

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 575**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/80** (2006.01)

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2005 PCT/CH2005/000036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2005 WO05090437**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2005 E 05700331 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 1727849**

54 Título: **Tereftalato de polietileno parcialmente cristalino**

30 Prioridad:

**23.03.2004 DE 102004014590**

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

**14.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHRISTEL, ANDREAS;  
CULBERT, BRENT ALLAN y  
JÜRGENS, THEODOR**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 654 575 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**

Tereftalato de polietileno parcialmente cristalino

5 La invención se refiere a un tereftalato de polietileno parcialmente cristalino con un grado de polimerización mayor que 80, en especial mayor que 100, que se prepara a partir de un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico.

10 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de un tereftalato de polietileno, en especial del tereftalato de polietileno mencionado, con las siguientes etapas: preparación de una masa fundida prepolimérica de policondensado; formas de granulados y solidificación de la masa fundida prepolimérica de policondensado; aumento del grado de cristalización de los granulados prepoliméricos; y aumento del peso molecular de los granulados por medio de policondensación en fase sólida

Estado de la técnica

Los tereftalatos de polietileno se usan, por ejemplo, para la producción de láminas, botellas, cubas, vasos, bandas, placas, hilos o hebras en forma maciza o espumada.

15 Los procedimientos para la preparación tereftalatos de polietileno de utilidad comercial, que se tienen que fundir para el ulterior procesamiento, son suficientemente conocidos en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, por medio del documento US 4161578, de Herron. Los tereftalatos de polietileno así obtenidos tienen un punto de fusión relativamente alto y propiedades de recarga de fusión desfavorables.

20 Asimismo se conoce la producción de tereftalato de polietileno con propiedades de recarga por fusión mejoradas por adición de mayores cantidades de comonomeros. Esta relación se describe, por ejemplo, en el documento EP 0532 988. Sin embargo, en este caso, resulta la desventaja de que también las propiedades mecánicas y las propiedades de cristalización se ven influidas, lo cual repercute negativamente para muchas aplicaciones. Adicionalmente, el precio de muchos comonomeros es claramente mayor que el precio de los monómeros de base.

25 En el documento WO 01/42334, se describe que, para mejorar las propiedades de fusión de un tereftalato de polietileno, se debe elevar el contenido de comonomero mediante la correspondiente selección de los componentes de partida a un mínimo del 7%. Para comparar, se investigaron tereftalatos de polietileno que presentan un menor contenido de comonomero, pero preparados a partir de un prepolímero con un elevado grado de polimerización (viscosidad intrínseca de 0,6). Estos tereftalatos de polietileno presentan un "haze point" desfavorable.

30 Karayannidis (J. Appl. Sci. 50, 2135 (1993)) se refiere a investigaciones de tereftalato de polietileno reciclado. No se describe que, mediante una realización determinada de un procedimiento en la preparación de tereftalato de polietileno, se pueda obtener un producto con ventajosas propiedades de fusión.

En el documento WO 99/61505, se describe la preparación de una resina de poliéster con un bajo contenido de acetaldehído. Se describen ejemplos con un contenido de comonomero con menos del 7%, pero que se preparan a partir de un prepolímero con un grado de polimerización claramente mayor (viscosidad intrínseca de 0,6) y que presentan pobres propiedades de fusión.

35 En el documento EP 0 532 988, se prepara un polímero a partir de una mezcla de dos distintos prepolímeros con un grado de polimerización por encima de 50.

En el documento EP-0 465 040 A1, se usa un prepolímero con un peso molecular muy alto (valor IV mayor que 0,6 dl/g). No se describe que, mediante una determinada realización del procedimiento en la preparación del tereftalato de polietileno, se pueda obtener un producto con ventajosas propiedades de fusión.

40 La invención

Es un objeto de la presente invención poner a disposición un tereftalato de polietileno parcialmente cristalino que se caracteriza por propiedades mejoradas de recarga por fusión y procesamiento sin las desventajas arriba mencionadas.

Es otro objeto de la presente invención poner a disposición un granulado de tereftalato de polietileno, que se caracteriza por propiedades mejoradas de recarga por fusión y procesamiento sin las desventajas arriba mencionadas.

45 Este objeto se soluciona según la reivindicación 1, porque se pone a disposición un tereftalato de polietileno parcialmente cristalino con un grado de polimerización mayor que 80, en especial mayor que 100, preparado a partir de un componente de diol, que está compuesto por el 95 % en moles hasta el 100 % en moles de etilenglicol, y un

- componente de ácido dicarboxílico, que está compuesto por el 95 % en moles hasta el 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero está entre el 1 y el 7%, en donde, en una primera etapa, se reúnen el componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico en fase líquida, a fin de obtener un prepolímero de baja viscosidad con un grado de polimerización de entre 10 y 50, y el prepolímero se granula luego en granulados con un tamaño medio de granulado de entre 0,2 y 3 mm y los granulados se someten a una policondensación en fase sólida a una temperatura de menos de 220 °C durante 6–30 h, a fin de obtener un tereftalato de polietileno, en donde su punto de fusión por DSC, medido con una tasa de calentamiento de 10 °C/Min en el primer pasaje y en el segundo pasaje, está por debajo de una temperatura de fusión dependiente del contenido de comonomero ( $T_m$ ) de un tereftalato de polietileno estándar comparable, que se preparó por policondensación en fase sólida a partir de un prepolímero con un grado de polimerización de entre 65 y 80, que se había formado en granulados con una masa de 10 a 30 mg y se había enfriado con agua a menos de su temperatura de transición vítrea, en donde  $T_m = T_0 - 2,5 \text{ °C} * \% \text{ de contenido de comonomero}$  (en % en moles) y  $T_0$  es menor/igual a 260 °C, en donde la proporción de comonomero del componente de diol se compone en su mayor parte de dietilenglicol, o en donde  $T_m = T_0 - 3 \text{ °C} * \% \text{ contenido de comonomero}$  (en % en moles) y  $T_0$  es menor/igual a 260 °C.
- 5 El tereftalato de polietileno según la invención se prepara por medio de una etapa de polimerización en fase líquida y una etapa de polimerización en fase sólida, en donde entre ambas etapas se produce una etapa para la preparación de partículas.
- 15 El tereftalato de polietileno según la invención se logra limitando en la etapa de la polimerización en fase líquida la adición de aditivos, que reducen la energía de activación de la reacción de esterificación, a un mínimo y seleccionando en la etapa de la polimerización en fase sólida los parámetros de viscosidad inicial, tamaño de partícula, temperatura de tratamiento, composición de tratamiento y tiempo de tratamiento de modo tal que se evite un aumento excesivo de la entalpía de fusión.
- 20 Según la invención, rige para la temperatura de fusión la relación  $T_m = T_0 - 2,5 \text{ °C} * \% \text{ de contenido de comonomero}$  (en % en moles), y  $T_0$  es menor/igual a 260 °C, en donde la proporción de comonomero del componente de diol está compuesta en su mayoría por dietilenglicol. Es particularmente ventajoso cuando para la temperatura de fusión rige  $T_m = T_0 - 3 \text{ °C} * \% \text{ contenido de comonomero}$  (en % en moles) y  $T_0$  es menor/igual a 260 °C.
- 25 La proporción de comonomero del componente de diol puede estar compuesta en su mayoría por dietilenglicol.
- Con preferencia, el valor de  $T_0$  es menor/igual a 259 °C y en especial menor/igual a 257 °C.
- 30 El tereftalato de polietileno según la invención se produce a partir de un componente de diol, que se compone en el 95 % en moles al 100 % en moles de etilenglicol, y un componente de ácido dicarboxílico, que se compone en el 95 % en moles al 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero está entre el 1 y el 7%.
- 35 Con preferencia, el tereftalato de polietileno se compone de un componente de diol, que está compuesto en el 97 % en moles al 99 % en moles de etilenglicol, y un componente de ácido dicarboxílico, que se compone en el 97 % en moles al 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero está entre el 1,5 y el 5%.
- Con preferencia, en el tereftalato de polietileno de la invención, el punto de fusión por DSC en el primer pasaje y en el segundo pasaje, está por debajo de 245 °C.
- 40 Además, con preferencia, en el caso del tereftalato de polietileno según la invención, el punto de fusión por DSC en el primer pasaje es mayor que el punto de fusión por DSC en el segundo pasaje, en donde en especial  $T_0$  en el primer pasaje es menor/igual a 260 °C y en el segundo pasaje es menor/igual a 258 °C y preferentemente  $T_0$  en el primer pasaje es menor/igual a 259 °C y  $T_0$  es menor/igual a 257 °C, así como en el segundo pasaje es menor/igual a 257 °C y en especial  $T_0$  es menor/igual a 255 °C.
- En el caso del tereftalato de polietileno, se trata preferentemente de un tereftalato de polietileno parcialmente cristalizado de modo térmico o de un tereftalato de polietileno esencialmente lineal.
- 45 Con preferencia, el tereftalato de polietileno tiene una entalpía de fusión de DSC en el primer pasaje inferior a 70 J/g, en especial inferior a 65 J/g.
- 50 El tereftalato de polietileno puede estar presente como granulado, y el tamaño medio del granulado puede estar en este caso entre 0,4 y 3 mm, con mayor preferencia, entre 0,7 y 2 mm y en especial entre 0,8 y 1,4 mm, en donde el granulado está compuesto convenientemente de partículas macizas que presentan una forma definida como, por ejemplo, cilíndrica, esférica, de gota o similar a una esfera.

El grado de polimerización del tereftalato de polietileno puede ser de entre 120 y 250, en especial de entre 145 y 180, y el contenido de comonomero puede ser inferior al 3,5% en moles.

5 El tereftalato de polietileno según la invención es apropiado para la producción de cuerpos huecos en el procedimiento de moldeo por inyección en especial cuando el grado de polimerización es de entre 80 y 150, en especial de entre 100 y 130.

10 El procedimiento según la invención para la preparación de un tereftalato de polietileno, en especial del tereftalato de polietileno descrito más arriba, comprende una etapa a) para preparar una masa fundida prepolimérica de policondensado con un grado de polimerización de entre 10 y 50 de un componente de diol, que se compone por el 95 % en moles al 100 % en moles de etilenglicol, y un componente de ácido dicarboxílico, que se compone por el 95 % en moles al 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero está entre el 1 y el 7%, una etapa b) para formar granulados y solidificar la masa fundida prepolimérica de policondensado con un tamaño medio de granulado entre 0,2 y 3 mm, una etapa c) para el aumento del grado de cristalización de los granulados prepoliméricos y una etapa d) para el aumento del peso molecular de los granulados por medio de policondensación en fase sólida durante 6–30 h, en donde según la invención en la etapa d) no se supera una temperatura de tratamiento de 220 °C.

15 Con preferencia, la etapa d) comprende una subetapa de calentamiento bajo acción de un gas de proceso y una subetapa de reacción de poscondensación bajo acción de un gas de proceso, en donde la subetapa del calentamiento se produce al menos al comienzo usando un gas de proceso limpio o al menos parcialmente purificado.

20 De modo similar, la etapa d) puede comprender una subetapa de calentamiento de un gas de proceso y una subetapa de reacción de poscondensación por acción de un gas de proceso, y la subetapa de reacción de poscondensación se puede realizar por lo menos al principio usando un gas de proceso limpio o por lo menos parcialmente purificado.

Convenientemente, la subetapa de reacción de poscondensación se produce en un reactor de eje, que presenta por lo menos una entrada de gas en el tercio superior del reactor.

25 Con preferencia, el procedimiento se produce de modo continuo y la subetapa de reacción de poscondensación se produce bajo acción de un gas de proceso, en donde la cantidad de gas respecto de la cantidad de producto (mg/mp) es de entre 0,1 y 1,4, en especial de entre 0,3 y 0,8.

Con preferencia, el punto de fusión por DSC en el segundo pasaje, medido en un granulado según la etapa de procedimiento b), está por lo menos 2 °C por debajo del punto de fusión por DSC en el segundo pasaje, medido en un granulado según la etapa de procedimiento d).

30 Con preferencia, la masa fundida prepolimérica de policondensado es una masa fundida prepolimérica de policondensado de baja viscosidad con un grado de polimerización de entre 10 y 50, en especial de entre 15 y 35.

#### Tereftalato de polietileno

35 En el caso del tereftalato de polietileno, se trata de un poliéster termoplástico cristizable que se obtiene por una reacción de policondensación con separación de productos de reacción de bajo peso molecular. En este caso, la policondensación se puede realizar directamente entre los monómeros o a través de una etapa intermedia que se hace reaccionar luego por transesterificación, en donde la transesterificación se puede llevar a cabo, a su vez, con separación de un producto de reacción de bajo peso molecular o por polimerización por apertura de anillo. Esencialmente, el poliéster así obtenido es lineal, en donde se puede producir una escasa cantidad de ramificaciones.

40 El tereftalato de polietileno se obtiene de su monómero, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico. Según la invención, los componentes de diol se componen en más del 95 % en moles, en especial más del 97 % en moles de etilenglicol (1,2-etanodiol) y los componentes de ácido dicarboxílico se componen en más del 95 % en moles, en especial más del 97 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido de copolímero está en total entre el 1 y el 7% en moles, en especial entre el 1,5 y el 5% en moles. En lugar del ácido dicarboxílico, también se puede usar su correspondiente éster dimetílico. Como comonomeros se tienen en cuenta otros compuestos lineales, cíclicos o aromáticos de diol y ácido dicarboxílico. Los comonomeros típicos son dietilenglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) o 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano (CHDM).

Una forma de realización particular de la invención prevé que la proporción de comonomero de componente de diol esté compuesta en su mayor parte (más del 50%) por DEG.

50 El contenido de comonomero equivale a la suma del contenido de comonomero de diol y del contenido de comonomero de ácido dicarboxílico.

El contenido de comonomero de diol se determina como número en moles de comonomeros de diol respecto del número total de moles de dioles.

El contenido de comonomero de ácido dicarboxílico se determina como número de moles de comonomeros de ácido dicarboxílico respecto del número total de moles de ácidos dicarboxílicos.

5 En el caso del tereftalato de polietileno, se puede tratar de un material nuevo o de un reciclado.

Al tereftalato de polietileno se le pueden añadir aditivos. Como aditivos son apropiados, por ejemplo, catalizadores, colorantes y pigmentos, bloqueadores de UV, auxiliares de procesamiento, estabilizantes, modificadores de la resiliencia, espumantes de tipo químico y físico, rellenos tales como, por ejemplo, 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, absorbedores de oxígeno, absorbedores de acetaldehído o sustancias que aumentan el peso molecular, etc.

#### Polimerización de fase líquida

Los monómeros de poliéster se polimerizan o policondensan en una primera etapa en fase líquida en un prepolímero. Usualmente se lleva a cabo la preparación de la masa fundida prepolimérica en un proceso continuo, en donde después de una etapa de esterificación, sigue una etapa de prepolicondensación. En el proceso convencional de producción de poliésteres, se produce una etapa de policondensación en el reactor de alta viscosidad (también llamado finisher). (Comparar, por ejemplo: Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science, editado por John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd., 2003; capítulo 4.2). La preparación de poliésteres se puede producir también en un proceso por lotes (comparar, por ejemplo: Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science, editado por John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd., 2003; capítulo 4.1)

Según la invención, se deja de lado la etapa de policondensación arriba mencionada en el reactor de alta viscosidad. De esta manera, se produce un prepolímero de poliéster de baja viscosidad con un grado de polimerización (DP), que está claramente por debajo del grado de polimerización del policondensado después del tratamiento ulterior en fase sólida. Usualmente, el grado de polimerización del prepolímero de baja viscosidad está por debajo del 60%, en especial por debajo del 50% del grado de polimerización del poliéster luego condensado en la fase sólida. Según la invención, el grado de polimerización del prepolímero de baja viscosidad está entre 10 y 50, en especial entre 15 y 35.

Otra alternativa ofrece el uso de tereftalatos de polietileno ya policondensados que por recarga por fusión o recarga por fusión y despolimerización se llevan al nivel apropiado de viscosidad.

Las cantidades de los componentes de diol y de los componentes de ácido dicarboxílico se seleccionan de modo tal que se produzca un prepolímero con una relación de grupos terminales de COOH : OH = 2:1 a 1:30, en especial 1:1 a 1:10, en donde para la relación óptima de los grupos terminales, se deben tener en cuenta las condiciones en las demás etapas de producción. Así, por ejemplo, se han de preferir para prepolímeros con un grado de polimerización por debajo de 35 las relaciones de grupos terminales COOH : OH = 1:5 a 1:30, en especial de 1:10 a 1:25.

Para calcular el grado de polimerización a partir del valor IV de tereftalato de polietileno, se usa la relación del documento US 5 532 333, Stouffer et al.  $DP = 155,5 \cdot IV^{1,466}$ .

El valor IV indica, en este caso, la viscosidad de la solución y se determina según la siguiente disposición:

Para la medición de la viscosidad de la solución, se usa 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 del 0,5% (0,5 g/dl). La medición de la viscosidad relativa (RN) se lleva a cabo a 25 °C con un viscosímetro Ubbelohde (según instrucción DIN N.º 53728, parte 3, de enero de 1985).

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

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

45 Con los métodos de medición anteriores (concentración polimérica C = 0,5.g/dl y la constante de Huggins KH = 0,35) se da la ecuación:

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

- 5 La polimerización en fase líquida tiene lugar usualmente a mayor temperatura, con lo cual el prepolímero se produce como masa fundida prepolimérica. Pero la masa fundida prepolimérica también se puede generar por recarga por fusión de un prepolímero previamente solidificado. Como masa fundida prepolimérica se tienen en cuenta también mezclas de distintas corrientes de tereftalato de polietileno, pudiendo usar también materias primas recicladas.

#### Granulación

En la granulación, se transforma la masa fundida prepolimérica en una forma definida y se solidifica. Un proceso que se denomina granulación.

- 10 En la granulación, se comprime la masa fundida de policondensado, por ejemplo, a través de una tobera con una abertura (agujero) o una cantidad de aberturas y se corta o se escurre.

- 15 Las aberturas de las toberas son usualmente redondas, pero también pueden tener otro perfil como, por ejemplo, aberturas en forma de ranuras. Hay que tener en cuenta mantener la cantidad de flujo de producto por agujero de tobera en un rango estrecho tanto temporal como localmente, en donde la desviación estándar de cada una de las cantidades de flujo de producto se debe mantener entre el 0,1 y el 10%. Para lograrlo, se puede variar su diámetro o largo según la posición de un agujero de tobera. Al mismo tiempo, se deben tener en cuenta las condiciones de flujo lo más homogéneas posible (presión, velocidad, temperatura, viscosidad, etc.) de cada uno de los agujeros de la tobera.

El corte se puede producir tanto directamente en la salida de la tobera o recién después de recorrer una sección de tratamiento.

- 20 Por enfriamiento, se solidifica la masa fundida de policondensado. Esto se puede llevar a cabo con ayuda de un medio refrigerante líquido (por ejemplo, agua, etilenglicol) o medio refrigerante gaseoso (por ejemplo, aire, nitrógeno, vapor de agua), o por contacto con una superficie fría, en donde también son concebibles combinaciones de los medios refrigerantes.

El enfriamiento se puede llevar a cabo tanto simultáneamente como también antes o después de formar las partículas.

- 25 Si hay una masa fundida prepolimérica de un proceso convencional de producción de poliésteres, entonces se usan procesos de granulación tales como granulación por extrusión, granulación por anillo de agua, granulación bajo agua o granulación en cabeza (también granulación "hot face").

- 30 Si hay una masa fundida prepolimérica de baja viscosidad, entonces se usan procesos de granulación tales como escurrido, granulación por anillo de agua, granulación bajo agua o granulación en cabeza (también granulación "hot face").

Se describe un procedimiento para la preparación de granulados de poliéster por escurrido, por ejemplo, en la patente DE 10204954, que se incluye en la presente invención.

- 35 El tamaño de granulado medio está entre 0,2 mm y 3 mm, con mayor preferencia, entre 0,5 mm y 2 mm y en especial entre 0,85 y 1,4 mm. Como tamaño de granulado medio, rige el valor medio estadístico del diámetro de granulado medio que resulta del promedio de altura, largo y ancho del granulado. La distribución del tamaño del granulado se debe mantener en un espectro estrecho. Con mayor preferencia, la desviación estándar de los pesos de 100 granulados medidos es de entre el 2 y el 20%.

- 40 Los granulados deben presentar una forma de granulado definida como, por ejemplo, cilíndrica, esférica, de gota, similar a una esfera o una forma de diseño, tal como se propone, por ejemplo, en el documento EP 0541 674, pero no deben presentar una forma de producto irregularmente granular, tal como se produce a partir de un proceso de molienda o proceso de trituración. Con mayor preferencia, se trata de granulados macizos, es decir, ningún granulado poroso tal como se obtiene, por ejemplo, por sinterización, espumado y similares.

#### Cristalización

El aumento del grado de cristalización de los granulados prepoliméricos se produce según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, usualmente de modo continuo. Según la invención, la cristalización debe llevarse a cabo por vía térmica, con lo cual se produce un tereftalato de polietileno parcialmente cristalizado de modo térmico. Es menor apropiada la cristalización inducida por solvente y la cristalización por estiramiento mecánico.

5 La cristalización puede tener lugar tanto durante como también después de la etapa de granulación. Para ello, se deben tratar los granulados prepoliméricos a una temperatura apropiada de cristalización. En la cristalización, se debe lograr por lo menos un grado de cristalización que permita un tratamiento en la posterior policondensación en fase sólida, sin que se produzcan allí adherencias o formaciones de grumos.

10 El rango de temperatura apropiado se visualiza cuando se registra el tiempo de vida media de cristalización ( $t_{y2}$ ) en función de la temperatura. Está limitado hacia arriba y hacia abajo por medio de la temperatura a la que el valor de vida de media de cristalización alcanza aproximadamente 10 veces el tiempo de vida media de cristalización mínimo. Como tiempos de vida media de cristalización muy cortos ( $t_{y2}$ ) sólo son difícilmente determinables, se usa como valor mínimo  $t_{y2} = 1$  minuto.

15 En el caso del tereftalato de polietileno, el rango de temperaturas está entre 100 y 220 °C, y se alcanza un grado de cristalización de por lo menos el 20%, con mayor preferencia, de por lo menos el 30%.

Si la temperatura de los granulados prepoliméricos después de la etapa de granulación está por debajo de la temperatura de cristalización apropiada, entonces se tienen que calentar los granulados prepoliméricos. Esto se puede producir, por ejemplo, a través de una pared calentada del reactor de cristalización, a través de piezas incorporadas calentadas en el reactor de cristalización, por radiación o por soplado de un gas de proceso caliente.

20 La cristalización se puede llevar a cabo a partir de un estado vítreo, es decir, después de un enfriamiento transitorio a una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización, en especial por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

25 También son apropiados procedimientos en los que la cristalización se produce por lo menos parcialmente a partir de la masa fundida, en donde se produce un aumento de la cristalinidad durante la fase de enfriamiento y/o una fase de detención a temperatura elevada.

El tiempo de cristalización apropiado resulta del tiempo para calentar el producto hasta la temperatura de cristalización más por lo menos el tiempo de vida media de cristalización a la temperatura dada, en donde con mayor preferencia, se cuentan 2–20 tiempos de vida media en el tiempo de calentamiento para cristalizar una mezcla suficiente entre el producto cristalino y amorfo.

30 A fin de evitar una adhesión de los granulados prepoliméricos que se cristalizan, se deben mantener en movimiento relativamente entre sí. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, usando un agitador, un recipiente en movimiento o bajo la acción de un gas de fluidificación.

Los reactores de cristalización particularmente apropiados son cristalizadores en lecho fluido o en lecho fluidizado, ya que no tienden a la formación de polvo.

35 Simultáneamente con el aumento del grado de cristalización, también se separan restos eventuales de un líquido proveniente del proceso de granulación.

40 Si en el proceso de cristalización se usa un gas de proceso en el circuito, entonces se debe añadir suficiente gas fresco o gas de proceso purificado para evitar una acumulación excesiva de líquido. Los gases de proceso usados para la policondensación en fase sólida también se pueden usar en la etapa de cristalización, en la que se pueden usar en las distintas etapas de proceso también distintos gases de proceso.

Policondensación en fase sólida

45 El peso molecular de los tereftalatos de polietileno, en especial de los granulados de tereftalato de polietileno se llevan por medio de una policondensación en fase sólida a un grado de polimerización superior. Según la invención, el grado de polimerización después de la policondensación en fase sólida es de más de 80, en especial de más de 100. Usualmente, el grado de polimerización después de la policondensación en fase sólida es inferior a 250, en especial inferior a 180. Los tereftalatos de polietileno con mayor grado de polimerización se usan, por ejemplo, para fibras técnicas y presentan preferentemente un contenido de comonomero bajo de, por ejemplo, <3,5 % en moles, en especial <2,5% en moles. En el caso de los tereftalatos de polietileno para la producción de cuerpos huecos como, por ejemplo botellas, el grado de polimerización después de la policondensación en fase sólida está usualmente por debajo de 150, con mayor preferencia, por debajo de 130, y el contenido de comonomero está usualmente por encima del 3% en moles, con mayor preferencia, por encima del 4% en moles.

Si hay un granulado de una masa fundida prepolimérica de bajo punto de viscosidad, entonces se eleva el grado de polimerización a por lo menos 1,67 veces, en especial por lo menos el doble del prepolímero.

5 La policondensación en fase sólida se produce según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica y comprende por lo menos las etapas del calentamiento a una temperatura apropiada de poscondensación y la reacción de poscondensación. Opcionalmente, se pueden producir otras etapas para la cristalización previa o posterior enfriamiento. En este caso, se pueden usar tanto procesos continuos como en lotes que tienen lugar, por ejemplo, tanto en aparatos como reactores en lecho fluido, lecho efervescente o lecho fijo, así como en reactores con herramientas de agitación o reactores en sí móviles, como hornos rotativos o secadores. La policondensación en fase sólida puede tener lugar tanto a presión normal, a presión elevada como al vacío.

10 En los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, en los que la etapa del calentamiento y la etapa de la reacción de poscondensación se lleva a cabo por acción de un gas de proceso, la separación entre la etapa del calentamiento y la etapa de la reacción de poscondensación se da porque la etapa del calentamiento resulta con una alta cantidad de gas ( $mg/mp = 2-15$  en especial  $2.5 - 10$ ), con lo cual esencialmente la temperatura del producto se acerca a la temperatura del gas, y porque la etapa de reacción de poscondensación resulta con una menor cantidad de gas ( $mg/mp = 0,1 - 1,4$ , en especial  $0,3 - 0,8$ ), con lo cual esencialmente la temperatura del gas se acerca a la temperatura del producto. En este caso, mp es la suma de la masa de todas las corrientes de producto añadidas al proceso y mg es la suma de la masa de todas las corrientes de gas añadidas al proceso. Como gas de proceso, se tienen en cuenta aire o gases inertes tales como, por ejemplo, nitrógeno o  $CO_2$ , así como mezclas de gases de proceso. Los gases de proceso pueden contener aditivos que actúan reactivamente sobre el producto por tratar o se depositan pasivamente sobre el producto por tratar. Con mayor preferencia, el gas de proceso se lleva a un circuito por lo menos en parte. A fin de reducir un menoscabo de la reacción de policondensación, se puede purificar el gas de proceso de los productos no deseados, en especial productos de separación de las reacciones de policondensación. Los productos de separación como agua, etilenglicol o aldehídos (por ejemplo, acetaldehído) se deben reducir en este caso a valores por debajo de 100 ppm en especial a valores por debajo de 10 ppm. La purificación se puede llevar a cabo por medio de sistemas de purificación de gases conocidos en el estado de la técnica como, por ejemplo, sistemas de combustión catalíticos, lavadores de gases, sistemas de adsorción o trampas frías.

30 En especial, la etapa de poscondensación se realiza usualmente por medio de un gas de proceso limpio o purificado. Una variante prevé la alimentación de gas de proceso limpio o purificado en el estadio inicial de la etapa de la poscondensación. Otra variante prevé realizar también la etapa del calentamiento por lo menos al comienzo por medio de un gas de proceso limpio o por lo menos parcialmente purificado.

35 Otra forma de realización de la invención prevé que la etapa de reacción de poscondensación se lleve a cabo en un reactor de eje (reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluido) por el que fluye el tereftalato de polietileno de modo continuo desde arriba hacia abajo, en donde el reactor de lecho fijo presenta una L/D de más de 4 y una entrada de gas en el tercio superior. Desde esta entrada de gas, puede fluir el gas de proceso ya sea sólo hacia arriba o tanto hacia arriba como hacia abajo. El reactor puede presentar otra entrada de gas en el extremo inferior, así como una salida de gas en el extremo inferior o entre la entrada de gas inferior y superior.

La temperatura de poscondensación según la invención está por debajo de los 220 °C.

El tiempo de poscondensación según la invención está en el rango de 6-30 horas.

40 Opcionalmente, la etapa de cristalización y la etapa del calentamiento a una temperatura de poscondensación apropiada se puede llevar a cabo simultáneamente o por lo menos en el mismo reactor, en donde el reactor usado para ello se puede separar en varias cámaras de proceso, en las que pueden reinar distintas condiciones de proceso (por ejemplo, temperatura y tiempo de residencia). En este caso, es ventajoso cuando la tasa de calentamiento, con la que se calienta el policondensado en el rango de temperatura de poscondensación, es suficientemente grande como para evitar una excesiva cristalización antes de comenzar la reacción de policondensación. En el caso de PET, la tasa de calentamiento debería ser de por lo menos 10 °C/min, con mayor preferencia, por lo menos de 50 °C/min.

50 Se presta especial atención al contenido de compuestos de carbonilo muy volátiles como, por ejemplo, acetaldehído o formaldehído en el poliéster después de la polimerización en fase sólida. Se buscan valores entre 0 y 2 ppm, en especial entre 0 y 1 ppm, en donde un tereftalato de polietileno preparado a partir de un prepolímero de baja viscosidad presenta valores particularmente bajos.

Preparación del producto

Después de finalizar la policondensación en fase sólida, los policondensados se pueden procesar en distintos productos tales como, por ejemplo, fibras, bandas, láminas o piezas moldeadas por inyección.



PET se procesa en una gran parte en cuerpos huecos tales como, por ejemplo, botellas.

#### Caracterización por DSC

Para la caracterización del producto, se usa un tereftalato de polietileno parcialmente cristalino después de la policondensación en fase sólida.

5 Se pueden determinar dos tipos distintos de puntos de fusión por medio de una medición por DSC:

1. El punto de fusión por DSC, que resulta en virtud del tratamiento del producto, se determina en el primer pasaje de una medición por DSC. El valor brinda informaciones sobre las condiciones que deben imperar en un proceso de recarga por fusión para procesar el poliéster.

10 2. El punto de fusión por DSC, que resulta en virtud de la estructura del producto (composición química, peso molecular, distribución del peso molecular), se determina en el segundo pasaje de una medición por DSC. El valor sirve, por un lado, para la caracterización del material, pero también brinda informaciones acerca de las propiedades reológicas del poliéster que influyen sobre su procesabilidad.

15 Para determinar los puntos de fusión de DSC, se produce en el primer pasaje un calentamiento de 10 °C/min hasta 290 °C. Después de un tiempo de espera de 1 minuto, se produce un enfriamiento con tasa máxima de enfriamiento. En el segundo pasaje, se produce a su vez un calentamiento de 10 °C/min hasta 290 °C.

20 El punto de fusión por DSC equivale a la temperatura a la que el pico de fusión endotérmico presenta su máximo. El tereftalato de polietileno debe presentar esencialmente un único pico de fusión, en donde en el caso de un tereftalato de polietileno con un pico doble o pico lateral (también llamado hombro u hombro oculto), que alcanza más del 5% de la altura del pico principal, se tiene en cuenta el pico a la mayor temperatura. Un hombro u hombro oculto se puede ver mediante un claro nivel adicional o un máximo adicional en la primera derivación del pico de fusión (comparar las Figuras 1–3)

La entalpía de fusión equivale a la superficie entre la línea de base y el pico de fusión, limitado por el límite izquierdo y derecho del pico, teniendo en cuenta un pico doble o pico lateral.

25 La entalpía de fusión en el primer pasaje de un tereftalato de polietileno según la invención es preferentemente inferior a 70 J/g, en especial inferior a 65 J/g.

El punto de fusión por DSC de un tereftalato de polietileno según la invención después de la policondensación en fase sólida en el primer pasaje y en el segundo pasaje está por debajo de una temperatura de fusión dependiente del contenido de comonomero (T<sub>m</sub>) de un tereftalato de polietileno estándar comparable.

30 El tereftalato de polietileno estándar comparable tiene en este caso un grado de polimerización comparable y se prepara según el procedimiento más usado actualmente en gran escala, compuesto por una polimerización en fase líquida a un grado de polimerización de 65 – 80, seguido por una granulación, en donde el policondensado se enfría con agua como medio de enfriamiento por debajo de su temperatura de transición vítrea y se producen granulados con 10 – 30 mg de masa, y una policondensación posterior en fase sólida.

35 La temperatura de fusión dependiente del contenido de comonomero (T<sub>m</sub>) de un tereftalato de polietileno estándar se describe, por ejemplo, en el documento EP 0532 988, donde se produce la indicación de los comonomeros en porcentaje en peso. Convertido a % en moles, resulta:

$$T_m = 261 \text{ °C} - 2.31 * \text{mol\% DEG} - 2.6 * \text{mol\% IPA} - 3.42 * \text{mol\% CHDM.}$$

Otras citas bibliográficas parten de una reducción del punto de fusión unitario independiente del tipo de comonomero (ver S. Sakellarides, ANTEC 96, p938ff).

40 De ello, resulta en general:  $T_m = T_0 - x * \%$  en moles de comonomero.

La relación del documento EP 0 532 988 se puede aproximar en el rango del 1 al 8% de contenido de comonomero con  $T_0 = 262 \text{ °C}$  y  $x = 3$ .

Si se excluye CHDM, la aproximación resulta por  $T_0 = 261 \text{ °C}$  y  $x = 2,5 \text{ °C}$ .

Usando estas aproximaciones, resulta para el tereftalato de polietileno según la invención:  $T_m < 260 \text{ °C} - 2,5 \cdot \%$  en moles de contenido de comonomero, cuando sobre todo se debe tener en cuenta IPA y DEG o  $T_m < 260 \text{ °C} - 3 \cdot \%$  en moles de contenido de comonomero en forma general.

- 5 El punto de fusión por DSC en el segundo pasaje de un tereftalato de polietileno según la invención después de la policondensación en fase sólida es preferentemente menor que el punto de fusión por DSC en el segundo pasaje de su prepolímero antes de la policondensación en fase sólida, en donde la diferencia es por lo menos de 2 °C, en especial por lo menos de 3 °C.

### EJEMPLOS

#### Ejemplo comparativo 1

- 10 Un tereftalato de polietileno con un grado de polimerización inicial de 77, con 2% en moles de IPA aproximadamente 2,5% en moles de contenido de comonomero DEG y un tamaño medio de granulado de 2,5 mm, se cristalizó durante 20 minutos a 175 °C y se enfrió, luego se calentó durante 60 minutos hasta 215 °C, se trató durante 8 horas a 215 °C bajo nitrógeno y se enfrió rápidamente.
- 15 Se midieron puntos de fusión por DSC de 254 °C en el primer pasaje y de 250 °C en el segundo pasaje, lo cual equivale esencialmente al punto de fusión calculado de 249,75 °C y en el primer pasaje se indica el desplazamiento típico por tratamiento de SSP (comparar la Figura 4)

#### Ejemplo 1

- 20 Un tereftalato de polietileno con un grado de polimerización inicial de 25, con 2% en moles de IPA, aproximadamente el 2,5% en moles de contenido de comonomero DEG y un tamaño de granulado medio de 0,4 mm se enfrió de una masa fundida hasta 170 °C, se cristalizó durante 2 horas a 170 °C y se enfrió, luego se calentó con 2 °C por minuto hasta 215 °C, se trató durante 15 horas a 215 °C bajo nitrógeno y se enfrió rápidamente.
- Se midieron los puntos de fusión de DSC de 244 °C en el primer pasaje y de 241 °C en el segundo pasaje, lo cual claramente queda debajo del punto de fusión calculado de 249,75 °C (comparar la Figura 5)

#### Ejemplo 2

- 25 Un tereftalato de polietileno con un grado de polimerización inicial de 25, con 2% en moles de IPA, aproximadamente el 2,5% en moles de contenido de comonomero DEG y un tamaño de granulado medio de 0,4 mm se enfrió de la masa fundida hasta 170 °C, se cristalizó durante 10 segundos a 170 °C y se enfrió, luego se calentó con 100 °C por minuto hasta 215 °C, se trató durante 15 horas a 215 °C bajo nitrógeno y se enfrió rápidamente.
- 30 Se midieron los puntos de fusión de DSC de 245 °C en el primer pasaje y de 241 °C en el segundo pasaje, lo cual claramente está por debajo del punto de fusión calculado de 249,75 °C (comparar la Figura 6)

### Figuras

- 35 las Figuras 1 a 3 muestran el curso del pico de fusión en la DSC en función del tiempo de tratamiento en una policondensación en fase sólida a 215 °C para un tereftalato de polietileno con un grado de polimerización inicial de 53, con 2% en moles de IPA, aproximadamente el 2,5% en moles de contenido de comonomero DEG. De ello, puede verse la evaluación del pico lateral por medio de la primera derivación.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

La Figura 1a muestra el primer pasaje inclusive la primera derivación de la muestra después de 4 horas de tiempo de tratamiento. Se puede reconocer un claro pico de hombro ( $T = 248,1 \text{ °C}$ ).

La Figura 1b muestra el segundo pasaje de la muestra después de 4 horas de tiempo de tratamiento.

- 40 La Figura 2a muestra el primer pasaje inclusive la primera derivación de la muestra después de 12 horas tiempo de tratamiento. En la derivación, se puede ver un nivel ( $\sim 249,2 \text{ °C}$ ) directamente después del pico principal.

La Figura 2b muestra el segundo pasaje de la muestra después de 12 horas de tiempo de tratamiento.

La Figura 3a muestra el primer pasaje inclusive la primera derivación de la muestra después de 28 horas de tiempo de tratamiento. En la derivación, no se puede ver ningún nivel después del pico principal ( $T = 251,5 \text{ °C}$ ).

La Figura 3b muestra el segundo pasaje de la muestra después de 28 horas de tiempo de tratamiento.

La Figura 4 muestra las curvas de DSC para el ejemplo comparativo 1.

La Figura 4a muestra el primer pasaje inclusive la primera derivación de la muestra. En la derivación, se puede ver un nivel (~254 °C) después del pico principal (249,0 °C).

5 La Figura 4b muestra el segundo pasaje de la muestra.

La Figura 5 muestra las curvas de DSC para el ejemplo 1.

La Figura 5a muestra el primer pasaje inclusive la primera derivación de la muestra. En la derivación, se puede ver un nivel (~244 °C) directamente después del pico principal (24 2.7 °C).

La Figura 5b muestra el segundo pasaje de la muestra.

10 La Figura 6 muestra las curvas de DSC para el ejemplo 2.

La Figura 6a muestra el primer pasaje inclusive la primera derivación de la muestra. En la derivación, no se puede ver ningún nivel, sino sólo el pico principal (244,6 °C).

La Figura 6b muestra el segundo pasaje de la muestra.

Tabla 1

Exploración por DSC	Fig. 1a	Fig. 2a	Fig. 3a
Tiempo de tratamiento	4 horas	12 horas	28 horas
Grado de polimerización	95	152	220
1er. pasaje de DSC			
Pico de fusión 1	240,9 °C	246,8 °C	251,5 °C
Altura	9,2 mm	13,9 mW	11,9 mW
Punto de fusión 2	248,1 °C	249,2 °C	
Altura	6,0 mW (65%)	13 mW (94%)	
2do. pasaje de DSC			
Pico de fusión 1	248,3 °C	248,6 °C	246,0 °C
Tempo de fusión de DSC válida			
1er. pasaje	248,1 °C	249,2 °C	251,5 °C
2do. pasaje	248,3 °C	248,6 °C	246,0 °C

## REIVINDICACIONES

1. Tereftalato de polietileno parcialmente cristalino con un grado de polimerización mayor que 80, en especial mayor que 100, preparado a partir de
- 5 a) un componente de diol, que está compuesto por el 95 % en moles al 100 % en moles de etilenglicol, y b) un componente de ácido dicarboxílico, que está compuesto por el 95 % en moles al 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero está entre el 1 y el 7%,
- 10 en donde en una primera etapa el componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico se reúnen en la fase líquida para obtener un prepolímero de baja viscosidad con un grado de polimerización de entre 10 y 50, y el prepolímero luego se granula para formar granulados con un tamaño medio de granulado de entre 0,2 y 3 mm y los granulados se someten a una policondensación en fase sólida a una temperatura de menos de 220 °C durante 6–30 h, para obtener un tereftalato de polietileno, en donde el punto de fusión por DSC del tereftalato de polietileno, medido con una tasa de calentamiento de 10 °C/min en el primer pasaje y en el segundo pasaje, está por debajo de una temperatura de fusión dependiente del contenido de comonomero ( $T_m$ ) de un tereftalato de polietileno estándar comparable, que se preparó por medio de policondensación en fase sólida a partir de un prepolímero con un grado de polimerización de entre 65 y 80, que se forma en granulados con una masa de 10 a 30 mg y se había enfriado con agua a menos de su temperatura de transición vítrea, en donde  $T_m = T_0 - 2.5 \text{ °C} * \% \text{ de contenido de comonomero}$  (en % en moles) y  $T_0$  es menor/igual a 260 °C, en donde la proporción de comonomero del componente de diol está compuesto en su mayor parte por dietilenglicol, o en donde  $T_m = T_0 - 3 \text{ °C} * \% \text{ de contenido de comonomero}$  (en % en moles) y  $T_0$  es menor/igual a 260 °C.
- 15
- 20 2. Tereftalato de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque  $T_0$  es menor/igual a 259 °C y en especial porque  $T_0$  es menor/igual a 257 °C.
- 25 3. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, preparado a partir de un componente de diol, que está compuesto por el 97 % en moles al 99 % en moles de etilenglicol, y un componente de ácido dicarboxílico, que está compuesto por el 97 % en moles al 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero está entre el 1,5 y el 5%.
4. Tereftalato de polietileno de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el punto de fusión por DSC en el primer pasaje y en el segundo pasaje está por debajo de 245 °C.
5. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el punto de fusión por DSC en el primer pasaje es mayor que el punto de fusión por DSC en el segundo pasaje.
- 30 6. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque  $T_0$  en el primer pasaje es menor/igual a 260 °C y en el segundo pasaje es menor/igual a 258 °C.
7. Tereftalato de polietileno de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque  $T_0$  en el primer pasaje es menor/igual a 259 °C y en especial porque  $T_0$  es menor/igual a 257 °C, así como en el segundo pasaje es menor/igual a 257 °C y en especial porque  $T_0$  es menor/igual a 255 °C.
- 35 8. Tereftalato de polietileno parcialmente cristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se trata de un tereftalato de polietileno parcialmente cristalizado de modo térmico.
9. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se trata de un tereftalato de polietileno esencialmente lineal.
- 40 10. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tereftalato de polietileno presenta una entalpía de fusión de DSC en el primer pasaje inferior a 70 J/g, en especial inferior a 65 J/g.
11. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tereftalato de polietileno está presente como granulado y el tamaño de granulado medio está entre 0,4 y 3 mm, con preferencia, entre 0,7 y 2 mm y en especial entre 0,8 y 1,4 mm.
- 45 12. Tereftalato de polietileno de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el granulado está compuesto por partículas macizas, que presentan una forma definida como, por ejemplo, cilíndrica, esférica, en forma de gota o similar a una esfera.

13. Tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grado de polimerización es de entre 120 y 250, en especial entre 145 y 180 y el contenido de comonomero es inferior al 3,5 % en moles.
- 5 14. Tereftalato de polietileno, apropiado para la producción de cuerpos huecos en el procedimiento de moldeo por inyección de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grado de polimerización está entre 80 y 150, en especial entre 100 y 130.
15. Procedimiento para la preparación de un tereftalato de polietileno de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, compuesto por las etapas de:
- 10 a) producción de una masa fundida prepolimérica de policondensado con un grado de polimerización de entre 10 y 50 a partir de un componente de diol, que está compuesto por el 95 % en moles al 100 % en moles de etilenglicol, y un componente de ácido dicarboxílico, que está compuesto por el 95 % en moles al 100 % en moles de ácido tereftálico, en donde el contenido total de comonomero es de entre el 1 y el 7%,
- b) formación de granulados con un tamaño de granulado medio de entre 0,2 y 3 mm y solidificación de la masa fundida prepolimérica de policondensado
- 15 c) aumento del grado de cristalización de los granulados prepoliméricos
- d) aumento del peso molecular de los granulados por medio de policondensación en fase sólida durante 6–30 h, caracterizado porque en la etapa d) no se supera una temperatura de tratamiento de 220 °C.
- 20 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque la etapa d) comprende una subetapa del calentamiento bajo la acción de un gas de proceso y una subetapa de reacción de poscondensación bajo la acción de un gas de proceso y la subetapa del calentamiento se produce por lo menos al comienzo usando un gas de proceso limpio o por lo menos parcialmente purificado.
- 25 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 16, caracterizado porque la etapa d) comprende una subetapa del calentamiento bajo la acción de un gas de proceso y una subetapa de reacción de poscondensación bajo la acción de un gas de proceso y la subetapa de reacción de poscondensación se realiza por lo menos al comienzo usando un gas de proceso limpio o por lo menos parcialmente purificado.
18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque la subetapa de reacción de poscondensación se lleva a cabo en un reactor de eje, que presenta por lo menos una entrada de gas en el tercio superior del reactor.
- 30 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado porque se produce en forma continua y la subetapa de reacción de poscondensación se produce bajo la acción de un gas de proceso, en donde la cantidad de gas a la cantidad de producto (mg/mp) es de entre 0,1 y 1,4, en especial de entre 0,3 y 0,8.
- 35 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 19, caracterizado porque el punto de fusión por DSC en el segundo pasaje, medido en un granulado según la etapa de procedimiento b), está por lo menos 2 °C por debajo del punto de fusión por DSC en el segundo pasaje, medido en un granulado según la etapa de procedimiento d).
21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado porque la masa fundida prepolimérica de policondensado es una masa fundida prepolimérica de policondensado de baja viscosidad con un grado de polimerización de entre 15 y 35.



























