

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 978**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2006 PCT/CH2006/000043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2006 WO06099755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2006 E 06700533 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 1861450**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un poliéster con propiedades de fusión y propiedades de cristalización mejoradas**

30 Prioridad:

23.03.2005 DE 102005014071

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

26.07.2017

73 Titular/es:

**POLYMETRIX AG (100.0%)
Sandackerstrasse 24
9245 Oberbüren, CH**

72 Inventor/es:

**CHRISTEL, ANDREAS y
CULBERT, BRENT, ALLAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 626 978 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un poliéster con propiedades de fusión y propiedades de cristalización mejoradas.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un poliéster con propiedades de fusión y propiedades de cristalización mejoradas en el cual primero se prepara una fusión de pre-poliéster, esta se moldea en pre-partículas de poliéster y se solidifica, y en fase sólida se trata térmicamente en presencia de un catalizador de transesterificación, en cuyo caso las pre-partículas de poliéster presentan un contenido de grupos extremos de carboxilo entre 25% y 60% antes del tratamiento térmico, y durante el tratamiento térmico la fracción de la reacción de esterificación en la reacciones de policondensación se encuentra entre 50% y 100%.

10 Si una reacción para la preparación de poliésteres en fase sólida se controla de tal manera que la reacción de esterificación se prefiere frente a la reacción de transesterificación, esto tiene la ventaja de que de esta manera pueden prepararse poliésteres con punto de fusión reducido, entalpía de fusión reducida y, por lo tanto, propiedades de fusión mejoradas. Al mismo tiempo resulta un punto de cristalización más alto por lo cual en el proceso de enfriamiento del poliéster se disminuye la formación de turbidez (niebla). Ambos conducen en total a una
15 disminución de la energía necesaria de tratamiento.

El control de las reacciones se efectúa en este caso principalmente mediante condiciones iniciales adecuadas y se apoya por medio de condiciones adecuadas de proceso, en cuyo caso tienen que lograrse una cinética de reacción suficientemente alta con el fin de garantizar la rentabilidad de la producción de poliésteres.

20 Estas correlaciones no eran conocidas hasta ahora en el estado de la técnica puesto que en los esfuerzos para la optimización de la policondensación en fase sólida se habían limitado principalmente a la optimización de la velocidad de reacción. En el documento US 4205157, Duh describe, por ejemplo, un procedimiento en el cual se logra una velocidad óptima de reacción si las condiciones iniciales y las condiciones de proceso de la policondensación en fase sólida se seleccionan de tal manera que se prefiera la reacción de transesterificación frente a la reacción de esterificación.

25 Como producto de partida se usa un poliéster con un Mn de 3000 a 11500 g/mol y un contenido de grupos extremos carboxilo de menos de 20%.

30 En el estado de la técnica se conoce únicamente el control de las reacciones agregando aditivos reactivos. Pero en tal caso se trata de otra finalidad y de otro procedimiento que trae consigo otras desventajas. De esta manera, en caso de usar aditivos que reaccionan con base en un mecanismo de poliadición, ha de contarse con una selectividad esencialmente más baja y, por lo tanto, cada vez con más efectos secundarios no deseados, como por ejemplo cadenas de moléculas con ramificaciones.

Si se usan aditivos de cadena corta que reaccionan con base en un mecanismo de policondensación, entonces se impide la estructura de cadena de moléculas como un todo.

35 El documento DE 19519898, de Mrose et. al. Describe a manera de ejemplo un procedimiento en el cual el incremento de peso molecular en el interior de un material granulado se diferencia sólo poco del incremento de peso molecular en el exterior de un material granulado, lo cual se logra introduciendo productos de disociación con bajo peso molecular de las reacciones de policondensación al gas de proceso. Como producto de partida se ha seleccionado polyester con un contenido relativamente bajo de grupos extremos carboxilo. Si bien, de esta manera puede controlarse la proporción de las reacciones de policondensación, no obstante se obtiene en este caso, al
40 menos localmente, una situación aproximada de equilibrio que tiene un efecto negativo en el desarrollo de la estructura cristalina (supresión de la reacción mientras continúa simultáneamente la cristalización). Suprimiendo parcialmente una de las reacciones de policondensación también se alarga el tiempo necesario para lograr un peso molecular deseado.

Poliésteres

45 Los poliésteres son policondensados cristalizables, termoplásticos como, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT) o naftalato de polietileno (PEN) los cuales se presentan como homopolímeros o como copolímeros.

50 El poliéster es un polímero que se obtiene mediante policondensación de sus monómeros, un componente diol y un componente de ácido dicarboxílico. Se emplearon diferentes componentes de diol, en su mayoría lineales o cíclicos, con 2 a 10 átomos de C. Igualmente pueden emplearse diferentes componentes de ácido dicarboxílico aromático, habitualmente con 1 a 3 anillos aromáticos. En lugar del ácido dicarboxílico también pueden emplearse sus diésteres correspondientes, principalmente ésteres dimetilicos.

- Habitualmente se obtienen poliésteres mediante una reacción de policondensación con la separación de un producto de reacción con bajo peso molecular. En este caso, la policondensación puede efectuarse directamente entre los monómeros o por medio de una etapa intermedia que se convierte a continuación por transesterificación; la transesterificación puede efectuarse a su vez con la separación de un producto de reacción con bajo peso molecular o mediante polimerización con apertura de anillo. El poliéster obtenido de esta manera es esencialmente lineal y puede desaparecer una pequeña cantidad de ramificaciones.
- El poliéster puede ser un material nuevo o un material reciclado.
- Al poliéster pueden agregarse aditivos. Como aditivos son adecuados, por ejemplo, catalizadores, colorantes y pigmentos, bloqueadores de UV, auxiliares de tratamiento, estabilizantes, modificadores de impacto, agentes espumantes de tipo químico y físico, materiales de carga tales como agentes de nucleación, partículas que mejoran las propiedades de barrera o mecánicas, cuerpos de refuerzo tales como esferas o fibras así como sustancias reactivas tales como, por ejemplo, absorbentes de oxígeno o absorbentes de acetaldehído.
- Tereftalato de polietileno
- Un poliéster usado frecuentemente, ante todo para la preparación de cuerpos huecos, tales como por ejemplo botellas, es tereftalato de polietileno (PET).
- El tereftalato de polietileno se obtiene a partir de sus monómeros, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico. En tal caso, los componentes de diol consisten en su mayoría principalmente en más de 90% molar de etilenglicol (1,2-etandiol) y los componentes de ácido dicarboxílico consisten en su mayoría principalmente en más de 90% molar de ácido tereftálico, en cuyo caso en total el contenido de comonomero se encuentra habitualmente entre 1 y 15% molar, principalmente entre 2 y 10% molar. El contenido de monómero corresponder este caso a la suma del contenido de comonomero diol y del contenido de comonomero ácido dicarboxílico. El contenido de comonomero diol se determina como cantidad de moles de los comonomeros diol respecto de la cantidad total de moles de los dioles. El contenido de comonomero ácido dicarboxílico se determina como la cantidad de moles de los comonomeros ácido dicarboxílico respecto de la cantidad total de moles de los ácidos dicarboxílicos.
- Como comonomero se toman en consideración otros compuestos de diol y ácido dicarboxílico que son lineales, cíclicos o aromáticos. Los comonomeros típicos son dietilenglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) o 1,4-bis-hidroximetilciclohexano (CHDM).
- Fusiones de pre-poliéster
- Una fusión de pre-poliéster puede prepararse fundiendo un pre-poliéster sólido o polimerizando o policondensando los monómeros de poliéster en fase líquida. Como fusiones de pre-poliéster se consideran los homopolíesteres, copolíesteres como también mezclas de diferentes poliésteres, y también pueden emplearse materias primas recicladas.
- La polimerización en fase líquida tiene lugar habitualmente a temperatura elevada, por lo cual se se produce el prepolímero en forma de fusión de prepolímero.
- La fusión puede realizarse en cualquier aparato de fusión como, por ejemplo, en un extrusor en el cual se calienta el poliéster a una temperatura por encima de su punto de fusión cristalino. Conjuntamente con la fusión o a continuación puede lograrse una disminución del peso molecular (despolimerización).
- La preparación del pre-poliéster fundido se efectúa habitualmente mediante policondensación en fase líquida en un proceso continuo en cuyo caso a una etapa de esterificación le sigue una etapa de pre-policondensación. En el proceso de preparación convencional de poliésteres sigue una etapa de policondensación en un reactor de alta viscosidad (también llamado finisher). (Compárese, por ejemplo: Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd, 2003; capítulo 4.2). La preparación de poliésteres también puede efectuarse en un procedimiento por lotes (compárese, por ejemplo: Modern Polyesters Wiley Series in Polymer Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd, 2003; capítulo 4.1)
- El peso molecular del pre-poliéster, principalmente un tereftalato de polietileno, se encuentra luego de la manera más preferida entre 10000 g/mol y 16000 g/mol, principalmente por debajo de 14000 g/mol.
- Como una alternativa, puede omitirse la etapa de policondensación antes mencionada en el reactor de alta viscosidad. De esta manera se produce un pre-poliéster de baja viscosidad con un peso molecular que se encuentra ostensiblemente por debajo del peso molecular del poliéster después de un tratamiento subsiguiente en fase sólida.
- El peso molecular del pre-poliéster, principalmente de un tereftalato de polietileno, se encuentra luego de la manera más preferida entre 2000 y 10000 g/mol, principalmente por encima de 4000 g/mol, de la manera más preferida por encima de 7000 g/mol.

El peso molecular designa en este caso el peso molecular medio (medio de número: Mn)

La viscosidad del poliéster puede indicarse como viscosidad intrínseca (VI) o como peso molecular medio (medio de número: Mn). Para convertir un valor de VI medida en fenol: diclorometano = 1: 1 al peso molecular medio, se usa la ecuación

$$5 \quad IV = k * Mn^a$$

en la cual $k=2.1 \text{ E-4}$ y $a=0.82$.

Esta ecuación puede aplicarse en general a los datos publicados si no se indica explícitamente otra mezcla solvente y se indican los factores de conversión que le pertenecen.

El valor de VI indican este caso la viscosidad de solución y se determina de acuerdo con la siguiente instrucción:

10 para medir la viscosidad de solución se utiliza una mezcla de fenol/diclorobenceno (50: 50 % en peso) como solvente. La muestra de poliéster se disuelve durante 10 minutos a 130 °C con una concentración de 0.5% (0.5 g/dl). La medición de la viscosidad relativa (V.R.) Se realiza a 25 °C con un viscosímetro Ubbelohde (de acuerdo con la instrucción de la norma DIN No. 53728, parte 3 de enero de 1985).

15 La viscosidad relativa es el cociente de la viscosidad de la solución y de la viscosidad del solvente puro el cual es comparable con la relación de la velocidad correspondiente de flujo capilar. Con la ecuación de Huggins se calcula el valor de la viscosidad intrínseca a partir de la viscosidad relativa medida:

$$I.V. = \frac{\sqrt{1 + 4K_H(R.V. - 1)} - 1}{2 * c * K_H}$$

Con los métodos de medición de arriba (concentración de polímero $C=0,5\text{g/dl}$ y la constante de Huggins $K_H=0.35$) se obtiene la ecuación:

$$20 \quad I.V. = \frac{\sqrt{1 + 1.4(R.V. - 1)} - 1}{0.35} \quad (\text{dl/g})$$

A partir del peso molecular medio puede calcularse la concentración de grupos extremos (EGN) con la ecuación

$$EGN = 2E6/Mn,$$

en la cual Mn se emplea en g/mol y EGN resulta en mol/t.

25 Por medio de la concentración de grupos extremos de carboxilo (C_{COOH}) y la concentración de grupos extremos puede calcularse el contenido de los grupos extremos individuales, en cuyo caso para simplificar solamente se toma en cuenta la presencia de grupos extremos hidroxilo y carboxilo, con lo cual $EGN = C_{COOH} + C_{OH}$.

El contenido de grupos extremos de carboxilo $X_{COOH} = C_{COOH} / EGN$;

el contenido de grupos extremos de hidroxilo $X_{OH} = C_{OH} / EGN = (1 - X_{COOH})$

30 En este caso, C_{COOH} designa la concentración de grupos extremos de carboxilo en mol/t y C_{OH} la concentración de grupos extremos de hidroxilo en mol/t.

35 De acuerdo con la invención las cantidades de los componentes de diol y de los componentes de ácido dicarboxílico, así como las condiciones en el procedimiento de preparación de pre-poliéster se seleccionan de tal manera que se produce un pre-poliéster con un contenido de grupos extremos carboxilo de 0.25 a 0.6, principalmente 0.3 a 0.55, en cuyo caso se prefieren un contenido de grupos extremos de carboxilo por encima de 0.35, principalmente por encima de 0.4.

Granulación

La solidificación y el moldeo de la fusión de pre-poliéster para formar partículas de pre-poliéster pueden efectuarse en un aparato cualquiera. Sin embargo, debe tenerse cuidado para mantener esencialmente las propiedades del material y la composición de la fusión de pre-poliéster o para ajustar al intervalo de acuerdo con la invención.

Habitualmente se aplican procedimientos para la granulación.

Durante la granulación, la fusión de pre-polímero se coloca en un molde definido y se solidifica. Para este propósito, por ejemplo, la fusión de pre-poliéster se presiona contra una boquilla de extrusor con una abertura (agujero) o una gran cantidad de aberturas y se corta, se hace gotear o se pulveriza.

- 5 Enfriando se solidifica la fusión de pre-poliéster. Esto puede efectuarse con ayuda de un medio líquido de enfriamiento (por ejemplo agua, etilenglicol) o un medio gaseoso de enfriamiento (por ejemplo aire, nitrógeno, vapor de agua) como el comediante contacto con una superficie fría, en cuyo caso también son concebibles combinaciones de los medio de enfriamiento.

El enfriamiento puede tener lugar tanto simultáneamente como también antes o después del moldeo en partículas.

- 10 Las aberturas de la boquilla de extrusor son habitualmente redondas pero también pueden representar otro perfil como, por ejemplo, aberturas con forma de hendidura. Debe tenerse cuidado en mantener la cantidad de flujo de producto por agujero de boquilla de extrusor dentro de límites estrechos en términos de tiempo y locación, en cuyo caso la desviación estándar de las cantidades individuales de flujo de producto debe mantenerse de la forma más preferida entre 0.1 y 10%. Con el fin de lograr esto, de acuerdo con la posición de un agujero de boquilla de extrusor puede variarse su diámetro o longitud. Simultáneamente también debe prestarse cuidado a que las condiciones de flujo incidente (presión, velocidad, temperatura, viscosidad, etc.) De los agujeros individuales de la boquilla del extrusor sean tan uniformes como sean posibles
- 15

Un corte puede efectuarse directamente a la salida de la boquilla del extrusor o sólo después de pasar a través de un tramo de tratamiento.

- 20 Si se presenta una fusión de pre-poliéster con un peso molecular por encima de 7000 g/mol, entonces se usan procedimientos de granulación tales como la granulación por extrusión, granulación con anillo de agua, granulación bajo agua o granulación de cabeza (también granulación de hot face).

Si se presenta una fusión de pre-poliéster de baja viscosidad, entonces se usan preferiblemente procedimientos de granulación como goteo o pulverización.

- 25 A pesar del uso del término "agua" en la designación de dispositivos de granulación, también pueden usarse otros fluidos, mezclas de fluidos, líquidos, mezclas de líquidos o líquidos con sustancias disueltas, emulsionadas, o suspendidas.

- 30 Mientras se usa la granulación de poliésteres con un peso molecular por encima de 15000 g/mol a gran escala industrial, la granulación de fusiones de poliéster de baja viscosidad es comparativamente rara, pero no obstante conocida.

El uso de un dispositivo de corte para la fabricación de partículas de pre-poliéster de baja viscosidad se describe con más detalle en el documento PCT/CH2005/000035, el cual se incluye a la presente invención.

El uso de un dispositivo de goteo para la fabricación de las partículas de pre-poliéster de baja viscosidad se describe con mayor detalle en el documento WO 04/055093, el cual se incluye a la presente invención.

- 35 El tamaño medio de la partícula debe encontrarse entre 0.1 mm y 10mm, preferiblemente entre 0.5mm y 3mm y principalmente entre 0.85 y 2.5mm. Como tamaño medio de la partícula se aplica el valor medio estadístico del diámetro medio de la partícula, el cual resulta del promedio de la altura, longitud y anchura de la partícula. La distribución de tamaños de partícula debe mantenerse en un espectro estrecho. De manera preferible la desviación estándar de los pesos de partícula de 100 partículas medidas se encuentra entre 2 y 20%.

- 40 Las partículas deben tener preferiblemente una forma de partícula definida como, por ejemplo, una forma cilíndrica, forma esférica, de gota, similar a una esfera o una forma de diseño como se propone a manera de ejemplo en el documento EP 0541 674. Una forma de producto irregularmente granulada, tal como se obtiene de un procedimiento de molienda o un procedimiento de machacado puede preferirse menos pero también se usa.

- 45 De manera preferida se trata de partículas masivas, es decir que no son partículas porosas como las que se obtienen a manera de ejemplo mediante sinterización, espumado y similares.

El enfriamiento puede efectuarse a una temperatura que se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea del poliéster, lo cual permite el almacenamiento y/o el transporte de las partículas por un período de tiempo más largo.

- 50 La temperatura promedio de las partículas de pre-poliéster también pueden mantenerse, no obstante, a un nivel más alto con el fin de mejorar la eficiencia energética del procedimiento. Para este propósito es posible subir la

temperatura del medio refrigerante y/o abreviar el tiempo de residencia en el medio refrigerante de manera correspondiente.

Policondensación en fase sólida

5 El peso molecular de las partículas de pre-poliéster se incrementa mediante una policondensación en fase sólida a un valor entre 16000 y 34000 g/mol, principalmente a un valor entre 20000 y 28000 g/mol. En tal caso de acuerdo con la invención se efectúa un incremento del peso molecular en más de 2000 g/mol, principalmente en más de 4000 g/mol.

10 La policondensación en fase sólida comprende en este caso los pasos de cristalización (en tanto esto será necesario todavía después de la fabricación de las partículas), el calentamiento previo, la reacción de post-condensación, el enfriamiento así como el suministro y la preparación de los gases necesarios de procedimiento. En este caso pueden emplearse procedimientos tanto continuos como también por lotes los cuales tienen lugar a manera de ejemplo en aparatos tales como reactores de lecho fluidizado, de lecho chorreado o de lecho sólido, así como en reactores con herramientas de agitación o reactores que se mueven solos como hornos de tubo giratorio o secadores de tambaleo. La policondensación en fase sólida puede tener lugar tanto a presión normal como a
15 presión elevada o al vacío.

20 Para lograr un tiempo de pos-condensación tan breve como sea posible se conoce el uso de altas temperaturas de pos-condensación. Aunque en este caso la cristalinidad también se incrementa a un nivel muy alto, lo cual a su vez conduce a temperaturas altas de tratamiento. Esto debe impedirse limitando la temperatura de pos-condensación. Con el fin de obtener temperaturas de tratamiento suficientemente bajas, para un tereftalato de polietileno es ventajoso, por ejemplo, si una parte esencial de la policondensación en fase sólida se efectúa a una temperatura por debajo de 230°C, preferiblemente por debajo de 220°C.

25 Si se reduce la temperatura de pos-condensación resultante tiempos de pos-condensación más largos para lograr el peso molecular deseado o incluso una aproximación a cientos a un peso molecular que se encuentra todavía por debajo del peso molecular deseado. En consecuencia, para un tereftalato de polietileno es ventajoso por lo tanto si una parte esencial de la policondensación en fase sólida se efectúa a una temperatura por encima de 190°C, preferiblemente por encima de 200°C.

De acuerdo con el estado de la técnica se conoce que la velocidad de reacción en la policondensación en fase sólida se controla por difusión al menos parcialmente y por lo tanto aumenta con tamaños decrecientes de partículas.

30 Por lo tanto, para cada tamaño de partícula resulta un intervalo óptimo de temperaturas de pos-condensación en el cual puede lograrse un incremento deseado de peso molecular en un tiempo de pos-condensación económicamente justificable, el cual se encuentra por debajo de 40 horas, idealmente entre 4 y 30 horas. Este intervalo óptimo de temperaturas de pos-condensación debe encontrarse dentro del intervalo antes descrito para la temperatura máxima y mínima durante la policondensación en fase sólida.

35 Asimismo se conoce que la velocidad de cristalización alcanza un valor máximo a una temperatura por debajo de la temperatura de pos-condensación. Además se conoce que la tasa de pos-condensación disminuye en caso de cristalinidad creciente. En consecuencia es ventajoso calentada rápidamente las partículas de poliéster al menos parcialmente cristalinas con el fin de obtener un incremento de peso molecular tan rápido como sea posible. Un procedimiento correspondiente está descrito en el documento WO 02/068498 cuyo texto también se incluye en esta
40 solicitud.

45 En este caso puede ser ventajoso calentar brevemente las partículas de pre-poliéster al inicio de la policondensación en fase sólida a una temperatura por encima del intervalo óptimo de temperaturas de pos-condensación indicado antes. En el caso de tereftalato de polietileno puede efectuarse un calentamiento y mantenerse brevemente a una temperatura entre 220°C y el punto cristalino de fusión del tereftalato de polietileno, preferiblemente entre 230°C y 245°C. El tiempo de residencia a la temperatura elevada en este caso no debe ser de más de 2 horas, principalmente no más de 30 minutos.

50 En el procedimiento de preparación de poliéster habitualmente se adicionan catalizadores con el fin de incrementar la velocidad de reacción de la policondensación. Los catalizadores de transesterificación adicionados principalmente se encuentran activos incluso durante la policondensación en fase sólida por lo cual se acelera la reacción de transesterificación.

55 Los catalizadores de transesterificación son una o más sustancias con base en elementos metálicos como por ejemplo antimonio, germanio, aluminio o titanio. El contenido del elemento metálico en el poliéster se encuentra habitualmente entre 5 y 400 ppm, en cuyo caso se prefiere un contenido de antimonio entre 20 y 300ppm, un contenido de germanio entre 10 y 150ppm, un contenido de aluminio entre 10 y 200ppm o un contenido de titanio entre 5 y 20ppm.

Una realización particular de la presente invención prevé que al poliéster se adiciona un catalizador de esterificación tal como, por ejemplo, un compuesto metálico a base de manganeso, cobalto, zinc o calcio, para acelerar la reacción de esterificación. Pero en muchos casos deben excluirse explícitamente sustancias de este tipo ya que mediante estos catalizadores también se promueven reacciones secundarias no deseadas.

5 La invención se basa en el conocimiento de que puede prepararse un poliéster con propiedades mejoradas de fusión y propiedades mejoradas de cristalización, si las propiedades de partida del pre-poliéster y las condiciones del procedimiento en la policondensación en fase sólida que se seleccionan de tal manera que el incremento del peso molecular se efectúa de manera predominante mediante la reacción de esterificación.

10 Las propiedades mejoradas de fusión se vuelven evidentes a partir de un punto de fusión comparativamente bajo y una entalpía de fusión comparativamente baja, medidos mediante DSC en la primera corrida (1. Run).

Las propiedades mejoradas de cristalización se vuelven evidentes a partir de un punto de cristalización comparativamente alto medido mediante DSC en la segunda corrida (2. Run). Para la caracterización del producto se usa el poliéster después de la policondensación en fase sólida.

15 Dos tipos diferentes de propiedades pueden determinarse por medio de una medición con calorimetría de barrido diferencial (DSC por Differential Scanning Calorimetry):

1. Las propiedades térmicas que resultan del tratamiento de producto se determinan en la primera corrida de una medición de DSC. En tal caso el punto de fusión de DSC y la entalpía de fusión dan información acerca de las condiciones y la demanda de energía que se requieren en un procedimiento de fusión con el fin de tratar el poliéster.

20 2. Las propiedades térmicas que resultan de la estructura del producto (composición química, peso molecular, distribución de peso molecular) se determinan en la segunda corrida de una medición de DSC. En tal caso el punto de cristalización de DSC da información acerca de las condiciones que conducen a la cristalización en un procedimiento de enfriamiento.

25 Para determinar los puntos de fusión de DSC y los puntos de cristalización de DSC en la primera corrida se efectúa un calentamiento de 10 °C/minuto a 310 °C. Después de un tiempo de retención de 1 minuto se efectúa un enfriamiento con una tasa máxima de enfriamiento. En la segunda corrida se efectúa a su vez un calentamiento de 10 °C/minuto a 310 °C.

El punto de cristalización del PSC corresponde a la temperatura a la cual el pico de cristalización exotérmica presenta su máximo.

El poliéster debe presentar esencialmente un pico de cristalización individual.

30 El pico de cristalización de DSC en la segunda corrida de un homopolímero de tereftalato de polietileno debe encontrarse a manera de ejemplo por encima de 145°C, principalmente por encima de 155°C. Para tereftalatos de polietileno con una fracción elevada de comonomero se eleva el punto de cristalización de manera correspondiente a las correlaciones conocidas en el estado de la técnica.

35 El punto de fusión de DSC corresponde a la temperatura a la cual el pico de fusión endotérmica presenta su máximo.

40 El poliéster debe presentar esencialmente un pico individual de fusión, en cuyo caso en un poliéster con un pico doble o un pico lateral (también denominado hombro u hombro cubierto), que alcanza más del 5% de la altura del pico principal, se toma en consideración el pico a la temperatura elevada. Un hombro o un hombro cubierto se manifiesta mediante una etapa adicional ostensible o un máximo adicional en la primera derivación del pico de fusión.

45 El pico de fusión de DSC en la primera corrida de un homopolímero de tereftalato de polietileno debe encontrarse a manera de ejemplo por debajo de 260°C, principalmente por debajo de 255°C. Para tereftalato de polietileno con fracción elevada de comonomero se reduce el punto de fusión de manera correspondiente a las correlaciones conocidas en el estado de la técnica. La temperatura de fusión dependiente del contenido de comonomero de un tereftalato de polietileno estándar se describe a manera de ejemplo en el documento EP 0532 988 de Thiele.

50 La entalpía de fusión corresponde al área entre la línea base y el pico de fusión, limitada por la frontera izquierda y derecha del pico, en cuyo caso se toman en cuenta pico doble o pico lateral. La entalpía de fusión en la primera corrida de un homopolímero de tereftalato de polietileno debe encontrarse a manera de ejemplo por debajo de 75 J/g, principalmente por debajo de 70 J/g. Para tereftalatos de polietileno con fracción elevada de comonomero se reduce la entalpía de fusión de manera correspondiente a las correlaciones conocidas en el estado de la técnica.

Si se mide el desarrollo de los grupos filiales de poliéster antes y después de la policondensación en fase sólida, entonces puede determinarse la cantidad de reacciones de esterificación (E) y de reacciones de transesterificación (T) por tonelada de material.

$$E = C_{\text{COOH}} \text{ inicial} - C_{\text{COOH}} \text{ final}$$

$$T = (C_{\text{OH}} \text{ inicial} - C_{\text{OH}} \text{ final} - E) / 2$$

5 Con base en las fracciones resultantes se hace evidente si la reacción transcurre de modo predominante por medio de una reacción de esterificación $E/(E+T) > 0.5$ o de manera predominante por medio de una reacción de transesterificación $E/(E+T) < 0.5$, en cuyo caso la reacción debe transcurrir según la invención en más de 50%, principalmente más de 65% y de modo particularmente preferido en más del 80% mediante una reacción de esterificación.

10 El tratamiento térmico en la policondensación en fase sólida debe efectuarse esencialmente en una atmósfera inerte, adicionando principalmente una corriente de gas inerte. Como gases inertes se toman en consideración a manera de ejemplo nitrógeno, CO_2 o gases nobles, así como mezclas de gases de procedimiento.

15 De manera preferida se introduce el gas de procedimiento, al menos parcialmente, en un circuito. Con el fin de impedir un deterioro de la reacción de policondensación, el gas de procedimiento debe purificarse de productos no deseados, principalmente de productos de disociación de las reacciones de policondensación, como el agua, etilenglicol o aldehídos de cadena corta (por ejemplo acetaldehído). La purificación puede efectuarse mediante sistemas de purificación de gases conocidos en el estado de la técnica tales como, por ejemplo, sistemas de combustión catalítica, lavadores de gases, sistemas de adsorción o trampas de enfriamiento.

20 De acuerdo con la invención el control de las reacciones de policondensación no debe efectuarse adicionando productos de disociación de las reacciones de policondensación que tienen bajo peso molecular.

25 En consecuencia, la concentración de agua en el gas inerte debe mantenerse tan baja que la reacción de esterificación no sea impedida de manera esencial. La concentración de agua en el poliéster durante la introducción del gas inerte se encuentra preferiblemente por debajo de 50%, principalmente por debajo de 30% de la concentración que puede formarse teóricamente a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final.

30 Asimismo la concentración en el gas inerte de los productos de disociación-alcandiol de la reacción de policondensación que tienen bajo peso molecular debe mantenerse tan baja que la reacción de transesterificación no sea impedida de manera esencial. La concentración de alcandiol en el poliéster durante la introducción del gas inerte se encuentra preferiblemente por debajo de 30%, principalmente por debajo de 10% de la concentración que puede formarse a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final.

La concentración teórica de agua que puede formarse teóricamente a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final resulta de la concentración de grupos extremos de carboxilo el extremo de la policondensación en fase sólida ($C_{\text{COOH}} \text{ final}$)

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \text{ th} = C_{\text{COOH}} \text{ final}, \text{ si } C_{\text{COOH}} \text{ final} \leq C_{\text{OH}} \text{ final}$$

35 Si se presenta un exceso de grupos extremos de carboxilo, la concentración teórica de agua que puede formarse a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final resulta de la concentración de grupos extremos de hidroxilo en el extremo de la policondensación en fase sólida ($C_{\text{OH}} \text{ final}$)

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \text{ th} = C_{\text{OH}} \text{ final}, \text{ si } C_{\text{COOH}} \text{ final} > C_{\text{OH}} \text{ final}$$

40 La concentración del agua que se introduce con el gas inerte desde afuera, respecto del poliéster, resulta de la cantidad de agua introducida por unidad de tiempo $m^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ y la cantidad de poliéster que va a tratarse por unidad de tiempo m°_{PET} . En cuyo caso tiene que efectuarse una división por el peso molecular del agua con el fin de obtener también mol/t como la unidad.

$$C_{H_2O} = m^{\circ}_{H_2O} / m^{\circ}_{PET} / MW_{H_2O}$$

La concentración molar de alcandiol que puede formarse teóricamente a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final, resulta de la concentración de grupos extremos hidroxilo al final de la policondensación en fase sólida (C_{OH} final)

$$C_{AD} \text{ th} = C_{OH} \text{ final} / 2$$

5 La concentración del alcandiol que se introduce desde afuera con el gas inerte, respecto del poliéster, resulta de la cantidad de alcandiol introducida por unidad de tiempo m°_{AD} y de la cantidad de poliéster que va a tratarse por unidad de tiempo m°_{PET} , en cuyo caso tiene que efectuarse la división por el peso molecular del alcandiol con el fin de obtener también mol/t como la unidad.

$$C_{AD} = m^{\circ}_{AD} / MW_{AD} / m^{\circ}_{PET}$$

10 Todas las concentraciones resultan en este caso en mol/t.

Al preparar tereftalato de polietileno que debe policondensarse a un peso molecular de 20000 g/mol a 28000 g/mol, la composición preferida de procedimiento a la entrada al reactor de policondensación se encuentra con un contenido de H_2O de menos de 300 ppm (w), principalmente de menos de 100 ppm (w) y a un contenido de EG de menos de 300 ppm (w) principalmente de menos de 100 ppm (w), si se opera con una proporción de cantidad de gas a una cantidad de producto de menos de 1.

Ejemplo 1

20 Una fusión de homopolímeros de tereftalato de polietileno cuyo componente de poliol está compuesto en más de 97% molar de etandiol y su componente ácido dicarboxílico está compuesto en más de 99% de ácido tereftálico se moldea con un contenido de catalizador de 480ppm de antimonio en partículas con forma similar al esférica, se solidifica y se enfría.

Las partículas tenían un diámetro medio entre 2 y 3mm.

El peso molecular fue de $M_n = 4715$ g/mol. El producto tenía una concentración de grupos extremos de carboxilo de 166 mol/t y por lo tanto un contenido de grupos extremos de carboxilo de 0.39.

25 Las partículas fueron cristalizadas en un reactor de lecho fluidizado primero durante 20 minutos a 140°C y luego durante 28.5h a 225°C en una corriente de nitrógeno purificada catalíticamente con un punto de rocío por debajo de -40°C.

El producto tratado tiene un peso molecular $M_n = 22'675$ g/mol y una concentración de grupos extremos de carboxilo de 72 mol/t.

30 La reacción de policondensación transcurre por lo tanto en 55.8% mediante un esterificación.

El punto de fusión de DSC, medido a una tasa de calentamiento de 10°/min es de 259.4°C; el calor de fusión es de 68.7J/g.

Ejemplo comparativo 1

35 Fue repetido el ejemplo 1 aunque con un producto de partida que tenía un bajo contenido de grupos extremos de carboxilo de 0.29.

La reacción de policondensación transcurre en este caso solamente en 44.5% mediante una esterificación.

El punto de fusión de DSC, medido a una tasa de calentamiento de 10°/min es de 264.1°C; el calor de fusión es de 69.5J/g.

Los resultados se recopilan en la tabla 1.

40

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. Comp. 1
Mn inicial [g/mol]	4715	4795
EGN	424	417
C _{COOH} inicial [mol/t]	166	121
% COOH inicial	39.1	29.0
T/t SSP [°C/h]	225 / 28.5	225 / 24.5
Mn final [g/mol]	22675	23810
C _{COOH} final [mol/t]	72.2	46.9
Fracción de esterificación (E/(E+T))	55.8%	44.5%
Punto de fusión de DSC [°C]	259.4	264.1
Entalpía de fusión de DSC [J/g]	68.7	69.5
Pico de cristalización 2. Run de DSC [°C]	172.5	169.0
Punto de fusión 2. Run de DSC [°C]	255.3	254.4

Ejemplo 2

5 Una fusión de homopolímeros de tereftalato de polietileno cuyo componente diol se compone en más de 97% molar de etandiol y su componente de ácido dicarboxílico se compone en más de 99% de ácido tereftálico, se moldea en partículas con forma similar al esférica con un contenido de catalizador de 480 ppm, se solidifica y se enfría.

Las partículas tenían un diámetro medio entre 0.8 y 1mm.

El peso molecular fue de Mn = 4955 g/mol. El producto tenía una concentración de grupos extremos de carboxilo de 161 mol/t y por lo tanto un contenido de productos extremos de carboxilo de 0.40.

10 Las partículas fueron cristalizadas en un reactor de lecho sólido primero durante 30 minutos a 140 °C y luego fueron tratadas durante 28h a 215°C en una corriente de nitrógeno puro con un punto de rocío <-60°C.

El producto tratado tiene un peso molecular Mn = 17832 g/mol y una concentración de grupos extremos de carboxilo de 42 mol/t.

La reacción de policondensación transcurre por lo tanto en un 85% por medio de una esterificación.

15 El punto de fusión de DSC, medido a una tasa de calentamiento de 10°/min es de 253.2°C; el calor de fusión de 70.2J/g.

Ejemplo 3

Fue repetido el ejemplo 2 aunque un producto de partida que tenía un contenido más bajo de grupos extremos de carboxilo de 0.29. Los resultados se representan en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

20 Fue repetido el ejemplo 2, aunque con un producto de partida que tenía un contenido más bajo de grupos extremos de carboxilo de 0.08. Los resultados se representan en la tabla 2.

Tabla 2

	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comp. 2
Mn Inicial [g/mol]	4955	4795	3245
EGN	404	417	616
C _{COOH} Inicial [mol/t]	161	121	46.2
% COOH Inicial	39.9	29.0	7.5
T/tSSP [°C/h]	215 / 28	215/28	215 / 28
Mn Final [g/mol]	17832	19023	12548
C _{COOH} Final [mol/t]	42.1	26.4	14.1
Fracción de esterificación (E/(E+T))	85%	60.6%	14%
Punto de fusión de DSC [°C]	253.2	254.6	257.1
Entalpía de fusión de DSC [J/g]	70.2	72.8	76.1
Pico de cristalización 2. Run de DSC [°C]	164.2	159.2	149.9

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un poliéster con propiedades mejoradas de fusión y propiedades mejoradas de cristalización, el cual comprende los pasos de:

- 5 a. Preparar una fusión de pre-poliéster con un peso molecular (Mn) medio de 2000 a 16000 g/mol, en el cual puede obtenerse el peso molecular (Mn) medio mediante medición de la viscosidad relativa (V.R.) a 25°C con un viscosímetro Ubbelohde (de acuerdo con la instrucción de la norma DIN No. 53728, parte 3 de enero 1985) en una mezcla de fenol/diclorobenceno (50:50 % en peso) como solvente, conversión de la viscosidad relativa (V.R.) medida en la viscosidad intrínseca (VI) de acuerdo con la ecuación

$$IV. = \frac{\sqrt{1 + 4KH(R.V. - 1)} - 1}{2 * c * KH}$$

- 10 en la cual c significa la concentración de polímero en la muestra, KH significa la constante de Huggins (KH=0.35), y la conversión de la viscosidad intrínseca (VI) en el peso molecular (Mn) medio de acuerdo con la ecuación

$$IV = k \cdot Mn^a$$

en la cual $k=2.1 \cdot 10^{-4}$ y $a=0.82$,

- b. Solidificar y moldear en partículas de pre-poliéster,
- 15 c. Tratar térmicamente las partículas de pre-poliéster en la fase sólida, en presencia de un catalizador de transesterificación, en cuyo caso se efectúa un incremento de peso molecular (delta Mn) de más de 2000 g/mol, caracterizado porque las partículas de pre-poliéster antes del paso c. Presentan un contenido de grupos extremos carboxilo (X_{COOH}) entre 0.25 y 0.6, en cuyo caso el contenido de grupos extremos de carboxilo (X_{COOH}) puede calcularse a partir del peso molecular medio Mn de acuerdo con las ecuaciones

20
$$EGN = 2 \cdot 10^6 / Mn$$

$$X_{COOH} = C_{COOH} / EGN,$$

y porque durante el tratamiento térmico en el paso c. la fracción de la reacción de esterificación (E) se encuentra en las reacciones de policondensación (E+T) entre 0.5 y 1.

- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso a. se prepara una fusión de pre-poliéster con un peso molecular (Mn) medio de más de 4000 g/mol principalmente de más de 7000 g/mol.

3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el paso a. se prepara una fusión de pre-poliéster con un peso molecular (Mn) medio de menos de 14000 g/mol, principalmente de menos de 9900 g/mol.

- 30 4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el paso c. se efectúa un incremento de peso molecular (delta Mn) de más de 4000 g/mol.

5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el paso c. se efectúa un incremento de peso molecular a un valor (Mn) entre 16000 y 34000 g/mol, principalmente a un valor entre 20000 y 28000 g/mol.

- 35 6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de pre-poliéster antes del paso c. presentan un contenido de grupos extremos de carboxilo (X_{COOH}) entre 0.30 y 0.55.

7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de pre-poliéster antes del paso c. presentan un contenido de grupos extremos de carboxilo (X_{COOH}) de más de 0.35, principalmente de más de 0.40.

- 40 8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque durante el tratamiento térmico en el paso c. la fracción de la reacción de esterificación (E) en las reacciones de policondensación (E+T) se encuentra en más de 0.65, principalmente más de 0.8.

- 5 9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador de transesterificación es una o más sustancias a base de elementos metálicos como, por ejemplo, antimonio, germanio, aluminio o titanio y el contenido del elemento metálico en el poliéster se encuentra entre 5 y 400 ppm, en cuyo caso se prefiere un contenido de antimonio entre 20 y 300ppm, un contenido de germanio entre 10 y 150ppm, un contenido de aluminio entre 10 y 200ppm o un contenido de titanio entre 5 y 20ppm.
10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas son gránulos con forma definida como, por ejemplo, esféricos, similares a esféricos, cilíndricos, etc.
11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el poliéster es un tereftalato de polietileno o uno de sus copolímeros.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa en el paso c. esencialmente a una temperatura en el intervalo de 180°C a 230°C, principalmente entre 190 y 220°C.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 12 caracterizado porque al inicio del tratamiento térmico se efectúa un calentamiento a una temperatura elevada entre 220°C y el punto de fusión del poliéster principalmente entre 230°C y 245°C, en cuyo caso el tiempo de residencia en este intervalo de temperatura elevada es máximo de 2 horas, principalmente de máximo 30 minutos.
14. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa en el paso c. en una atmósfera inerte principalmente adicionando una corriente de gas inerte.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la concentración de agua en el gas inerte se mantiene tan baja que su concentración en el poliéster durante la introducción del gas inerte se encuentra por debajo de 50%, principalmente por debajo de 30% de la concentración que puede formarse teóricamente a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final.
- 25 16. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la concentración de los productos de disociación de alcandiol con bajo peso molecular de la reacción de policondensación se mantiene en el gas inerte tan baja que su concentración en el poliéster al introducir el gas inerte se encuentra por debajo de 30%, principalmente por debajo de 10% de la concentración que puede formarse teóricamente a partir de los grupos extremos del poliéster a su peso molecular final.
- 30 17. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona un catalizador de esterificación para acelerar la reacción de esterificación; por ejemplo un compuesto metálico a base de manganeso, cobalto, zinc o calcio.
18. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la entalpía de fusión de DSC del poliéster se encuentra por debajo de 75 J/g.
19. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura pico de cristalización de DSC en la segunda corrida del poliéster se encuentra por encima de 155°C.
- 35 20. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque su temperatura pico de cristalización de DSC en la segunda ronda se encuentra por encima de 155°C.
21. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque su entalpía de fusión de DSC se encuentra por debajo de 75 J/g.