelado se detectaron efectos de temperatura y material significativos al 95 % de confianza mientras que el tiempo de secado no fue un parámetro significativo.

Las siguientes conclusiones pueden sacarse de este ejemplo:

- a) Pellas esféricas de UWC tuvieron un ángulo de reposo claramente menor que las otras pellas investigadas. Se supone que la geometría de las pellas es el principal factor responsable de este resultado.
- b) No pareció que el tiempo de secado tuviera un efecto significativo sobre el ángulo de reposo, excepto quizás a las mayores temperaturas y los tiempos más largos estudiados.
- 10 c) Durante el intervalo de temperatura común para la operación de la secadora, el ángulo de reposo mostró una dependencia muy débil de la temperatura y una dependencia mucho más significativa de la forma de la pella.
- Así, en una realización, se proporcionan pellas esferoides que tienen un ángulo de reposo inferior a 34,0°, o inferior a 32,0°, o 31,0° o menos, o 30,0° o menos, en una prueba de compuerta a una temperatura de la pella real de 165 °C después de 5 horas.

Tabla 4: Resultados de la prueba de compuerta

Material	Temp fijada (°C)	Temp real de la pella (°C)	Tiempo transcurrido (h)	Altura, H (pulgadas)	Base, L (pulgadas)	Ángulo ϕ (°)
12-3001	165	154,8	3	4,375	5,750	37,3
12-3001	165	156,2	8	4,562	5,750	38,4
12-3001	175	165,9	5	4,625	5,750	38,8
12-3001	185	173,0	3	4,312	5,750	36,9
12-3001	185	175,7	8	6,000	5,750	46,2
16-3001	165	154,7	3	4,750	5,750	39,6
16-3001	165	158,0	8	5,812	5,750	45,3
16-3001	175	162,7	5	5,437	5,750	43,4
16-3001	185	176,3	3	5,469	5,750	43,6
16-3001	185	165,3	8	5,437	5,750	43,4
CB12	165	151,6	3	4,375	5,750	37,3
CB12	165	154,3	8	4,375	5,750	37,3
CB12	175	165,2	5	4,219	5,750	36,3
CB12	185	162,6	3	4,469	5,750	37,9
CB12	185	171,4	8	4,500	5,750	38,0
RPU 179	165	155,3	3	4,625	5,750	38,8
RPU 179	165	156,8	8	4,906	5,750	40,5
RPU 179	175	164,9	5	5,000	5,750	41,0
RPU 179	185	168,2	8	excesiva	5,750	77,2
RPU 179	185	174,2	3	5,312	5,750	42,7
UWC	165	156,0	3	3,187	5,750	29,0
UWC	165	156,6	8	3,250	5,750	29,5
UWC	175	164,6	5	3,250	5,750	29,5
UWC	185	171,7	3	3,312	5,750	29,9
UWC	185	178,6	8	4,687	5,750	39,2
16-3001*	21	21	0	4,333	5,750	37,0
CB12*	21	21	0	3,865	5,750	33,9
RPU 179*	21	21	0	3,750	5,750	33,1
UWC*	21	21	0	2,927	5,750	27,0
* indica promedio de tres mediciones						

Tabla 5. Resultados de la prueba de pila

Material	Temp fijada (°C)	Temp real de la pella (°C)	Tiempo transcurrido (h)	Altura, H (pulgadas)	Radio del disco, R (pulgadas)	Ángulo ϕ (°)
12-3001	165	142,9	3	1,187	1,500	38,4
12-3001	165	146,7	8	0,875	1,500	30,3
12-3001	175	153,7	5	0,969	1,500	32,9
12-3001	185	161,5	3	0,906	1,500	31,1
12-3001	185	164,2	8	0,937	1,500	32,0
16-3001	165	141,0	3	0,937	1,500	32,0
16-3001	165	151,2	8	1,125	1,500	36,9
16-3001	175	156,6	5	1,062	1,500	35,3
16-3001	185	160,2	3	1,062	1,500	35,3
16-3001	185	155,6	8	1,031	1,500	34,5
CB12	165	135,0	3	1,125	1,500	36,9
CB12	165	149,3	8	1,062	1,500	35,3
CB12	175	156,1	5	1,062	1,500	35,3
CB12	185	158,2	3	1,062	1,500	35,3
CB12	185	167,0	8	1,094	1,500	36,1
RPU 179	165	144,8	3	1,187	1,500	38,4
RPU 179	165	151,6	8	1,125	1,500	36,9
RPU 179	175	150,3	5	1,250	1,500	39,8
RPU 179	185	159,0	8	1,187	1,500	38,4
RPU 179	185	158,4	3	1,094	1,500	36,1
UWC	165	145,1	3	0,687	1,500	24,6
UWC	165	145,6	8	0,625	1,500	22,6
UWC	175	158,8	5	0,625	1,500	22,6
UWC	185	160,3	3	0,719	1,500	25,6
UWC	185	171,6	8	0,750	1,500	26,6
16-3001*	21	21	0	0,948	1,500	32,3
CB12*	21	21	0	0,885	1,500	30,6
RPU 179*	21	21	0	0,865	1,500	30,0
UWC*	21	21	0	0,666	1,500	24,0
* indica promedio de tres mediciones						

REIVINDICACIONES

1. Una masa que comprende esferoides de polímeros de poliéster de poli(tereftalato de etileno) que tiene:
5 A) una v. intr. promedio de al menos 0,72 dl/g,
y tanto
10 B) puntos de fusión caracterizados por:
a. al menos dos picos de fusión, en la que uno de dichos al menos dos picos de fusión cuando se mide en un primer barrido de DSC es un pico de bajo punto de fusión que tiene una temperatura del pico dentro de un intervalo de 140 °C a 220 °C y que tiene un área de la endoterma de fusión de al menos el valor absoluto de 1 J/g, o
15 b. que tiene uno o más puntos de fusión que, cuando se miden en un primer barrido de calentamiento de DSC, tiene una curva de calentamiento que se desvía de un nivel inicial en la dirección endotérmica a una temperatura inferior o igual a 200 °C, como
20 C) un bajo grado de cristalinidad dentro de un intervalo de al menos el 20 % y un grado máximo de cristalinidad $T_{cm\acute{a}x}$ definido por la ecuación:
$$T_{cm\acute{a}x} = 50 \% - CA - OH$$

25 en la que CA es el % en moles total de todos los residuos de ácido carboxílico distintos de residuos de ácido tereftálico, basado en el 100 % en moles de residuos de ácido carboxílico en el polímero de poliéster, y OH es el % en moles total de residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo distintos de residuos de etilenglicol, basado en el 100 % en moles de los residuos de compuestos con funcionalidad hidroxilo;
30 o
tanto B) como C);
en la que los esferoides tienen una relación y/x inferior a 2, en la que y es el eje largo y x es el eje corto;
35 en la que el polímero de poliéster contiene 7 ppm de acetaldehído o menos;
con la condición de que se excluya un poli(tereftalato de etileno) que tiene 2,5 % en peso de ácido isoftálico y 1,4 % en peso de dietilenglicol, una viscosidad de 0,80 dl/g, un contenido de acetaldehído de 1,0 ppm y una cristalinidad
40 del 42,0 %.
2. La masa de la reivindicación 1, en la que los esferoides tienen un ángulo de reposo inferior a 34,0° medido por una prueba de compuerta con una temperatura de la pella real de 165 °C después de 5 horas, en la que el ángulo de reposo es como se define en la descripción.
45 3. La masa de la reivindicación 2, en la que el ángulo de reposo es inferior a 32°.
4. La masa de la reivindicación 3, en la que el ángulo de reposo es 31,0° o menos.
50 5. La masa de la reivindicación 1, en la que los esferoides se caracterizan por tanto B) como C).
6. La masa de la reivindicación 1, en la que los esferoides de polímeros de poliéster comprenden:
(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 80 % en moles de los residuos de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, o mezclas de los mismos, y
55 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 80 % en moles de los residuos de etilenglicol, basado en el 100 por cien en moles de residuos de componentes de ácido carboxílico y 100 por cien en moles de residuos de componentes de hidroxilo en el polímero de poliéster.

7. La masa de la reivindicación 6, en la que los esferoides de polímeros de poliéster comprenden:

5 (a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos el 90 % en moles de los residuos de ácido tereftálico y/o derivados de ácido tereftálico, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos el 90 % en moles de los residuos de etilenglicol, basado en el 100 por cien en moles de los residuos de componentes de ácido carboxílico y 100 por cien en moles de los residuos de componentes de hidroxilo en el polímero de poliéster.

10

8. La masa de la reivindicación 1, en la que los esferoides tienen un punto de fusión de pico bajo dentro de un intervalo de 160 °C a 210 °C, un grado de cristalinidad que oscila del 25 % al 45 %, el peso promedio en número de los esferoides es al menos 1,0 gramos por 100 partículas y no supera 100 gramos por 100 partículas, y el contenido residual de acetaldehído es 7 ppm o menos.

15

9. La masa de la reivindicación 8, en la que los esferoides tienen una v. intr. que oscila de 0,75 dl/g a 1,1 dl/g y contienen 2 ppm o menos de acetaldehído residual.

10. La masa de la reivindicación 1, en la que la v. intr. de los esferoides oscila de 0,78 dl/g a 1,1 dl/g.

20

11. La masa de la reivindicación 1, en la que la v. intr. de los esferoides oscila de 0,81 dl/g a 1,2 dl/g.

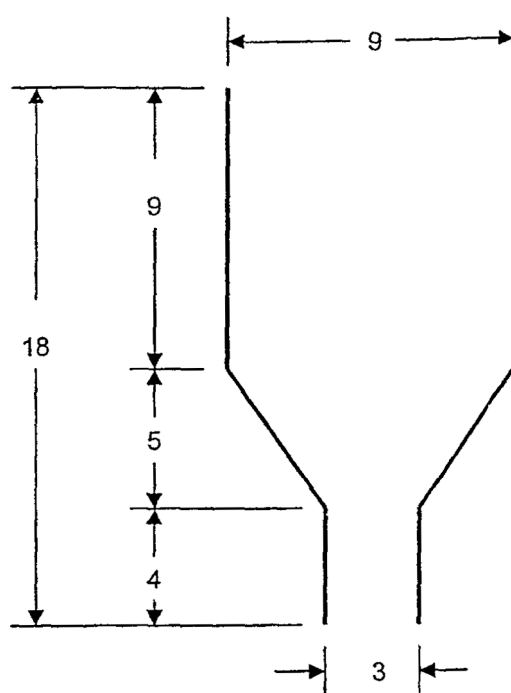


FIGURA 1

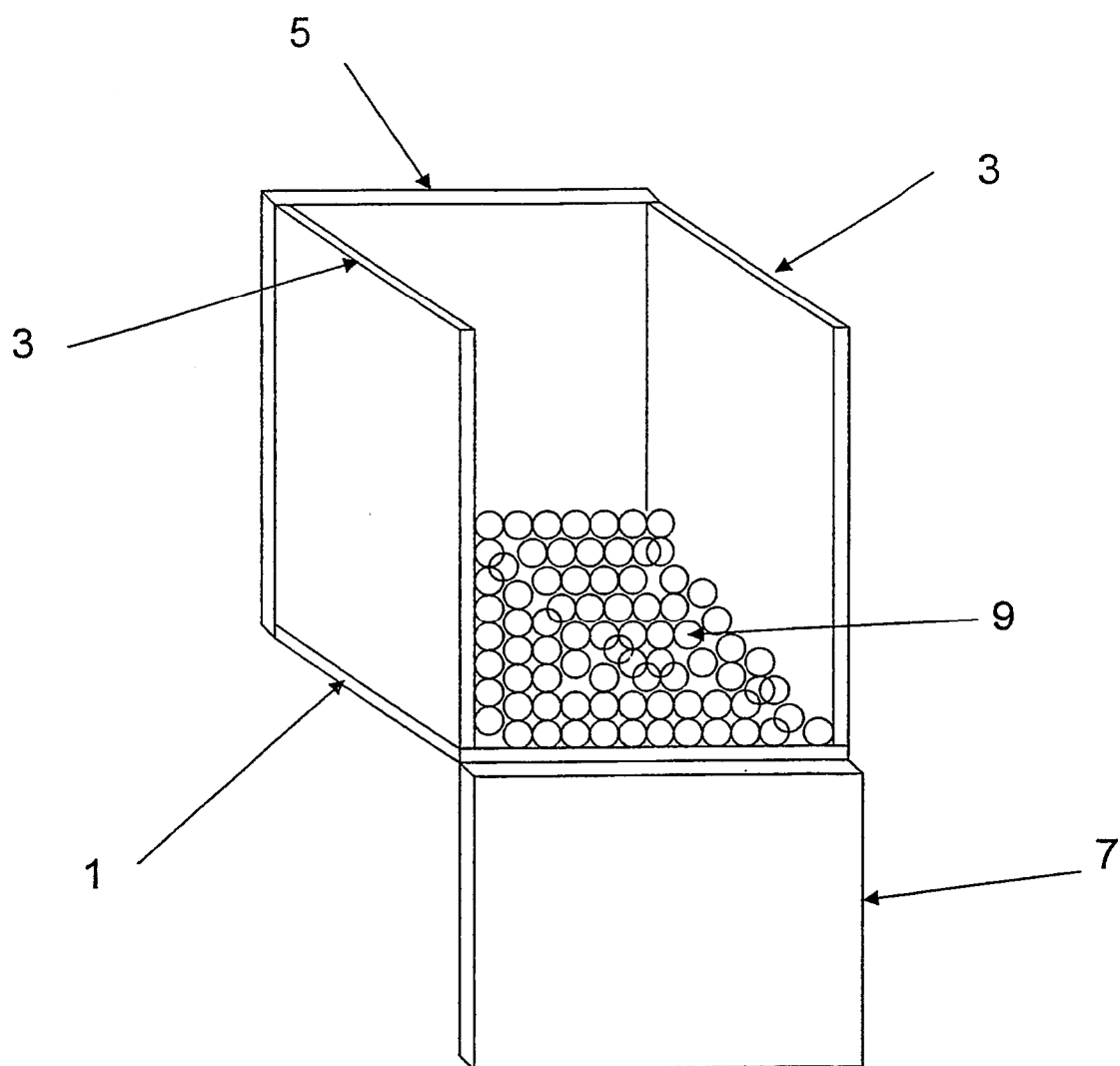


FIGURA 2

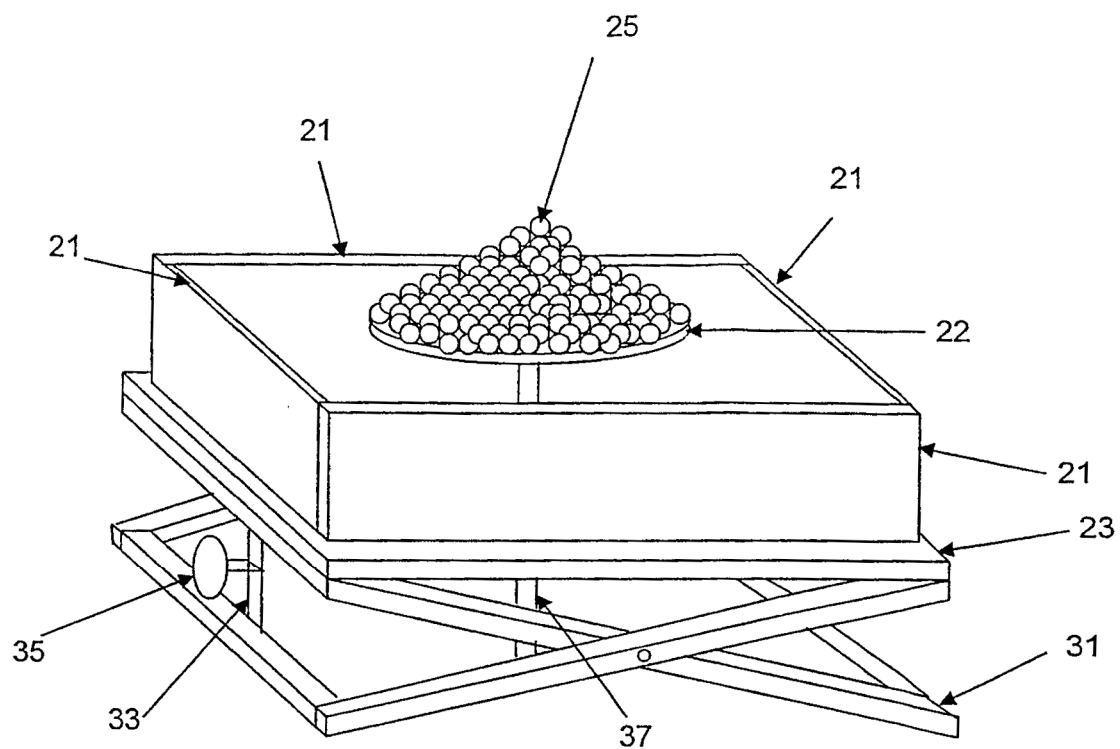


FIGURE 3

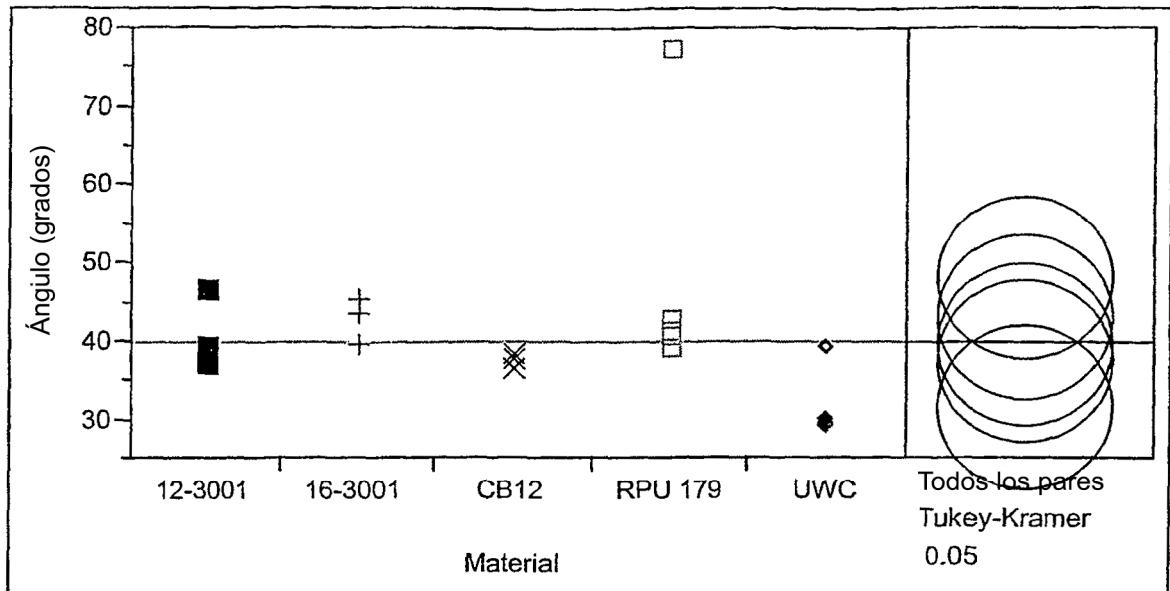


FIGURA 4

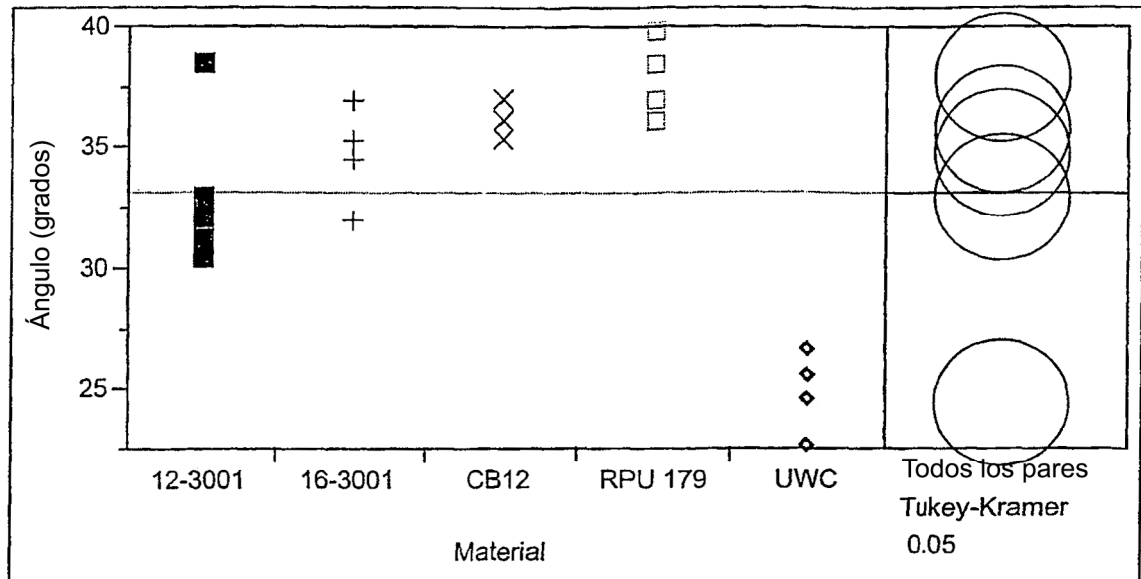


FIGURA 5