

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 134**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/16** (2006.01)

**C08G 63/88** (2006.01)

**B29B 9/06** (2006.01)

**B29K 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2010** E 10011282 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016** EP 2433771

54 Título: **Procedimiento para incrementar el peso molecular usando el calor residual de poliéster granulado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.06.2017**

73 Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)**  
**Holzhauser Strasse 157-159**  
**13509 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HANIMANN, KURT;**  
**SCHALLER, RAINER, DR. y**  
**SCHULZ VAN ENDERT, EIKE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 620 134 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para incrementar el peso molecular usando el calor residual de poliéster granulado

5 La presente invención se refiere al incremento del peso molecular durante el tratamiento térmico de poliéster en combinación con una granulación de calor latente. Con el procedimiento recién desarrollado puede combinarse una post-condensación adicional en fase sólida (SSP = Solid State Postcondensation) directamente con una granulación bajo agua. El procedimiento se distingue de una post-condensación en fase sólida convencional porque es posible un incremento del peso molecular sin suministro adicional de calor y usando por lo tanto solamente el calor residual y el calor de cristalización producido. Un elemento distintivo es una separación de agua y una deshumidificación durante la granulación. Solamente de esta manera también es posible un incremento de la viscosidad, incluso en 10 caso de gránulos pequeños con menos de 20 mg de peso medio de partícula.

Hasta ahora, para las plantas de post-condensación en fase sólida para poliésteres era típico que después de separar el agua de granulación se realizara nuevamente el secado y la cristalización con suministro de calor con el fin de lograr la temperatura necesaria de reacción e impedir una descomposición por hidrólisis.

15 Por lo regular, el poliéster se produce al vacío en una fase de fusión a 275 hasta 300 °C de temperatura final. El producto se usa directamente como una masa fundida o se transforma en gránulos y de esta manera se hace disponible para su tratamiento adicional por medio de un extrusor de fusión. Según el uso se establecen diferentes requisitos de calidad, ante todo respecto de la viscosidad intrínseca (v.i.).

20 Para la transformación posterior en botellas, películas o hilos se requieren resistencias superiores a las de la industria de fibras sintéticas. El incremento de viscosidad deseado, adicional, en el caso de materias primas rigurosas, puede efectuarse en una policondensación habitualmente prolongada en la misma fase de fusión o en una post-condensación en fase sólida. En el caso de la post-condensación en fase sólida el material granulado se seca una vez más y se calienta y luego se policondensa al vacío o en una corriente de gas a temperaturas de 200 a 225 °C. Se necesita vacío o una corriente de gas para el desarrollo de la reacción con el fin de liberar los productos secundarios producidos fácilmente volátiles (etilenglicol, agua y otras sustancias orgánicas).

25 En el documento US 4.064.112 se describe el daño térmico que aparecía antes en la condensación del material fundido a una viscosidad intrínseca de más de 0,7. Se describe el procedimiento ampliamente difundido hoy de una post-condensación en fase sólida en una corriente de gas inerte en el reactor de tipo vertical a aproximadamente 220 °C. Igualmente se divulga cómo tiene que eliminarse el agua residual de la granulación o el agua absorbida por el poliéster debido a la higroscopía del poliéster. Para este propósito se instala un secamiento antes de la post-condensación en fase sólida. Además se describe cómo tiene que evitarse el pegado producido al calentar durante la cristalización por el movimiento. El documento US 4.064.112 también se refiere a la eliminación de subproductos fácilmente volátiles en una post-condensación en fase sólida (eliminación de aldehídos).

35 En el documento EP 1 608 696 se describe la cristalización con calor latente. En este procedimiento el material granulado se enfría hasta que, después de eliminar el agua refrigerante con una centrífuga con agitación, el calor inherente que permanece en la partícula pueda usarse directamente para la cristalización. El objetivo es impedir pegaduras con una canaleta oscilante conectada a continuación de la centrífuga con agitación. El procedimiento sirve para lograr un grado de cristalización pretendido para el tratamiento posterior. Más tarde se ha mostrado que incluso sin lecho vibrante no surgen pegaduras (compárese DE 103 49 016 con el documento DE 10 2006 013 062 que sigue más adelante).

40 En otro paso para intensificar el procedimiento, en el documento WO 2006/06030 se presenta un procedimiento en el cual se logra una alta v.i. en una policondensación en fusión, en cuyo caso, manejando hábilmente el procedimiento, se logra un muy bajo contenido de acetaldehído. De esta manera pudo prepararse por primera vez material granulado para botellas a escala industrial sin post-condensación en fase sólida. Para este nuevo procedimiento llamado melt-to-resin (MTR®) (fusión hasta lograr la condición de resina) se empleó la granulación con calor latente. El calor inherente que permanecía en el material granulado y el calor generado durante la cristalización fueron usados por primera vez directamente para reducir el contenido de acetaldehído mediante un 45 tratamiento térmico con aire a 175 °C. No se pretendía un incremento de viscosidad.

50 En el documento US 7.674.878 se describe un procedimiento de granulación con calor latente en el cual se proporciona un material granulado no pegajoso por medio de un enfriamiento brusco para un tratamiento adicional a un nivel controlado de temperatura.

55 En el procedimiento MTR® antes descrito tiene que impedirse una disminución de la viscosidad debido a la humedad después de la centrífuga con agitación. El resultado de un desarrollo adicional se encuentra establecido en el documento WO 2009/027064. En este documento se presenta un centrifugado mejorado con agitación el cual se distingue por una entrada tangencial de la mezcla de material granulado-agua a la centrífuga con agitación. El diámetro de la centrífuga con agitación se amplía hacia arriba. Después de la deshidratación principal en la parte inferior se separa el agua restante en la centrífuga con diámetro elevado. La extracción del vapor es apoyada por

aire suministrado en el centro. A la salida del material granulado y en los silos siguientes también se hace pasar aire seco a contracorriente con el fin de impedir el arrastre de humedad hacia el tratamiento térmico posterior (eliminación de aldehídos). De esta manera puede impedirse en gran medida una disminución de viscosidad por hidrólisis.

5 En el documento US 5,292,865 se describen elementos esenciales de un procedimiento con policondensación en fusión y eliminación de aldehídos. Se registra el tratamiento con aire seco y un incremento de viscosidad que se establece en este caso a 170 hasta 185 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 a 12 horas. Además, se describe un procedimiento de cristalización con calor latente en el cual no se producen las pegaduras problemáticas de los otros procedimientos de cristalización. Sin embargo, en esta patente no se describe la presentación decisiva para el  
10 uso industrial de una cristalización con calor latente, con temperatura controlada, que permite, incluso para una partícula pequeña, una ventana de operación óptima para la eliminación de aldehídos. Según este procedimiento el material granulado tiene que secarse primero de manera complicada con el fin de que tenga lugar un aumento de viscosidad que prevalezca sobre la disminución de viscosidad por hidrólisis.

15 El documento DE 10 2006 027 176 A1 se refiere a un procedimiento para preparar un material granulado con muy bajo contenido de acetaldehído y propiedades mejoradas para tratamiento a partir de un poliéster fundido de alta viscosidad, en cuyo caso la hebra de poliéster fundido se trocea bajo agua a temperatura más alta posible, el agua acompañante se separa del material granulado con el enfriamiento más bajo posible del material granulado, el material granulado pobre en agua obtenido de esta manera después de la separación del agua se suministra directamente a un contenedor de eliminación de aldehídos y el material granulado es tratado en el recipiente para  
20 eliminación de aldehídos por medio de una corriente de aire para purga, así como a un dispositivo para realizar este procedimiento.

Del documento US 7.250.486 B1 se conoce un procedimiento y un dispositivo para impedir la pérdida de calor durante el moldeo y la cristalización de partículas poliméricas en un líquido.

25 El documento DE 10 2007 040 135 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación continua de material granulado de poliéster a partir de poliéster fundido de alta viscosidad el cual se caracteriza porque la disminución del grado de policondensación partiendo del poliéster fundido al material granulado de poliéster es de menos del 2 %. La invención se refiere además a material granulado de poliéster que se producen mediante este procedimiento, así como un dispositivo para la preparación del material granulado.

30 El documento DE 10 2006 025 942 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación continua de poliésteres de alto peso molecular mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos y/o transesterificación de ésteres de ácidos dicarboxílicos con dioles y/o sus mezclas en presencia de catalizadores con la formación de un pre-polímero en un reactor de torre y su policondensación a un poliéster de alto peso molecular en un reactor de policondensación, en cuyo caso en el reactor de torre se produce un pre-polímero con > 40 a 70 unidades de repetición (DP) y este pre-polímero es policondensado solamente en otro reactor para preparar un poliéster con > 150 a 205 DP.

35 Del documento US 2008/0293912 A1 se conocen composiciones poliestéricas con alta viscosidad y bajo contenido de acetaldehído que pueden obtenerse sin realizar una post-condensación en fase sólida.

40 El documento DE 10 2006 012 587 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de poliésteres cristalizados con o sin policondensación posterior en fase sólida para la preparación de botellas, láminas, películas e hilos industriales de alta resistencia, o con o sin eliminación subsiguiente de aldehídos para la producción de botellas, láminas, películas e hilos industriales de alta resistencia.

El documento US 2006/0047103 A1 se refiere a un procedimiento para la reducción del contenido de acetaldehído en poliésteres mediante tratamiento de un poliéster granulado en un lecho de las partículas.

Pero a los procedimientos establecidos tienen que atribuirse diversas desventajas económicas y cualitativas:

### 1. Estrés térmico en la pos-condensación de material fundido.

45 Con una viscosidad intrínseca más alta también se incrementa la viscosidad del material fundido en los reactores de policondensación. Se dificultan el flujo de material fundido y ante todo la formación de superficie y, por lo tanto, la descarga de los productos secundarios. Como consecuencia tienen que proporcionarse temperaturas más altas o tiempos de residencia más largos. Por lo tanto, se fomentan reacciones de descomposición que transcurren en dirección contraria al aumento de viscosidad y conducen a pérdidas materiales.

### 50 2. Costes de energía y de inversión en la SSP

El pre-producto, en forma de un material granulado, tiene que secarse y calentarse. En este caso, el producto se cristaliza y tienen que proporcionarse etapas intermedias complejas, con movimiento mecánico con el fin de suprimir la pegadura de las partículas del material granulado que se presenta durante la cristalización. El tratamiento en

lechos fluidizados conduce a la formación de polvo y requiere plantas correspondientes de filtro para un funcionamiento estable.

### 3. Daño por termo-oxidación del material granulado durante una SSP

5 De acuerdo con experiencias convencionales, la pos-condensación en fase sólida inicia de manera notable en una corriente de gas sólo a partir de aproximadamente 180 °C, en la cual no obstante al usar aire ya hay que contar con un daño inicial por oxidación. A temperaturas bajas (aproximadamente 160 °C) también podría realizarse una condensación de materia sólida con aire con tiempos de reacción correspondientemente largos. Sin embargo, con el fin de impedir el uso de aparatos grandes por medio de la aceleración de la reacción, en la práctica se opera a 10 temperaturas más altas en cuyo caso tiene que usarse en cualquier caso un gas inerte: a partir de una temperatura de 190 °C aproximadamente, el componente de oxígeno en el aire conduce a pérdidas cualitativas ostensiblemente visibles; por otra parte, los gases inertes son costosos y tienen que recircularse. Para este propósito tienen que separarse el oxígeno y los productos secundarios producidos por medio de aparatos de purificación costosos.

### 4. Disminución del peso molecular por hidrólisis

15 El poliéster es higroscópico y en una atmósfera de aire absorbe humedad durante la granulación o durante el almacenamiento. Por eso, antes de un tratamiento adicional el material tiene que secarse, por lo regular en un lecho sólido o en un lecho fluidizado con aire o gas inerte. La humedad residual en el material granulado, pero también la humedad del aire desecamiento o en un circuito de gas inerte conduce a hidrólisis y con esto a una disminución de la viscosidad.

### 5. Hidrólisis en el caso de usar nuevamente botellas de tereftalato de polietileno, PET, reciclado en nuevas botellas para bebidas

20 Después de usar, se recogen las botellas de PET, se clasifican, se lavan, y se muelen para obtener hojuelas. Para la reutilización tiene que sacarse la suciedad residual. Para este fin se trata térmicamente el material al vacío o con gases inertes. La humedad residual conduce a hidrólisis y, por lo tanto, a una disminución de la viscosidad. Para volver a usar este material en nuevas botellas esta viscosidad tiene que volver a aumentar.

25 En el procedimiento de fabricación de pellas de poliéster antes mencionado, principalmente en los procedimientos de cristalización con calor latente, ya conocidos, es problemático principalmente que en los procedimientos conocidos del estado de la técnica durante la cristalización de las pellas siempre era posible observar, hasta un determinado grado, una disminución de la viscosidad intrínseca y por lo tanto del peso molecular del poliéster empleado. Para el caso en el cual debía contrarrestarse una disminución de este tipo del peso molecular del material 30 granulado de poliéster, era necesario, por lo tanto, de modo siempre obligatorio, realizar otra post-condensación subsiguiente en fase sólida.

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, perfeccionar los procedimientos de cristalización conocidos del estado de la técnica de tal modo que se evite una disminución de la viscosidad intrínseca del poliéster granulado empleado.

35 Este objetivo se alcanza con las características de la reivindicación 1, y las reivindicaciones dependientes representan formas ventajosas de realización del procedimiento de la invención.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de un poliéster granulado no pegajoso, en el cual

40 a) una materia prima de poliéster en forma de material fundido se inyecta a través de una boquilla, se granula en una corriente de agua refrigerante y se separa de la corriente de agua refrigerante después de pasar por una línea de agua refrigerante, y

b) el material granulado obtenido en el paso a) se somete a un secado térmico y aún tratamiento posterior aplicando una corriente de gas o de mezclas de gases al material granulado; el material granulado durante el tratamiento posterior pasa por un dispositivo de acondicionamiento

45 y durante el paso b) ni el material granulado empleado ni el gas o la mezcla de gases suministrados se calientan suministrando energía desde el exterior. El elemento distintivo de la presente invención es que el tiempo de residencia del material granulado en la etapa b) se ajusta entre 1 y 30 horas.

50 El procedimiento combina un procedimiento de granulación bajo agua con un tratamiento térmico en una corriente de gas y se distingue por una separación de agua mejorada una deshumidificación entre la granulación y el tratamiento térmico. Después de la separación del agua, la humedad residual es preferiblemente de menos de 200 ppm respecto del peso del material granulado. El procedimiento se caracteriza además porque al material granulado

y a la corriente de gas no se suministra calor para la separación del agua y para el tratamiento térmico, y el tratamiento térmico se realiza preferiblemente a más de 165°C.

5 De manera completamente sorprendente se estableció que en un procedimiento propuesto en la reivindicación 1 durante la cristalización puede observarse un incremento directo del peso molecular del poliéster granulado empleado de esta manera en la etapa b). Aquí se usa el calor residual contenido en el poliéster granulado con el fin de efectuar al mismo tiempo una policondensación durante la cristalización simultánea del material granulado. Por lo tanto, poliéster granulado obtenido no es solamente pegajoso sino que también presenta una viscosidad intrínseca superior en comparación con la viscosidad intrínseca después de la etapa a), es decir después de la granulación con agua caliente.

10 De acuerdo con el procedimiento de la invención puede lograrse un incremento de viscosidad de hasta 0,30 dl/g de acuerdo con el procedimiento de medición de ASTM en comparación con el material fundido empleado. El incremento de viscosidad en este caso es mínimo de 0,02 dl/g.

15 Con el nuevo procedimiento es posible lograr directamente la humedad residual y la temperatura de reacción requeridas para la post-condensación con el calor residual. La combinación de una granulación con calor latente, con la separación de agua y la humidificación mejoradas, con un tratamiento térmico se denomina en lo sucesivo "post-condensación con calor residual" o "tratamiento térmico". En tal caso, el aumento del peso molecular puede ser de menor importancia si el tratamiento térmico sirve a otros propósitos como una eliminación de aldehídos o a una descontaminación.

20 Con el término usado aquí de poliéster también se toman en consideración, además del tereftalato de polietileno, los copolímeros relacionados, en cuya preparación se reemplaza una parte de los monómeros (etilenglicol y ácido tereftálico) por otros dioles o ácidos dicarboxílicos.

25 La viscosidad intrínseca (V.I.) se usa de acuerdo con la invención como parámetro para el peso molecular. Una V.I. más alta y, de esta manera, moléculas más largas representan una resistencia superior. Puesto que en el campo especializado se usan diversos procedimientos de medición de viscosidad, aquí siempre se usa la viscosidad intrínseca de acuerdo con el procedimiento de ASTM (V.I. de acuerdo con ASTM). La V.I. del material granulado empleado puede encontrarse en este caso normalmente entre 0,62 y 0,90, preferiblemente entre 0,70 y 0,80.

30 Durante la granulación bajo agua, el material granulado se mantiene a un alto nivel de temperatura mediante un breve contacto con el agua, más precisamente por encima del punto de transición vítrea (enfriamiento brusco). El agua se separa rápidamente en una centrífuga con agitación y el agua residual se evapora ante todo por medio de calor que fluye desde el núcleo. A pesar de la cristalización que inicia inmediatamente no se presentan pegaduras y el material granulado puede seguir tratándose térmicamente de manera directa para convertirse en el producto sin un suministro adicional de calor. El calor de cristalización que se genera ayuda adicionalmente a incrementar la temperatura.

35 Con el procedimiento recién desarrollado de una post-condensación con calor residual es posible un tratamiento térmico en el cual pueden reducirse o suprimirse completamente las desventajas expuestas.

La invención trae las siguientes ventajas adicionalmente al aumento de viscosidad:

- Para una policondensación en fase de fusión se hace posible operar con una viscosidad de salida más baja. La reacción puede realizarse a temperatura más baja. De esto resulta un mejoramiento de calidad gracias a una reducción del daño térmico.
- 40 • Para una policondensación en fase de fusión con viscosidad de salida más baja son posibles tiempos de residencia más breves. Por consiguiente se logra un rendimiento superior en reactores igualmente grandes.
- La post-condensación con calor residual, en comparación con una SSP convencional, puede operarse sin secamiento adicional con movimiento mecánico o cristalización. Los costes de invención y el gasto de energía son más pequeños. La pérdida de material debido a formación de polvo es menor.
- 45 • La post-condensación con calor residual, en comparación con una SSP convencional, con una corriente de gas más pequeña.
- Al eliminar aldehídos, es posible un incremento adicional de viscosidad con costes iguales de operación y de inversión.
- Al eliminar aldehídos, la calidad mejorada puede lograrse gracias a un manejo mejorado de la temperatura.

- En el procedimiento de regeneración de botellas de PET, una post-condensación de calor residual puede apoyar la descontaminación. Aquí se desea ante todo que al fundir en el extrusor pueda compensarse la inevitable disminución de viscosidad por hidrólisis.

5     • En el caso de un procedimiento de regeneración de botellas de PET, puede usarse aire caliente y seco proveniente del tratamiento térmico para el secado de las hojuelas antes del extrusor. Este secado puede usarse luego para un primer paso para la descontaminación.

- Secado adicional del material granulado.

- Eliminación de productos secundarios.

- Eliminación de contaminantes.

10    • Descontaminación de botellas recicladas.

- Transporte de material granulado.

Las condiciones preferidas para el aumento de VI pérdidas de calidad debido a daños por oxidación son las siguientes:

15     • Logro de una temperatura media alta durante la granulación con calor latente, incluso en caso de partículas pequeñas del material granulado, es decir incluso en caso de una gran proporción de la superficie del producto al volumen del producto.

- Control exacto ajustando la temperatura del agua de granulación y el tiempo de contacto del material granulado con el agua

20     • Separación eficiente del agua superficial que permanece sobre la partícula y eliminación del vapor de agua generado.

- Suministro de aire muy seco para el tratamiento térmico.

25     La invención describe ahora cómo la combinación de una granulación, por calor latente, con un tratamiento térmico con un gas, proporciona un material granulado, el cual tiene una viscosidad esencialmente superior que el material fundido. El procedimiento de una post-condensación con calor residual se basa en una separación mejorada de agua y un secado en el procedimiento de granulación con calor latente. El enfriamiento y las oscilaciones de temperatura pueden impedirse mediante una evaporación de agua no controlada después del secador.

30     La hidrólisis se suprime en gran medida. Sin suministro de calor y usando el calor inherente del calor de cristalización, el tratamiento térmico puede realizarse a un nivel de temperatura ajustado de manera exacta que se encuentra directamente por debajo de la temperatura crítica de una pérdida de calidad por descomposición oxidativa.

Una forma de realización preferida del procedimiento según la invención prevé que el gas o la mezcla de gases se seleccionen del grupo compuesto por nitrógeno, aire, gases inertes y/o mezclas de los mismos.

35     El gas, o la mezcla de gases, empleados según la invención, que se plantea en la etapa b), presenta contenido de agua preferiblemente muy bajo antes de ponerse en el dispositivo de acondicionamiento; es decir, es muy seco. El contenido de agua puede expresarse mediante punto de rocío el cual en las formas preferidas de realización es  $\leq 0$  °C, preferiblemente es  $\leq -10$  °C, particularmente preferible es  $\leq -40$  °C. Se prefieren más si el gas empleado y/o la mezcla de gases empleada se encuentran libres de componentes orgánicos como, por ejemplo, solventes, etc. Por "libre de" se entiende un contenido que ya no es detectable analíticamente (por ejemplo  $\leq 0,1$  ppm). Para este propósito, el gas y/o la mezcla de gases pueden liberarse de componentes orgánicos por medio de una planta de  
40     tratamiento de gases y secarse a un punto de rocío de menos de  $-10$  °C.

La corriente de gas se expide preferiblemente con una velocidad de tubo vacío en la etapa b) de 0,01 a 0,5 m/s, preferiblemente de 0,05 a 0,15 m/s. La velocidad en el tubo vacío se determina haciendo fluir el gas por el dispositivo de acondicionamiento vacío, es decir no cargado y se determina la velocidad de flujo de esta corriente de gas (velocidad del tubo vacío).

45     Las cantidades preferidas de gas que se expiden en el dispositivo de acondicionamiento se encuentran aquí entre 0,05 y 1 kg, preferiblemente entre 0,1 y 0,5 kg de mezcla de gases por kg del material granulado empleado. Esta cantidad de gas se expide por hora preferiblemente. Igualmente es posible conducir gas en una proporción de masa de 1:10 hasta máximo 1:1 al material granulado en contracorriente.

La corriente de gas calentada, separada del material granulado, del dispositivo de acondicionamiento puede usarse en este caso ventajosamente para los siguientes propósitos:

- deshumidificación del gas usado para el tratamiento térmico
- secamiento de las hojuelas recicladas

5 • transporte del material granulado

- eliminación de productos secundarios volátiles o acetaldehído del agua residual de una planta de policondensación.

Para este propósito puede usarse toda la corriente de gas, aunque también sólo una parte de la corriente de gas.

10 En otra forma de realización preferida, el tiempo de residencia del material granulado en la etapa b) encuentra entre 4 y 20 horas, más preferiblemente entre 6 y 14 horas, de modo particularmente preferido entre 8 y 12 horas.

Principalmente se obtienen incrementos de la viscosidad intrínseca que son particularmente ventajosos cuando en la etapa a) se genera un material granulado que presenta un peso medio de partícula de 5 a 30 mg, preferiblemente de 8 a 20 mg, de modo particularmente preferido de 10 a 16 mg.

15 Tiempos preferidos de residencia del material granulado en la zona de refrigeración en la etapa a) se encuentran entre 0,1 y 2 s, preferiblemente entre 0,2 y 0,8 s.

La velocidad del agua en la zona de refrigeración, entre la granulación y la centrífuga de agitación, es preferiblemente de más de 4 m/s, más preferiblemente de 8 a 12 m/s.

20 Las temperaturas del núcleo del poliéster granulado expedido en el dispositivo de acondicionamiento tiene que ser en este caso suficientemente altos como para que las hebras de poliéster puedan reaccionar entre sí durante la policondensación subsiguiente, de modo que pueda lograrse el incremento observado de la masa molecular o de la viscosidad intrínseca. La temperatura del grano del material granulado expedido se encuentra preferiblemente muy por encima del punto de la temperatura de transición vítrea del material de poliéster empleada. Temperaturas particularmente preferidas del lecho de material granulado encuentran este caso entre 175 y 220 °C, más preferiblemente entre 175 y 195 °C, de modo particularmente preferido entre 180 y 190 °C.

25 La temperatura del material granulado puede ajustarse en este caso, por ejemplo, seleccionando de modo correspondiente al menos uno, o una combinación correspondiente de varios de los siguientes parámetros de procedimiento:

30 • tiempo de contacto entre el material granulado y el agua de refrigeración mediante la longitud y la velocidad del agua en la zona de refrigeración, y el tiempo de contacto es de menos de 1 segundo, preferiblemente menos de 0,5 segundos.

• Tiempo de contacto entre el material granulado y el agua de refrigeración en la centrífuga con agitación, dado por el diámetro del rotor y el número de revoluciones de la centrífuga con agitación; el tiempo de contacto es de menos de 1 segundo, preferiblemente de menos de 0,5 segundo.

35 • Temperatura del agua de refrigeración, en cuyo caso se ajusta a una temperatura entre 40 y 98 °C, preferiblemente entre 75 y 90 °C.

• Cantidad de aire que se da por las dimensiones y el número de revoluciones del ventilador de succión.

• Tamaño del material granulado; se ajusta a un tamaño medio de partícula de menos de 20 mg, preferiblemente 8 a 16 mg. Para este propósito la corriente de masa fundida, la cantidad de cuchillas de la granulación, la cantidad de agujeros de boquilla y el número de revoluciones del rotor de corte se ajustan de manera correspondiente.

40 Además, es ventajoso cuando entre la etapa a) y la etapa b) el agua adherida al material granulado se elimina centrifugando por medio de una centrífuga. La centrífuga usada puede estar formada, por ejemplo, como una centrífuga con agitación, en cuyo caso es especialmente ventajoso cuando la centrífuga con agitación puede separarse para propósitos de mantenimiento del sistema de gas por medio de componentes de conexión.

45 El impulso de la mezcla de agua-material granulado se usa ventajosamente mediante una entrada tangencial a la centrífuga con agitación para una separación rápida del agua por medio de la fuerza centrífuga.

Para separar partes poliméricas de tamaño demasiado grande de la granulación, se proporciona preferiblemente una cámara cerrada, provista con instalaciones internas, antes de la entrada a la centrífuga con agitación con tiempo

de residencia de menos de 0,5 s. Una parte del agua puede separarse antes de la centrífuga con agitación a través de las aberturas en la zona de refrigeración.

5 El diámetro de la centrífuga con agitación se ensancha hacia arriba preferiblemente de manera cónica o de modo escalonado con el fin de incrementar la fuerza centrífuga para centrifugar el agua residual. A la centrífuga con agitación se introduce ventajosamente gas caliente proveniente del tratamiento térmico, ventajosamente a través del pozo de salida en contracorriente al material granulado. Al espacio interno del cuerpo hueco del agitador (centrífuga con agitación) puede suministrarse adicionalmente gas caliente proveniente del tratamiento térmico. El gas suministrado y el vapor generado, así como las gotas pueden sacarse por medio de un ventilador de succión a través del tamiz de la centrífuga. En el conducto del aire de salida se suministra preferiblemente un condensador. El agua de granulación recuperada de esta manera se recicla al circuito de agua de la granulación.

10 Se prefiere de modo particular, especialmente desde el punto de vista energético, cuando la mezcla de gases se separa del material granulado después de aplicar el material granulado, y se usa para la separación y/o el secamiento preliminar del material granulado separado del agua de refrigeración en la etapa a). En esta forma de realización puede expedirse aire, por ejemplo, a temperatura ambiente al dispositivo de acondicionamiento (etapa b) y llevarse en contracorriente en contra de la dirección de paso del material granulado a través del dispositivo de acondicionamiento. En este caso se calienta la corriente de aire de manera continua. Por lo tanto, este aire puede usarse para la separación del poliéster granulado desde la centrífuga, sin tener que calentarse previamente.

15 Igualmente es posible que la mezcla de gases se separe del material granulado después de aplicarlo al material granulado y se use para la separación y/o secamiento preliminar del material granulado separado del agua de refrigeración en la etapa a).

20 La materia prima de poliéster empleada en la etapa a) puede prepararse por ejemplo mediante una reacción de policondensación de al menos un diol con al menos un ácido dicarboxílico, la cual se realiza antes, o mediante reacción de transesterificación de al menos un diéster de ácido dicarboxílico con al menos un diol. De acuerdo con esta forma de realización, el procedimiento se refiere a un procedimiento particularmente ventajoso para la preparación continua, por ejemplo, de un poliéster granulado con viscosidad intrínseca alta.

25 No obstante, igualmente es posible que materia prima de poliéster producida previamente, por ejemplo en forma de un material granulado y/o de hojuelas, se introduzca fundido al procedimiento de la invención. Esta fusión puede efectuarse, por ejemplo, por medio de un extrusor.

30 El polímero empleado puede prepararse directamente en una planta de policondensación o fundirse en un extrusor, en cuyo caso se trata principalmente de uno de los siguientes plásticos o de mezclas de los mismos:

- tereftalato de polietileno
- tereftalato de polietileno modificado con ácidos dicarboxílicos polioles
- residuos recogidos después de su uso o residuos de plantas de producción que son preparados para el uso en nuevos productos.

35 El material granulado producido de acuerdo con la invención puede aislarse como producto final y almacenarse, por ejemplo. Aunque igualmente es posible que el material granulado de acuerdo con la invención después del tratamiento térmico de la invención se introduzca en estado caliente a un procedimiento posterior en un extrusor de fusión y, a manera de ejemplo, en un procedimiento de moldeo como por ejemplo el procedimiento de moldeo por inyección, procedimiento de moldeo para inyección de películas o embutición profunda para formar productos moldeados. El material granulado puede tratarse principalmente para formar los siguientes cuerpos moldeados:

- preformas para botellas
- películas o láminas
- fibras sintéticas

45 La presente invención se explica más detalladamente a continuación por medio de las figuras adjuntas así como de las realizaciones siguientes, aunque sin limitar la invención a los parámetros especiales expuestos.

50 En la figura 1 se expone el procedimiento de una pos-condensación con calor residual, en la cual al material granulado se introduce aire ambiental deshumidificador a contracorriente. Gracias a una separación mejorada de agua y a un manejo controlado de la temperatura, el procedimiento permite un incremento de viscosidad normalmente de 0,05 dl/g de acuerdo con ASTM. En la representación, la post-condensación con calor residual se usa para eliminar aldehídos con aire. Por lo tanto, la temperatura puede ajustarse sin pérdida de calidad cerca de la temperatura límite al daño por oxidación del polímero. Además del incremento de viscosidad, en el procedimiento

mejorado MTR® aquí expuesto, también se logra un contenido más bajo de AA (acetaldehído) para el material granulado de botellas que se produce por medio del mismo.

El procedimiento expuesto en la figura 1 se compone de los siguientes componentes principales:

5 (1) granulación bajo agua: una cantidad regulada de poliéster fundido (FC1) se presiona a través de una cantidad adecuada de boquillas a una cámara por la cual fluye el agua. La cantidad requerida de cuchillas tallan con un número regulado de revoluciones proporcionalmente a la cantidad de material fundido a través de la placa de boquillas (SC1) y generan de esta manera un material granulado en forma de esferas con un peso de partícula medio definido. Es ventajoso un pequeño peso de partícula con una gran proporción de superficie del producto a la masa, porque de esta manera la eliminación de aldehídos, el aumento de viscosidad o, de ser necesaria, una  
10 descontaminación transcurre más rápido. Sin embargo, para una partícula pequeña se establecen requisitos más altos para el procedimiento con el fin de lograr la temperatura alta y constante requerida en el tratamiento térmico. En el caso de material granulado pequeño también es más difícil de impedir el arrastre de humedad.

15 (2) circulación de agua de refrigeración: la cantidad del agua de granulación que se hace circular por medio de la bomba de circulación (2) es regulada para que el tiempo de residencia deseado, y por lo tanto la refrigeración del material fundido, en la zona de refrigeración (4): cuanto más largo sea el tiempo de residencia, más pequeño el calor residual en la partícula enfriada desde afuera hacia adentro.

(3) ajuste de temperatura del agua de granulación: además del tiempo de residencia en la zona de refrigeración, la temperatura del agua regulada con (TC3) en el refrigerante (3) tiene una fuerte influencia sobre el calor residual remanente.

20 (5) centrífuga con agitación -> eliminación de agua: además del tiempo de residencia y de la temperatura en la zona de refrigeración, el tiempo de contacto restante entre el agua y la partícula de material granulado en la centrífuga (5) con agitación es crítico para el calor residual que permanece en la partícula de material granulado. Con el fin de asegurar un alto contenido de calor residual para la pequeña partícula deseada de material granulado se necesita que el agua se separe muy rápidamente de la partícula. Esto se efectúa mediante una entrada tangencial a la  
25 centrífuga con alta velocidad con el fin de centrifugar el agua sin turbulencia y sin pérdida de tiempo directamente a la entrada del rotor. Con el número regulable de revoluciones del rotor (SC5), el tiempo de contacto material granulado-agua en la centrífuga puede ajustarse de manera óptima.

30 (5) centrífuga con agitación -> evaporación subsiguiente: el agua residual adherida a la partícula produce una refrigeración más (no deseada) debido a la evaporación subsiguiente. Por eso, el diámetro de la centrífuga con agitación se selecciona más grande en la sección superior, tal como se describe en la solicitud de patente DE 10 2007 040 135.5, con el fin de incrementar la fuerza centrífuga.

(16) extracción: las gotas finas y el vapor de agua se sacan por medio del ventilador de succión (16) lo más rápido posible a través del tamiz de la centrífuga, en cuyo caso el agua se recupera en gran medida por medio del condensador (15). La extracción es soportada por gas caliente y seco proveniente del tratamiento térmico (12).

35 (6), (12) conducción de gas: la corriente de gas del tratamiento térmico se distribuye de tal manera que no se obstaculice el flujo del material granulado. Una parte pasa por el pozo de granulación (6) hacia la salida de la centrífuga (5) con agitación. Sirve para recuperar la humedad residual remanente, la cual debe evaporarse aún entre la centrífuga y el tratamiento térmico. Adicionalmente se conduce una corriente parcial (12) directamente al centro de la centrífuga (5) con el fin de apoyar la extracción (16) de los vapores.

40 (7) tratamiento térmico: la temperatura del tratamiento térmico se da por el calor residual en el material granulado y el calor de cristalización. En resumen, el calor residual puede controlarse (TC1) con los siguientes parámetros individuales o en combinación entre sí:

- peso del material granulado por la cantidad de material fundido (FC1) y números de revoluciones (SC1) del granulador

45 • temperatura de contacto agua-material granulado por la cantidad de agua (FC2) y la velocidad de los licores en la zona de refrigeración (4) así como el número de revoluciones de la centrífuga (SC5) con agitación

- temperatura (TC3) de agua de granulación

- extracción (SC7) con el apoyo de las corrientes de gas (6) y (12)

50 Con el ventilador (11) se conduce el aire desde abajo hacia arriba a través del lecho de material granulado que fluye de arriba hacia abajo en un dispositivo de acondicionamiento, por ejemplo un silo. En tal caso, el gas absorbe productos secundarios volátiles tales como agua, etilenglicol, acetaldehído, etc. A una temperatura preferentemente de más de 175 °C, esto conduce al aumento de la viscosidad y a la disminución del contenido de AA, es decir a una

post-condensación en fase sólida. Con la temperatura (TC1) creciente, son mayores tanto el incremento de viscosidad como la disminución de AA por unidad de tiempo. Con el fin de impedir pérdidas de calidad por daño oxidativo, es necesario modificar el procedimiento a una operación con gases inertes desde aproximadamente 185 a 195 °C (esquema 3b). Al mismo tiempo tiene lugar una descontaminación del material granulado, es decir una eliminación de aldehídos del material granulado de modo que el producto obtenido tiene una viscosidad elevada y un bajo contenido de acetaldehído (por ejemplo < 1 ppm, preferiblemente < 0,5 ppm).

(10) deshumidificación del aire: en el caso de un tratamiento térmico con aire ambiental, éste debe filtrarse (9). Una deshumidificación del aire es necesaria a una temperatura menor de -10°C para que se impida una disminución de la viscosidad por hidrólisis. Para un aumento de viscosidad debe ajustarse un punto de rocío por debajo de -40 °C (TC10).

(8) tratamiento adicional. El material granulado puede enfriarse en el enfriador integrado en el silo o conectado a continuación con el propósito de empaque a la temperatura permitida para esto. Sin embargo, el poliéster es higroscópico y durante el transporte se absorbe nuevamente humedad. Por esto el tratamiento adicional directo sin enfriamiento es energéticamente más favorable: en este caso, el material granulado no puede absorber humedad y, por lo tanto, tampoco se somete a hidrólisis. De esta manera es posible que el material granulado pueda volver a fundirse directamente en un extrusor a altas temperaturas sin disminución de viscosidad; y por lo tanto se evita un secamiento por lo demás adicionalmente necesario antes de la fusión.

(13) Uso del calor residual: el gas que sale proveniente del tratamiento térmico es caliente y seco. Por esto puede usarse la corriente de gas residual que no es necesaria para la operación de la centrífuga con agitación. Son casos típicos de aplicación:

- recuperación del calor en el caso de deshumidificación del aire (10) (regeneración).
- Empleo como aire de transporte para el transporte neumático de calor.
- Secamiento del material granulado o de las hojuelas de reciclaje.

En la figura 2 se expone el procedimiento de una post-condensación con calor residual en la cual se introduce un gas inerte en contracorriente al material granulado. La temperatura (TC1) puede operarse más alta porque así se impide la descomposición por oxidación. En este tipo de operación, sin embargo, el gas inerte tiene que hacerse recircular de manera habitual por razones de costes tal como en la post-condensación en fase sólida. Con el fin de impedir el enriquecimiento de material orgánico en este circuito, además de la deshumidificación (10) se suministra una planta de purificación de gas (17), por ejemplo en forma de una combustión catalítica.

La descripción es en gran medida idéntica al tratamiento térmico tal como se expone en la figura 1 con aire ambiental.

Los siguientes elementos son nuevos:

(5) centrífuga con agitación, de bloqueo: en los conductos de suministro de gas (6) y (12) y el extractor (16) se incorporan los dispositivos de barrera. De esta manera, en estado de reposo de la centrífuga con agitación pueden reducirse las pérdidas de gas inerte costoso.

(12) alimentación de nitrógeno: con el fin de mantener el mínimo la entrada de aire después de interrumpir la operación de la centrífuga con agitación, se proporciona una purga con nitrógeno.

(17) purificación de gas: los subproductos orgánicos que provienen de la post-condensación con calor residual se eliminan de la circulación. Aquí también es posible el tratamiento adicional directo del material granulado caliente en un extrusor de fusión o una refrigeración con un almacenamiento intermedio y transporte.

### Ejemplos

Los valores expuestos aquí muestran mediciones ensayos de laboratorio los cuales comparan el desarrollo del aumento de viscosidad, el desarrollo de color y la eliminación de aldehídos en el caso de un tratamiento térmico con aire y con nitrógeno a diferentes niveles de temperatura. El producto intermedio fue enfriado a las condiciones ambientales.

Tabla 1

Tratamiento térmico con aire	Tiempo	Temperatura del lecho del material granulado	AA	Viscosidad	Polvo de color		Material granulado de color	
	Horas	°C	ppm	VI	L	b	L	b
	0	160 ejemplo comparativo	23,6	0,793	91,2	2,6	79,8	2,2
12	0,8		0,783	91,9	2,4	80,4	2,2	
0	170 ejemplo comparativo	23,6	0,793	91,2	2,6	79,8	2,2	
12		0,8	0,779	92,0	2,4	80,4	1,9	
0	180	23,6	0,793	91,2	2,6	79,8	2,2	
12		0,5	0,813	92,9	2,2	82,1	2,7	
0	190	23,6	0,793	91,2	2,6	79,8	2,2	
12		0,3	0,820	93,2	2,4	82,1	3,0	
0	200	23,6	0,793	91,2	2,6	79,8	2,2	
12		0,2	0,884	93,3	2,8	82,5	3,9	

Tabla 2

Tratamiento térmico con N <sub>2</sub>	Tiempo	Temperatura del lecho del material granulado	AA	Viscosidad	Polvo de color		Material granulado de color	
	Horas	°C	ppm	VI	L	b	L	b
	0	180	23,6	0,793	92,0	1,9	81,2	1,9
12	0,8		0,850	91,0	2,5	80,4	2,5	
0	190	23,6	0,793	92,0	1,9	81,2	1,9	
12		0,6	0,905	91,2	2,7	82,6	3,4	
0	200	23,6	0,793	92,0	1,9	81,2	1,9	
12		0,4	0,999	90,9	2,8	82,8	2,8	

5 El tratamiento térmico se efectuó en un procedimiento de carga con aire o nitrógeno seco caliente. El producto de salida es idéntico.

Los valores medidos en una voz-condensación con calor residual continuo se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3

Tratamiento térmico con aire	Tiempo	Temperatura del lecho del material granulado	AA	Viscosidad	Material granulado de color		
	Horas	°C	ppm	VI	L	a	b
	0	182,2	15,5	0,761	82,1	-1,8	-1,9
12	1,0		0,807	85,8	-1,4	-0,7	
0	183,6	16,6	0,745	81,9	-1,8	-1,8	
12		1,0	0,800	86,0	-1,5	-0,5	
0	183,9	17,7	0,752	81,6	-1,8	-1,5	
12		0,7	0,803	85,7	-1,3	-0,4	
0	184,0	18,4	0,751	80,0	-1,6	-5,4	
12		0,5	0,804	82,5	-1,1	-3,3	
0	186,0	15,9	0,795	77,9	-1,2	-3,7	
12		0,5	0,844	78,8	-1,0	-2,5	

En estas mediciones se determinaron las siguientes magnitudes adicionales:

- 10
- peso medio del material granulado 16 mg
  - tiempo de residencia en la zona de refrigeración 0.3 s
  - temperatura de agua de granulación a la entrada 72°C

## ES 2 620 134 T3

- punto de rocío del aire a la entrada del tratamiento térmico -40°C
- punto de rocío del aire a la salida del tratamiento térmico < -5° C
- humedad residual medida en el material granulado crudo después de la centrifuga con agitación 180 ppm

5 La muestra sacada a la salida de la centrifuga con agitación de la corriente caliente de material granulado tiene que encerrarse y enfriarse de inmediato porque de otra manera la evaporación subsiguiente distorsiona los valores de medición.

10 Las mediciones comparativas a la salida de las centrifugas con agitación, que son habituales en el comercio, para el caso de la humedad residual se encuentran por encima de 500 ppm. El punto de rocío del aire a la salida del tratamiento térmico se encuentra por encima de 0°C. Por lo tanto, en la primera hora del tratamiento térmico tiene lugar un secado adicional, en cuyo caso la V.I. disminuye por la hidrólisis en 0.01 a 0.03 g/dl.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para incrementar directamente el peso molecular usando el calor residual en la preparación de un poliéster granulado no pegajoso, en el cual
- 5 a) un material crudo de poliéster en forma de masa fundida se presiona a través de una boquilla, se granula en una corriente de agua refrigerante (1) y después de pasar por una zona de agua refrigerante (4) se separa de la corriente de agua refrigerante, y
- b) un lecho del material granulado obtenido en el paso a) inmediatamente después de la etapa a) se somete a un secamiento térmico y a un tratamiento posterior aplicando al lecho del material granulado una corriente de gas que contiene un gas o una mezcla de gases,
- 10 en donde
- durante el paso b) ni el material granulado empleado ni el gas o la mezcla de gases introducidos se calientan mediante un suministro externo de energía, y la corriente de gas se conduce al dispositivo de acondicionamiento (7) en contracorriente a la dirección de conducción del material granulado y la temperatura promedio del lecho del material granulado antes de la entrada a la etapa b) se ajusta a más de 170 °C,
- 15 **caracterizado porque** el tiempo de residencia del material granulado en la etapa b) se encuentra entre 1 y 30 horas.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el gas o la mezcla de gases se seleccionan del grupo compuesto por nitrógeno, aire, gases inertes y/o mezclas de los mismos.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el gas o la mezcla de gases presentan punto de rocío de  $\leq 0$  °C antes de aplicarse.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**
- a) la velocidad de flujo de la corriente de gas en la etapa b) es de 0,01 a 0,5 m/s y/o
- b) se usan entre 0,05 y 1 kg de mezcla de gas por kg del material granulado empleado durante la aplicación en la etapa b).
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material granulado generado en el paso a) es granulado a un peso medio de grano de 5 a 30 mg.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de residencia del material granulado en la zona de refrigeración (4) en la etapa a) se encuentra entre 0,1 y 2 s.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura promedio del lecho de material granulado antes de la entrada en la etapa b) se ajusta a temperaturas entre 175 y 220 °C.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua refrigerante en la etapa a) tiene una temperatura entre 40 y 98 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** entre las etapas a) y b) el agua adherida al material granulado se elimina centrifugando por medio de una centrífuga (5).
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la mezcla de gases después de la aplicación al material granulado se separa del material granulado y se usa para la separación y/o el secado preliminar del material granulado separado del agua refrigerante en la etapa a).
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la corriente de gas separada de la etapa b) se divide en dos corrientes parciales, en donde una corriente parcial se pone en contacto en contracorriente con el material granulado conducido de la etapa a) a la etapa b) y la segunda corriente parcial se conduce a una centrífuga (5) que se usa para separar el material granulado del agua refrigerante en la etapa a).
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material crudo de poliéster empleado en el paso a) se producen mediante reacción de policondensación, realizada antes, de al menos un diol con al menos un ácido carboxílico o mediante reacción de transesterificación de al menos un diéster de ácido dicarboxílico con al menos un diol, o se ha obtenido fundiendo un material crudo de poliéster.
- 45

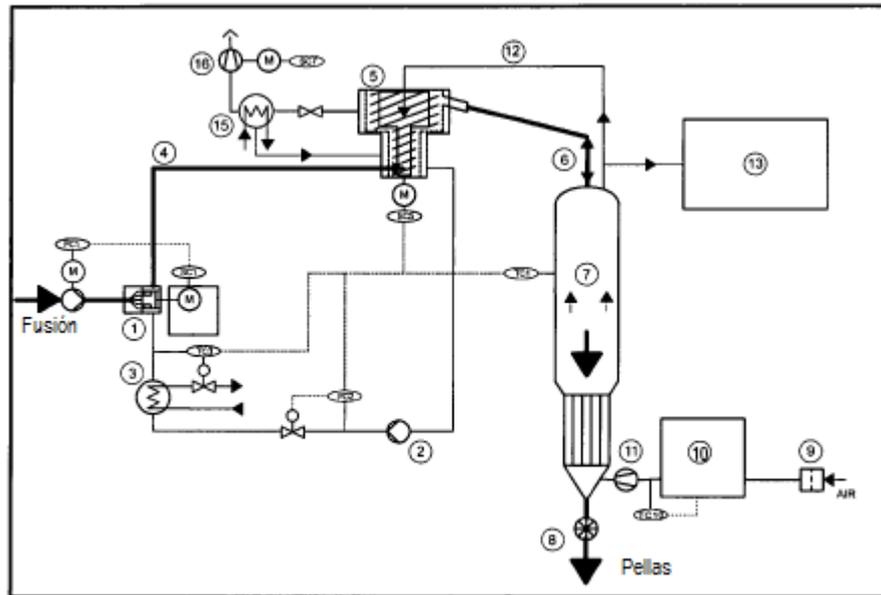


Fig. 1

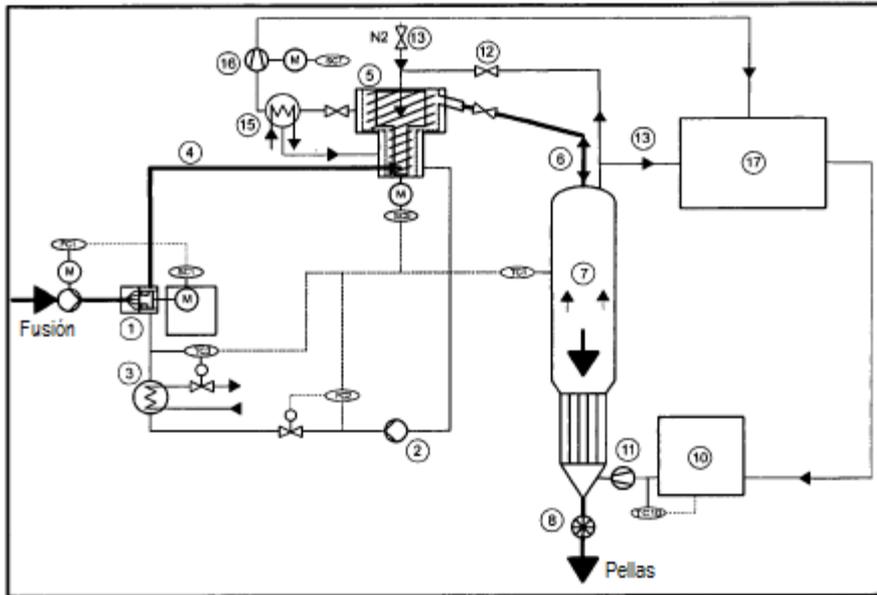


Fig. 2