

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 725**

51 Int. Cl.:

C08G 63/02 (2006.01)

C08G 63/88 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2005 PCT/US2005/030531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2006 WO06028746**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2005 E 05792582 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 1784440**

54 Título: **Retirada de acetaldehído residual de partículas poliméricas de poliéster**

30 Prioridad:

02.09.2004 US 606660 P
21.12.2004 US 18358

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ARMENTROUT, RODNEY SCOTT;
COLHOUN, FREDERICK LESLIE;
EKART, MICHAEL PAUL y
DEBRUIN, BRUCE ROGER

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 661 725 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

Retirada de acetaldehído residual de partículas poliméricas de poliéster

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de E.E.UU. n.º 60/606.660, presentada el 2 de septiembre de 2004.

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a la retirada de acetaldehído residual de partículas de poliéster.

2. Antecedentes de la invención

Un proceso convencional para la preparación de una resina basada en poli(tereftalato de etileno) (PET) se caracteriza como un proceso en dos pasos: un proceso en fase de fusión que incluye reacciones de esterificación y policondensación, y un proceso de polimerización en estado sólido para aumentar el peso molecular del polímero en estado sólido en lugar de en la fusión. En un proceso de polimerización en estado sólido, se expone PET a temperaturas de 200 -230 °C y un flujo constante contracorriente de nitrógeno a través de la resina durante un período significativo de tiempo. En tal proceso convencional, el peso molecular de la resina aumenta en la fase fundida hasta una V.lt. de aproximadamente 0,55 a 0,65, seguido de granulación, después de la cual se cristalizan los aglomerados y se polimerizan entonces en estado sólido con una etapa de reasociación opcional después de la cristalización.

En la fase fundida, se forma acetaldehído residual mediante reacciones de degradación que aparecen a las altas temperaturas experimentadas durante los últimos pasos de policondensación. En un proceso convencional, el intento de aumentar adicionalmente el peso molecular a estos niveles de V.lt. causa un notable aumento de la formación de acetaldehído. Sin embargo, se requieren temperaturas elevadas en la fase de fusión para facilitar las reacciones de elevación del peso molecular por policondensación. Por consiguiente, el polímero se elabora solo a una baja V.lt. de aproximadamente 0,55 a 0,60 dl/g en la fase de fusión, seguido eventualmente del aumento adicional del peso molecular del polímero en estado sólido.

Durante la polimerización en estado sólido, se exponen las partículas a un flujo contracorriente de gas nitrógeno para llevarse etilenglicol, agua y/u otros condensados generados durante la policondensación. El uso de nitrógeno minimiza también la degradación oxidativa de la resina de PET a temperaturas de estado sólido. El nitrógeno ayuda también a proteger contra la oxidación por metal antimonio en resinas que contienen antimonio reducido como agente de recalentamiento. Aunque la polimerización en estado sólido proporciona un producto con productos de degradación limitados, el proceso añade una cantidad considerable de costes (de conversión y capital) al proceso de fabricación de PET.

La solicitud de patente francesa FR 2.828.199 A1 divulga un poliéster que comprende al menos un 92,5 % de unidades derivadas de ácido tereftálico y etilenglicol que tienen una viscosidad intrínseca de 0,45 a 0,70 dl/g y un contenido de acetaldehído menor de 3 ppm. El proceso para la producción del mismo comprende producir un poliéster con una viscosidad intrínseca menor de 0,8 dl/g por polimerización de fusión, formar gránulos del poliéster, cristalizar los gránulos y termotratar los gránulos a 130 a 200 °C para reducir el contenido de acetaldehído a menos de 3 ppm y para dar una viscosidad intrínseca menor de 0,7 dl/g.

La solicitud de patente alemana DE 4.223.197 A1 divulga un proceso para la retirada simultánea de un aldehído, la poscondensación en fase sólida y el secado de los poliésteres lineales y los copoliésteres simultáneos mediante un tratamiento posterior de los aglomerados de poliéster con una superficie de difusión de 1,95 a 2,90 m²/kg, un peso de aglomerado individual de 5 a 15 mg y una densidad aparente de 750 a 900 kg/m³ a 140 a 210 °C, con un flujo de mezcla gaseosa seca consistente en 60 a 90 % en vol. de N₂, 5 a 21 % de O₂ y 0,1 a 25 % de CO₂ a una relación cuantitativa de 0,5 a 2,5 kg/h de mezcla gaseosa por kg/h de poliéster.

La solicitud de patente de E.E.UU. US 4.230.819 A divulga una retirada de acetaldehído de gránulos de poli(tereftalato de etileno) cristalinos pasando un gas inerte seco a través de un lecho de resina a una temperatura de 170 a 250 °C durante un tiempo suficiente para retirar los aldehídos.

La solicitud de patente de E.E.UU. US 2005/196566 A1 divulga partículas poliméricas de poliéster que tienen una viscosidad intrínseca, en superficie y en el centro, donde la viscosidad intrínseca en la superficie de las partículas es

menos de 0,25 dl/g mayor que la viscosidad intrínseca en el centro de las partículas. Las partículas poliméricas de poliéster son cristalinas para evitar que las partículas se adhieran entre sí mientras se secan, y contienen menos de 10 ppm de acetaldehído.

5 La solicitud de patente de E.E.UU. US 2004/236065 A1 divulga resinas de poli(tereftalato de etileno) usadas para elaborar envases huecos. El poliéster comprende al menos un 92,5 % en número de unidades recurrentes derivadas de ácido tereftálico de dioles alifáticos que tienen una viscosidad intrínseca que oscila entre 0,45 dl/g y 0,70 dl/g, y un contenido de acetaldehído de menos de 3 ppm.

10 La solicitud de patente de E.E.UU. US 4.974.336 A divulga un procedimiento para uso en el secado de material particulado empleando un secador que comprende una sección superior cilíndrica, una sección inferior frustocónica, un eje rotatorio que se extiende sustancialmente por toda la longitud del interior del secador, una pluralidad de series espaciadas axialmente de brazos agitadores espaciados circunferencialmente que se extienden radialmente adjuntos al eje, y al menos dos separadores frustocónicos perforados montados dentro del secador en relación fija, inversa y espaciada entre sí, y medios para introducir un gas calentado en el secador para poner en contacto con y secar el material particulado, cooperando los brazos agitadores y los separadores para retardar la aglomeración del material particulado.

20 Sería deseable eliminar la etapa de polimerización en estado sólido mediante la fabricación de una resina polimérica de poliéster en fase de fusión que tenga una alta V.it., mientras que se minimiza el nivel de acetaldehído residual, y mientras que se proporciona también una partícula cristalizada para reducir la aglomeración de las partículas en los secadores que alimentan los extrusores para la formación de artículos tales como preformas y lámina.

3. Resumen de la invención

25 La materia en cuestión de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-27 como se adjuntan. Las realizaciones descritas en la presente memoria que no están cubiertas por la reivindicaciones sirven simplemente para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

30 En una realización, se proporciona un proceso que comprende introducir partículas poliméricas de poliéster que contienen acetaldehído residual en un recipiente a una temperatura dentro del intervalo de 130 a 195 °C, formando un lecho de partículas dentro del recipiente, hacer fluir un gas a través de al menos una parte del lecho de partículas y extraer del recipiente partículas acabadas que tienen una cantidad reducida de acetaldehído residual. Se introduce el gas en dicho recipiente a una temperatura de 70 °C o menos y 10 °C o más, donde las partículas calientes introducidas en el recipiente en un intervalo de temperatura de 130 a 195 °C proporcionan la energía térmica transferida al gas para proporcionar una temperatura de gas dentro del recipiente suficiente para efectuar la desorción de acetaldehído. En este proceso, no es necesario introducir un flujo de gas caliente a los altos caudales requeridos de otro modo para calentar las partículas frías a una temperatura suficiente para desorber acetaldehído. En lugar de ello, este proceso proporciona el beneficio de que, si se desea, el gas introducido en el recipiente a bajos caudales y bajas temperaturas puede ser no obstante efectivo para desorber acetaldehído en un tiempo razonable debido a que las partículas calientes calientan rápidamente el bajo flujo de gas a la temperatura de partícula.

45 En una variedad de otras realizaciones, el polímero de poliéster que forma las partículas se polimeriza en fase fundida a una V.it. de al menos 0,72 dl/g, o las partículas se cristalizan parcialmente antes de exponer al flujo de gas, o las partículas poliméricas de poliéster acabadas por el procedimiento anterior se secan en un secador y se alimentan a una zona de procesamiento de fusión sin polimerizar en estado sólido las partículas, o las partículas poliméricas de poliéster acabadas tienen un nivel residual de acetaldehído de menos de 5 ppm, o el proceso comprende una combinación de dos o más cualesquiera de estos rasgos.

50 En aún otra realización, el proceso comprende cristalizar partículas poliméricas de poliéster para producir una corriente caliente de partículas poliméricas de poliéster cristalizadas que tienen un grado medio de cristalinidad de al menos un 25 % y que tienen una temperatura de partícula superior a 90 °C, alimentar continuamente la corriente caliente de partículas a una temperatura de al menos 130 °C a un recipiente antes de que la temperatura de la corriente caliente caiga por debajo de 50 °C, alimentar un flujo de gas al recipiente y a través de la corriente de partículas en una cantidad suficiente para formar una corriente de partículas poliméricas de poliéster acabadas que tienen un nivel reducido de acetaldehído residual respecto al nivel de acetaldehído residual previo a la entrada al recipiente. En esta realización, la energía térmica conferida a las partículas durante la cristalización es encauzada como energía térmica transferida al gas en el recipiente de desorción necesaria para reducir el nivel de acetaldehído residual sobre o en las partículas.

En aún otra realización, el proceso comprende alimentar continuamente una corriente de partículas poliméricas de

poliéster que tienen un nivel de acetaldehído residual a un recipiente, permitir que las partículas formen un lecho y fluyan por gravedad a la parte inferior del recipiente, extraer continuamente partículas acabadas del recipiente que tienen un nivel de acetaldehído residual que es menor que el nivel de acetaldehído residual de la corriente de partículas alimentada al recipiente, y en ningún caso mayor de 10 ppm, introducir continuamente un flujo de gas en el recipiente y pasar el flujo de gas a través de las partículas dentro del recipiente, donde las partículas introducidas dentro del recipiente tienen una V.lt. de al menos 0,72 dl/g obtenida sin polimerización en estado sólido. En esta realización, se elaboran partículas que tienen alta V.lt. y bajos niveles de acetaldehído residual sin la necesidad de polimerización en estado sólido, evitando así la costosa etapa de polimerización en estado sólido.

En todas estas realizaciones, puede evitarse también si se desea el uso de costosos secuestrantes de acetaldehído.

Estos y otros rasgos de la invención se describen con más detalle a continuación.

4. Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un recipiente de desorción de acetaldehído.

La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso para cristalizar y desorber acetaldehído de partículas poliméricas de poliéster.

La Figura 3 ilustra un modelo de laboratorio de una columna de cromatografía modificada usada para realizar experimentos.

5. Descripción detallada de la invención

La presente invención puede entenderse más fácilmente por referencia a la descripción detallada siguiente de la invención. Debe entenderse que esta invención no está limitada a los procesos y condiciones específicos descritos, ya que los procesos y/o condiciones de proceso específicos para procesar artículos de plástico como tal pueden, por supuesto, variar.

También se debe señalar que, como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen las referencias plurales. Las referencias a una composición que contiene "un" ingrediente o "un" polímero pretenden incluir otros ingredientes u otros polímeros, respectivamente, además del nombrado.

Los intervalos pueden expresarse en la presente memoria como "dentro de" o "entre" o desde un valor hasta otro. En cada caso, los puntos finales se incluyen en el intervalo. Los intervalos se expresan como siendo mayores de o menores de un valor que excluya el punto o puntos finales.

Por "comprende" o "contiene" o "tiene" se entiende que al menos el compuesto, elemento, partícula, o etapa del procedimiento, etc. nombrado debe estar presente en la composición o artículo o procedimiento, pero no excluye la presencia de otros compuestos, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc., incluso si tales otros compuestos, materiales, partículas, etapas de procedimiento, etc. tienen la misma función que el nombrado.

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

También debe entenderse que la mención de una o más etapas de procedimiento no descarta la presencia de etapas de procedimiento adicionales o de etapas de procedimiento intermedias entre esas etapas explícitamente identificadas.

En la primera realización de la invención, se introducen partículas poliméricas de poliéster que contienen acetaldehído residual en un recipiente a una temperatura dentro del intervalo de 130 a 195 °C para formar un lecho de partículas dentro del recipiente, se permite pasar un flujo de gas a través de al menos una parte del lecho de partículas y se extraen del recipiente partículas acabadas que tienen una cantidad reducida de acetaldehído residual. Se introduce el gas en dicho recipiente a una temperatura de 70 °C o menos y 10 °C o más, donde las partículas calientes introducidas en el recipiente en un intervalo de 130 a 195 °C proporcionan la energía térmica transferida al gas para proporcionar una temperatura de gas dentro del recipiente suficiente para efectuar la desorción de acetaldehído.

En esta primera realización, se alimenta una corriente de partículas poliméricas de poliéster al recipiente a temperatura elevada. La temperatura elevada es de al menos 130 °C, o al menos 140 °C, o al menos 150 °C, o al menos 160 °C, y preferiblemente menor de 195 °C o de 190 °C o menos. Al alimentar una corriente de partículas calientes al recipiente de desorción, se evitan si se desea los costes asociados al calentamiento de un flujo de gas o

a proporcionar un alto caudal de gas. Las partículas calientes proporcionan la energía térmica transferida al gas para proporcionar una temperatura de gas dentro del recipiente suficiente para efectuar la desorción de acetaldehído.

Las partículas poliméricas de poliéster introducidas en el recipiente contienen un nivel de acetaldehído residual. La invención reduce la cantidad de acetaldehído presente en las partículas poliméricas de poliéster alimentadas al recipiente de desorción de acetaldehído. En una realización, el nivel de acetaldehído residual presente en las partículas alimentadas al recipiente es mayor de 10 ppm, o mayor de 20 ppm, o de 30 ppm o más, o de 40 ppm o más, e incluso de 50 ppm o más.

Las partículas acabadas son partículas tratadas con un flujo de gas y que tienen un nivel de acetaldehído residual que es menor que el nivel de acetaldehído residual presente sobre o en las partículas alimentadas al recipiente. Preferiblemente, el nivel de acetaldehído residual presente en las partículas acabadas es de 10 ppm o menos, o de 7 ppm o menos, o de 5 ppm o menos, o de 3 ppm o menos, o de 2 ppm o menos, o de 1,5 ppm o menos. En otra realización, la reducción de acetaldehído es de al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm, o al menos 20 ppm, o al menos 30 ppm. Cuando se hace una comparación relativa, puede medirse la cantidad de acetaldehído residual según técnicas estándares en la industria, a condición de que se use el mismo procedimiento de prueba. De otro modo, el procedimiento de prueba usado para determinar el contenido de acetaldehído residual es el de la norma ASTM F2013-00 "Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector".

Se exponen las partículas poliméricas de poliéster a un flujo de gas a través de las partículas en el lecho de partículas dentro del recipiente. La temperatura del gas según se introduce en el recipiente que contiene el lecho de partículas está de seablemente dentro del intervalo de 0 a 200 °C. A los bajos caudales de gas preferidos descritos a continuación, la temperatura de gas se equilibra rápidamente a la temperatura de las partículas en el lecho dentro del recipiente. Por ejemplo, el gas introducido a una temperatura mayor que la temperatura de las partículas se equilibrará rápidamente a la temperatura de partículas menor a bajos caudales de gas respecto al caudal de las partículas introducidas en el recipiente. Igualmente, el gas introducido en el recipiente a una temperatura menor que la temperatura de las partículas se equilibrará rápidamente a la temperatura de partículas mayor a bajos caudales de gas respecto al caudal de las partículas introducidas en el recipiente. Aunque es posible introducir gas a la temperatura en el recipiente, es innecesario y representa un gasto de energía calentar el gas.

Por lo tanto, el gas se introduce en el recipiente en el extremo inferior del espectro de temperaturas. En una realización más preferida, el gas se introduce en el recipiente a una temperatura de 60 °C o menos, o 50 °C o menos, o 40 °C o menos, y preferiblemente a 15 °C o más o 20 °C o más, y lo más preferiblemente se introduce a aproximadamente la temperatura del aire ambiental.

Las señales de las reacciones de oxidación y/o policondensación incluyen un aumento de la V.It. de las partículas, o un cambio en el color L^* , a^* y/o b^* , o una combinación de dos o más de estas señales. Para evitar la policondensación u oxidación del polímero de poliéster en cualquier extensión significativa, la temperatura del gas que sale del recipiente de desorción es preferiblemente de 195 °C o menos.

El gas puede introducirse en el recipiente por cualquier medio convencional, tal como un soplador, ventiladores, bombas y similares. El gas puede fluir equicorriente o contracorriente hacia o a través del flujo de partículas a través del recipiente. El flujo de gas preferido a través del lecho de partículas es contracorriente al flujo de partículas a través del lecho. El gas puede introducirse en cualquier punto deseado del recipiente que sea efectivo para reducir el nivel de acetaldehído sobre las partículas alimentadas al recipiente. Preferiblemente, el punto de introducción del gas está en la mitad inferior de la altura del lecho, y más preferiblemente en el 1/4 inferior de la altura del lecho. El gas fluye a través de al menos una parte del lecho de partículas, preferiblemente a través de al menos el 50 % del volumen del lecho, más preferiblemente a través de al menos el 75 % del volumen del lecho de partículas.

Cualquier gas es adecuado para su uso en la invención, tal como aire, dióxido de carbono y nitrógeno. Algunos gases se prefieren más que otros debido a su fácil disponibilidad y bajo coste. Por ejemplo, el uso de aire en vez de nitrógeno conduciría a significativas mejoras en el coste operativo. Se creía que era necesario el uso del gas nitrógeno en las operaciones que pasan un flujo caliente de gas a través de un lecho de partículas, tal como un cristallizador, porque el nitrógeno es inerte a las reacciones oxidativas que de otra forma aparecerían entre muchos polímeros de poliéster y el oxígeno ambiental, dando como resultado la decoloración del aglomerado. Sin embargo, al mantener la temperatura del proceso baja de tal forma que el gas que sale del recipiente no supere los 195 °C, se minimiza la decoloración de la partícula. En una realización, el gas contiene un volumen menor del 90 % de nitrógeno, o un volumen menor del 85 % de nitrógeno, o un volumen menor del 80 % de nitrógeno. En otra realización, el gas contiene oxígeno en una cantidad de un 17,5 % en volumen o más. Se prefiere el uso de aire de composición ambiental (la composición del aire en el lugar de la planta sobre el que está localizado el recipiente) o aire que no se separa o purifica. Deseablemente, el aire ambiental se alimenta a través de la entrada de gas.

Aunque, si se desea, el aire puede secarse, no es necesario secar el aire puesto que el objeto de la invención es desorber el acetaldehído de las partículas.

Es adecuado cualquier recipiente para contener partículas y permitir una alimentación de gas y partículas dentro y fuera del recipiente. Por ejemplo, se proporciona un recipiente que tiene al menos una entrada para el gas, una entrada para las partículas de polímero de poliéster, una salida para el gas, y una salida para las partículas acabadas. El recipiente está preferiblemente aislado para retener el calor. La entrada de gas y la salida de partículas acabadas están localizadas deseablemente por debajo de la salida de gas y la entrada de partículas, preferiblemente estando la última hacia la parte superior del recipiente y estando la primera hacia la parte inferior del recipiente. El gas se introduce deseablemente en el lecho dentro del recipiente a aproximadamente 1/2 o 1/4 de la altura del lecho dentro del recipiente. Las partículas se introducen preferiblemente en la parte superior del recipiente, y se mueven por la gravedad hacia la parte inferior del recipiente, mientras que el gas preferiblemente fluye contracorriente a la dirección del flujo de partículas. Las partículas se acumulan dentro del recipiente para formar un lecho de partículas, y las partículas descienden lentamente a lo largo del recipiente por la gravedad hasta la salida de partículas acabadas en la parte inferior del recipiente. La altura del lecho no está limitada, pero preferiblemente está a una altura sustancialmente constante en un proceso continuo y está al menos al 75 % de la altura de la zona de desorción que contiene las partículas dentro de recipiente. El recipiente preferiblemente tiene una relación de aspecto L/D de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6. Aunque el proceso puede realizarse en un modo por lotes o semicontinuo en el cual, como las partículas no fluirían y la corriente de gas puede pasar a través del lecho de partículas en cualquier dirección, el proceso es preferiblemente continuo en el cual una corriente de partículas fluye continuamente desde la entrada de partículas hasta la salida de partículas acabadas a medida que se alimentan las partículas al recipiente.

Es un caudal de gas adecuado introducido en el recipiente y que pasa a través de al menos una parte del lecho de partículas aquel que es suficiente para reducir la cantidad de acetaldehído residual sobre las partículas introducidas en el recipiente. Sin embargo, para obtener una de las ventajas de la invención, es decir, rebajar los requisitos de energía en el gas y reducir los costes de capital en el gas, el caudal de gas en la entrada de gas es bajo. Por ejemplo, por cada (1) libra de partículas cargada en el recipiente por hora, los caudales de gas adecuados introducidos en el recipiente son de al menos 0,0001 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM), o al menos 0,001 SCFM, o al menos 0,005 SCFM. Los caudales altos son también adecuados pero no necesarios, y el caudal de gas debería mantenerse lo suficientemente bajo para evitar un consumo de energía innecesario por las bombas de gas, ventiladores o sopladores. Además, no se desea enfriar indebidamente las partículas o secar partículas, objetos ambos que requieren típicamente el uso de altos caudales para conseguirse. El caudal de gas en el proceso de la invención preferiblemente no es más alto de 0,15 SCFM, o no más alto de 0,10 SCFM, o no más alto de 0,05 SCFM, o incluso no más alto de 0,01 SCFM por cada (1) libra de partículas cargadas por hora. El caudal óptimo se fija deseablemente para proporcionar el nivel necesario de retirada de acetaldehído sin un consumo de energía innecesario. Además, al proporcionar bajos caudales de gas al recipiente, el gas se calienta rápidamente dentro del recipiente por las partículas calientes, proporcionando así un gas caliente a lo largo de una parte sustancial del lecho de partículas dentro del recipiente efectivo para desorber el acetaldehído residual de las partículas.

Puesto que la presión del gas de entrada puede ser sustancialmente atmosférica o a muy baja presión, los dispositivos adecuados para mover el gas a través del recipiente son ventajosamente ventiladores o sopladores, aunque puede usarse cualquier dispositivo adecuado para proporcionar una fuerza motriz a un gas.

Si se desea, el tiempo de residencia de las partículas puede acortarse aumentando la temperatura a la que aparece la desorción. Esta temperatura está controlada en gran medida por la temperatura de las partículas introducidas en el recipiente. La transferencia de calor de las partículas calienta rápidamente el gas después de entrar en el recipiente. En el punto en que el gas entra en el recipiente, las partículas experimentan un cambio de temperatura dependiente del caudal y de la temperatura del gas.

Es una ventaja adicional de este proceso la capacidad de integrar la energía térmica entre diferentes etapas para producir partículas poliméricas de poliéster, en que la corriente de gas caliente que sale del recipiente puede usarse ahora para proporcionar transferencia de calor a otras partes adecuadas de una planta de polímero de poliéster o como fuente de combustión, tal como una fuente de gas caliente a un horno para rebajar los requisitos de energía del horno.

El proceso global para elaborar resina polimérica de poliéster, sin embargo, se vuelve mucho más económico si las partículas introducidas en la zona de desorción de acetaldehído no tienen que calentarse a la temperatura después de cristalización. Permitir a las partículas cristalizadas enfriar después de la cristalización, seguido de calentar las partículas de vuelta a la temperatura de introducción deseada para la desorción de acetaldehído, gasta energía. Por consiguiente, se proporciona un proceso integrado donde las partículas poliméricas de poliéster se cristalizan en una zona de cristalización, se descargan como una corriente de partículas de la zona de cristalización a temperaturas de

partícula superiores a 90 °C, o superiores a 100 °C, o superiores a 120 °C, o superiores a 130 °C, o incluso superiores a 140 °C, y antes de permitir caer la corriente de partículas a una temperatura menor de 50 °C, o menor de 70 °C, o menor de 90 °C, o menor de 130 °C, se alimenta la corriente de partículas calientes a una zona de desorción de acetaldéhidó en que se introduce un flujo de gas a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 0 a 250 °C, y se pasa el gas a través de la corriente de partículas poliméricas de poliéster en una cantidad suficiente para formar una corriente de partículas poliméricas de poliéster acabadas que tienen un nivel reducido de acetaldéhidó residual.

El grado de cristalinidad de las partículas poliméricas de poliéster no está particularmente limitado. Se prefiere emplear polímeros de poliéster cristalizables. El proceso de la invención es capaz de producir partículas poliméricas de poliéster de alta V.lt. que tienen bajos niveles de acetaldéhidó residual listas para enviar o alimentar a un secador que alimenta una máquina de moldeo por inyección o extrusor para elaborar un artículo tal como una lámina o preformas. Para reducir la tendencia de las partículas a adherirse entre sí en el secador, se prefiere alimentar el secador con partículas parcialmente cristalizadas. Por lo tanto, en una realización, las partículas poliméricas de poliéster alimentadas a la zona de desorción de acetaldéhidó están parcialmente cristalizadas, preferiblemente a un grado de cristalinidad de al menos un 25 %, o al menos un 30 %, o al menos un 35 % y hasta aproximadamente un 60 %. Las partículas pueden cristalizarse a un mayor grado de cristalinidad, pero pueden obtenerse resultados satisfactorios en la disminución del nivel de aglomeración de partículas dentro de estos intervalos.

La presión dentro del recipiente no está particularmente limitada. El recipiente puede mantenerse cerca de las condiciones ambientales, con una ligera cantidad de presión para empujar el gas al recipiente. Dentro del recipiente, existirá un pequeño gradiente de presión si se introducen partículas calientes desde la entrada de aire a la salida de aire. Existe también un gradiente de presión debido a la caída de presión por la fricción del gas sobre los aglomerados. La presión dentro del recipiente medida a la entrada de gas cercana a la unión de entrada de gas/recipiente oscila de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 psig, preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 psig, o de aproximadamente 0 a 5 psig.

El tiempo de residencia de las partículas en contacto con el flujo de gas dentro del recipiente no está tampoco particularmente limitado. Los tiempos de residencia adecuados oscilan de 2 horas, o de 10 horas, o de 18 horas, y hasta aproximadamente 48 horas, o 36 horas o 30 horas.

El proceso de la invención proporciona la flexibilidad de ajustar una serie de variables para mantener una V.lt. de partícula constante y mitigar la decoloración de las partículas. Las variables de proceso incluyen la temperatura de introducción de partículas, el tiempo de residencia de partículas, el caudal de gas y la temperatura de introducción del gas. Las condiciones de proceso óptimas para minimizar las reacciones de oxidación y decoloración, mantener la V.lt. de las partículas y retirar el acetaldéhidó mientras se mantienen bajos los costes de producción son introducir el gas a temperatura ambiente y alimentar las partículas dentro de un intervalo de 150 a 170 °C a un recipiente cilíndrico vertical a un caudal de gas que oscila de 0,002 SCFM a 0,09 SCFM por 1 lb de PET. El tamaño del recipiente es tal que el tiempo de residencia de los aglomerados promedia aproximadamente 10 a 24 horas.

El proceso de la invención proporciona un medio de coste bajo ventajoso para reducir el acetaldéhidó residual de un polímero de poliéster que tiene un alto peso molecular y alta V.lt., tal como al menos 0,70 dl/g. El bajo nivel de acetaldéhidó puede obtenerse también sin necesidad de añadir un compuesto secuestrante de acetaldéhidó a la fase de fusión para la producción del polímero de poliéster de alta V.lt.

1. Una resina polimérica de poliéster obtenible mediante el proceso de la invención puede tener una V.lt. de al menos 0,70 dl/g y 5 ppm o menos de acetaldéhidó sin polimerizar en estado sólido el polímero.
2. Una resina polimérica de poliéster obtenible mediante el proceso de la invención puede elaborarse en una fase de fusión a una V.lt. de al menos 0,70 dl/g sin añadir un secuestrante de acetaldéhidó al polímero durante la producción en fase de fusión, teniendo el polímero de poliéster un contenido de acetaldéhidó de 5 ppm o menos, y preferiblemente un contenido de acetaldéhidó de 5 ppm o menos sin polimerizar en estado sólido el polímero.

Se divulgan también en la presente memoria partículas poliméricas obtenibles convirtiendo en partículas un polímero de poliéster elaborado en un proceso en fase de fusión a una V.lt. de al menos 0,70 dl/g sin añadir un secuestrante de acetaldéhidó al polímero durante el proceso en fase de fusión, cristalizando las partículas para formar una corriente de partículas cristalizadas y, después de ello, poniendo en contacto las partículas con un flujo de gas efectivo para formar una corriente de partículas acabadas que tienen un contenido de acetaldéhidó residual de 10 ppm o menos sin polimerizar en estado sólido las partículas. Esas partículas tienen preferiblemente un contenido de acetaldéhidó residual de 5 ppm o menos.

En la tecnología de producción de poliéster convencional, se polimeriza el polímero de poliéster en la fusión a una V.lt. relativamente baja de 0,5 a aproximadamente 0,65 dl/g, parcialmente debido a que un aumento adicional de V.lt. da como resultado la acumulación de niveles inaceptablemente altos de acetaldéhidó. Como resultado, el peso

molecular del polímero progresa adicionalmente en estado sólido en lugar de una fusión para evitar un aumento adicional, y realmente para disminuir, los niveles de acetaldehído residual. Con el proceso de la invención, sin embargo, el proceso de polimerización en estado sólido puede evitarse mientras que se obtiene una partícula con bajo acetaldehído residual. Por tanto, se proporciona también otra realización donde se alimenta continuamente a un recipiente una corriente de partículas poliméricas de poliéster que tienen un nivel de acetaldehído residual, se permiten formar un lecho y fluir por gravedad a la parte inferior del recipiente, se extraen continuamente del recipiente como partículas acabadas que tienen un nivel de acetaldehído residual que es menor que el nivel de acetaldehído residual de la corriente de partículas alimentadas al recipiente, y en ningún caso mayor de 10 ppm, se introduce continuamente un flujo de gas en el recipiente y se pasa el flujo de gas a través de las partículas dentro del recipiente, donde las partículas introducidas en el recipiente tienen una V.lt. de al menos 0,72 dl/g obtenida sin polimerización en estado sólido.

Las partículas acabadas se empaquetan directa o indirectamente en envases de transporte, que se envían entonces a clientes o distribuidores. Es preferible someter las partículas cristalizadas a cualquier realización de proceso descrita en la presente memoria sin una polimerización en estado sólido de las partículas en cualquier momento previo al empaquetado de las partículas en los envases de transporte. Con la excepción de la polimerización en estado sólido, las partículas pueden someterse a numerosas etapas de procesamiento adicionales entre cualquiera de las etapas expresadas.

Los envases de transporte son envases usados para transporte por tierra, mar o aire. Los ejemplos incluyen vagones, semicontenedores, cajas Gaylord y cascos de buques.

Una de las ventajas de la invención es que el proceso de desorción se realiza a una temperatura suficientemente baja donde el polímero no policondensa ni aumenta el peso molecular. Por tanto, en una realización de la invención, se establecen condiciones de proceso tales que el diferencial de V.lt. medido como la V.lt. del polímero de poliéster acabado y la V.lt. del polímero de poliéster alimentado a la zona de desorción de acetaldehído es menor de +0,025 dl/g, o +0,020 dl/g o menos, o +0,015 dl/g o menos, o +0,010 dl/g o menos, y preferiblemente -0,02 dl/g o más, o -0,01 dl/g o más, y lo más preferiblemente cercano a 0, dentro del error experimental.

Los valores de V.lt. descritos a lo largo de esta descripción se exponen en unidades dl/g tal como se calculan a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en fenol/tetracloroetano al 60/40 peso/peso. La viscosidad inherente se calcula a partir de la viscosidad medida de la solución. Las siguientes ecuaciones describen tales medidas de viscosidad de la solución y los cálculos posteriores para V.lh. y de V.lh. a V.lt.:

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

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

ln = Logaritmo natural

t_s = Tiempo de flujo de la muestra a través de un tubo capilar

t_o = Tiempo de flujo de blanco de disolvente a través de un tubo capilar

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

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

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

donde η_{int} = Viscosidad intrínseca

η_r = Viscosidad relativa = t_s/t_o

η_{sp} = Viscosidad específica = $\eta_r - 1$

La calibración de los instrumentos implica duplicar el ensayo de un material de referencia estándar y aplicar entonces las ecuaciones matemáticas apropiadas para producir los valores de V.l. "aceptados".

Factor de calibración= VI aceptada del material de referencia/media de determinaciones duplicadas

Vlh corregida= Vlh calculada x factor de calibración

La viscosidad intrínseca (V_{lt} o η_{int}) puede estimarse usando la ecuación de Billmeyer siguiente:

$$\eta_{\text{int}} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{Vlh corregida}} - 1] + (0.75 \times \text{Vlh corregida})$$

Se proporciona también una realización donde se establecen condiciones de proceso tales que el diferencial de valor de color L^* medido como

(L^* de polímero de poliéster acabado- L^* de la alimentación de partícula)

es de 5 o menos, o 3 o menos, o 2 o menos, y deseablemente mayor de -3, o mayor de -2, o mayor de -1. Los diferenciales de valor de L^* preferidos son cercanos a 0. Aunque son aceptables, e incluso deseables, cambios positivos donde L^* realmente aumente en el polímero acabado, debería tenerse en cuenta la consideración de la razón por la que L^* aumenta. En algunos casos, L^* puede aumentar debido a la oxidación de un metal, lo que puede ser una consideración significativa dependiendo de la función del metal. Si el metal está presente como un aditivo de recalentamiento, su función como aditivo de recalentamiento disminuirá si se oxida, aunque el brillo de color L^* aumente. En este caso, puede aumentarse proporcionalmente la cantidad de metal presente para permitir la presencia de suficiente metal elemental para actuar como aditivo de recalentamiento, pero en muchos casos la cantidad de metal que permanece después de su oxidación para funcionar como agente de recalentamiento es un equilibrio frente al brillo adicional obtenido como se indica por el aumento de L^* . La aplicación de uso final particular y el coste controlarán el grado de aumento de L^* y la reducción de recalentamiento que pueden tolerarse. Sin embargo, si la función del metal ya está cumplida o no se afecta por una reacción de oxidación, entonces puede desearse realmente un aumento de L^* en cualquier grado.

Es otra ventaja de la invención que el proceso de desorción se realiza en condiciones para prevenir que el polímero exhiba un cambio significativo de color en la dirección hacia más amarilleamiento. Por consiguiente, se proporciona otra realización en que se establecen condiciones de proceso tales que el valor de color b^* del polímero de poliéster acabado es menor que el valor de color b^* del polímero de poliéster alimentado a la zona de desorción de acetaldehído, o no cambia, o es mayor en no más de 1,0, pero preferiblemente no cambia o es menor. Por ejemplo, un valor de color b^* de partícula acabada de -2,1 es menor que un valor de color b^* de partícula alimentada de -1,5. Igualmente, un valor de color b^* acabado de +2,0 es menor que un valor de color b^* de partícula alimentada de +2,7. Los desplazamientos del valor de color b^* en la dirección hacia el extremo azul del espectro de color b^* son deseables. De este modo, las condiciones de proceso no añaden un tono amarillo sustancialmente mayor a las partículas.

Las medidas de los valores de color L^* , a^* y b^* se realizan de acuerdo con los siguientes procedimientos. El instrumento usado para medir el color debería tener las capacidades de un HunterLab UltraScan XE, modelo U3350, usando la escala CIELab (L^* , a^* , b^*), iluminante D65 (ASTM), observador a 10° e integración de la geometría esférica. Las partículas se miden por reflexión RSIN, en modo de componente especular incluido según la norma ASTM D 6290, "Standard Test Method for Color Determination of Plastic Pellets". Se disponen aglomerados de plástico en una celda de vidrio óptico de 33 mm de longitud de paso, disponible en HunterLab, y se permiten sedimentar por vibración de la celda de muestra usando un Mini-Vortexer de laboratorio (VWR International, West Chester, PA). El instrumento para medir el color se configura según la norma ASTM E1164 "Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation". Se determina el color en una muestra usando su valor absoluto, el valor determinado por el instrumento.

Se obtienen las medidas de % de cristalinidad a partir de calorimetría de barrido diferencial según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de cristalinidad} = [\Delta H_m / \Delta H_m^0] \cdot 100\%$$

donde ΔH_m es el calor de fusión del polímero determinado integrando el área bajo la curva (julios/gramo) de la transición o transiciones de fusión observadas durante el primer barrido de 25 a 300 °C a 20 °C por minuto en un calorímetro de barrido diferencial Perkin Elmer, y ΔH_m^0 es un valor de referencia de 140,1 J/g y representa el calor de fusión si el poli(tereftalato de etileno) es 100 % cristalino.

La forma de las partículas poliméricas de poliéster no está limitada, y puede incluir partículas discretas con forma regular o irregular sin limitación en sus dimensiones, incluyendo estrellas, esferas, esferoides, globoides, aglomerados de forma cilíndrica, aglomerados convencionales, pastillas y cualquier otra forma, pero las partículas se distinguen de una lámina, película, preformas, hebras o fibras.

El peso medio numérico (no confundir con el peso molecular medio numérico) de las partículas no está particularmente limitado. Las partículas deseablemente tienen un peso medio numérico de al menos 0,10 g por 100 partículas, más preferiblemente mayor de 1,0 g por 100 partículas, y hasta aproximadamente 100 g por 100 partículas.

El polímero de poliéster de esta invención es cualquier polímero de poliéster termoplástico. Los polímeros termoplásticos de poliéster de la invención se distinguen de los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles en que los polímeros termoplásticos no tienen una estructura ordenada, mientras que en la fase líquida (de fusión) se pueden volver a fundir y conformar un artículo moldeado, y los polímeros de cristal líquido y los polímeros termoendurecibles no son adecuados para las aplicaciones previstas tales como empaquetado o para estiramiento en un molde para elaborar un envase.

El polímero de poliéster contiene deseablemente unidades de poli(tereftalato de alquileo) o naftalato de alquileo en la cadena polimérica. Los más preferidos son polímeros de poliéster que comprenden:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80 % molar de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, y

(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos un 60 % molar o al menos un 80 % molar de residuos de etilenglicol o propanodiol, basado en el 100 % molar de residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 % molar de residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

Típicamente, los poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno) se elaboran mediante la reacción de un diol tal como etilenglicol con un ácido dicarboxílico como ácido libre o su éster dimetilo para producir un monómero y/u oligómeros de éster, que se policondensan entonces produciendo el poliéster. Se pueden hacer reaccionar durante el proceso más de un compuesto que contiene un grupo o grupos ácido carboxílico o un derivado o derivados de los mismos. Todos los compuestos que contienen un grupo o grupos ácido carboxílico o un derivado o derivados de los mismos que están en el producto comprenden el "componente de ácido carboxílico". El % molar de todos los compuestos que contienen un grupo o grupos ácido carboxílico o un derivado o derivados de los mismos que están en el producto suma hasta 100. Los "residuos" del compuesto o compuestos que contienen un grupo o grupos ácido carboxílico o derivado o derivados de los mismos que están en el producto hacen referencia a la parte de dicho compuesto o compuestos que permanece en la cadena oligomérica y/o polimérica después de la reacción de condensación con un compuesto o compuestos que contienen un grupo o grupos hidroxilo.

Pueden convertirse en parte del producto o productos de polímero de poliéster más de un compuesto que contiene un grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos. Todos los compuestos que contienen un grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos que se convierten en parte de dicho producto o productos comprenden el componente de hidroxilo. El % molar de todos los compuestos que contienen un grupo o grupos hidroxilo o derivados de los mismos que se convierten en parte de dicho producto o productos suma hasta 100. Los residuos de un compuesto o compuestos funcionales de hidroxilo o derivados de los mismos que se convierten en parte de dicho producto hacen referencia a la parte de dicho compuesto o compuestos que permanece en dicho producto después de que dicho compuesto o compuestos se condensan con un compuesto o compuestos que contienen un grupo o grupos ácido carboxílico o un derivado o derivados de los mismos, y se policondensan adicionalmente con cadenas poliméricas de poliéster de longitud variable.

El % molar de los residuos de hidroxilo y los residuos de ácido carboxílico en el producto o productos se puede determinar mediante RMN de protón.

En otra realización, el polímero de poliéster comprende:

(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 90 % molar, o al menos un 92 % molar, o al menos un 96 % molar de los residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, y

- 5 (b) un componente de hidroxilo que comprende al menos un 90 % molar, o al menos un 92 % molar, o al menos un 96 % molar de los residuos de etilenglicol, basado en el 100 % molar de los residuos de componente de ácido carboxílico y el 100 % molar de los residuos del componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.

- 10 La reacción del componente de ácido carboxílico con el componente de hidroxilo durante la preparación del polímero de poliéster no está limitada a los porcentajes molares indicados, puesto que se puede utilizar un gran exceso de componente de hidroxilo si se desea, p.ej., del orden de hasta un 200 % molar en relación con el 100 % molar del componente de ácido carboxílico usado. El polímero de poliéster elaborado por la reacción contendrá, sin embargo, las cantidades indicadas de residuos de ácido dicarboxílico aromático y residuos de etilenglicol.

- 15 Los derivados de ácido tereftálico y ácido naftalenodicarboxílico incluyen tereftalatos de dialquilo C₁-C₄ y naftalatos de dialquilo C₁-C₄, tales como tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo.

- Además de un componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, el componente o componentes de ácido carboxílico del presente poliéster pueden incluir uno o más compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales. Tales compuestos de ácido carboxílico modificadores adicionales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico, compuestos de ácido dicarboxílico y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores útiles como componente o componentes ácidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares, siendo ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido ciclohexanodicarboxílico los más preferidos. Se debe entender que el uso de los correspondientes anhídridos de ácido, ésteres y cloruros de ácido de estos ácidos está incluido en el término "ácido carboxílico". También es posible que compuestos de tricarboxilo y compuestos con un número mayor de grupos ácido carboxílico modifiquen el poliéster.

- Además de un componente de hidroxilo que comprende etilenglicol, el componente de hidroxilo del presente poliéster puede incluir monoles, dioles o compuestos con un número mayor de grupos hidroxilos modificadores adicionales. Los ejemplos de compuestos de hidroxilo modificadores incluyen dioles cicloalifáticos que tienen preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono y/o dioles alifáticos que tienen preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos más específicos de tales dioles incluyen dietilenglicol; trietilenglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 3-metil-(2,4)-pentanodiol; 2-metil-(1,4)-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-(1,3)-pentanodiol; 2,5-etil-(1,3)-hexanodiol; 2,2-dietil-(1,3)-propanodiol; (1,3)-hexanodiol; 1,4-di(hidroxietoxi)benceno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano; 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano.

- Como modificadores, el polímero de poliéster puede contener preferiblemente comonomeros tales como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ciclohexanodimetanol y dietilenglicol.

- Las composiciones de aglomerados de poliéster pueden incluir combinaciones de poli(tereftalatos de alquilenos) y/o poli(naftalatos de alquilenos) junto con otros polímeros termoplásticos tales como policarbonato (PC) y poliamidas. Se prefiere que la composición de poliéster comprenda una mayoría de polímeros de poliéster, más preferiblemente en una cantidad de al menos un 80 % en peso, o al menos un 95 % en peso, y lo más preferiblemente de un 100 % en peso, basada en el peso de todos los polímeros termoplásticos (excluyendo rellenos, compuestos inorgánicos o partículas, fibras, modificadores de impacto u otros polímeros que pueden formar una fase discontinua). También se prefiere que los polímeros de poliéster no contengan ningún relleno, fibras, o modificadores de impacto u otros polímeros que formen una fase discontinua.

- Las composiciones de poliéster pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica suficientes para efectuar esterificación y policondensación. Los procesos de fabricación en fase de fusión de poliéster incluyen condensación directa de un ácido dicarboxílico con el diol, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación, en la zona de esterificación, seguida de policondensación en las zonas de prepolímero y acabado en presencia de un catalizador de policondensación; o intercambio de éster habitualmente en presencia de un catalizador de transesterificación en la zona de intercambio de éster, seguido de prepolimerización y acabado en presencia de un catalizador de policondensación, y cada uno puede ser opcionalmente en estado sólido

según procedimientos conocidos.

Una vez fabricado el polímero de poliéster en la polimerización en fase de fusión, se solidifica. El procedimiento para solidificar el polímero de poliéster a partir del proceso en fase de fusión no está limitado. Por ejemplo, el polímero de poliéster fundido a partir de la fase de fusión puede dirigirse a través de una hilera o simplemente cortarse, o dirigirse a través de una hilera seguido del corte del polímero fundido. Puede usarse una bomba de engranajes como la fuerza motriz para impulsar el polímero de poliéster fundido a través de la hilera. En vez de usar una bomba de engranajes, el polímero de poliéster fundido puede alimentarse a un extrusor de husillo individual o doble y extruirse a través de una hilera, opcionalmente a una temperatura de 190 °C o más en la boquilla del extrusor. Una vez que pase a través de la hilera, el polímero de poliéster puede extraerse en hebras, ponerse en contacto con un fluido frío y cortarse en aglomerados, o el polímero puede granularse en un cabezal de hilera, opcionalmente sumergido en agua. La fusión de polímero de poliéster se filtra opcionalmente para retirar las partículas por encima de un tamaño designado antes de cortar. Puede usarse cualquier procedimiento y aparato convencional para granulación o troceado en caliente, incluyendo, pero sin limitación, troceado, granulación en hebras y granulación en hebras (transporte forzado), pastilladoras, granuladoras con anillo de agua, granuladoras de superficie caliente, granuladoras sumergidas en agua y granuladoras por centrifugación.

El polímero de poliéster puede cristalizarse también si se desea como se señala anteriormente. El procedimiento y aparato usados para cristalizar el polímero de poliéster no están limitados, e incluyen cristalización térmica en un gas o líquido. La cristalización puede aparecer en un recipiente agitado mecánicamente; un lecho fluidizado; un lecho agitado mediante movimiento de fluido; un recipiente o tubería agitado; cristalizado en un medio líquido por encima de su T_g del polímero de poliéster, preferiblemente a 140 °C hasta 190 °C; o por cualquier otro medio conocido en la técnica. También el polímero puede cristalizarse por tensión. El polímero también puede alimentarse a un cristizador a una temperatura de polímero por debajo de su T_g (por vítrea), o puede alimentarse a un cristizador a una temperatura de polímero por encima de su T_g . Por ejemplo, el polímero fundido a partir del reactor de polimerización en fase de fusión puede alimentarse a través de una placa de hilera y cortarse sumergido en agua, y alimentarse inmediatamente entonces a un reactor de cristalización térmica sumergido en agua donde se cristaliza el polímero sumergido en agua. Como alternativa, el polímero fundido puede cortarse, permitirse enfriar por debajo de su T_g y alimentarse entonces a un aparato de cristalización térmica sumergido en agua o cualquier otro aparato de cristalización adecuado. O el polímero fundido puede cortarse de cualquier forma convencional, permitirse enfriar por debajo de su T_g , almacenarse opcionalmente y entonces cristalizarse.

En cada una de estas realizaciones, los artículos de fabricación no están limitados, e incluyen láminas y preformas de botella. Las preformas de botella pueden moldearse por tensionado y soplado en botellas mediante procesos convencionales. Por tanto, también se proporcionan en una realización botellas elaboradas a partir de partículas elaboradas mediante cualquiera de los procesos de la invención, o elaboradas mediante cualquiera de las técnicas de procesamiento de fusión convencionales usando las partículas elaboradas por la invención.

No solo pueden elaborarse envases a partir de las partículas elaboradas según el proceso de esta invención, sino que también pueden fabricarse otros productos tales como lámina, película, botellas, bandejas, otros paquetes, varillas, tubos, tapas, filamentos y fibras, y otros artículos moldeados usando las partículas de poliéster elaboradas según la invención. Las botellas de bebida elaboradas a partir de poli(tereftalato de etileno) adecuadas para contener agua o bebidas carbonatadas, y las botellas de bebida termofijas adecuadas para contener bebidas que se llenan en caliente en la botella, son ejemplos de los tipos de botellas que se elaboran a partir de los aglomerados cristalizados de la invención.

Las Figuras 1 y 2 ilustran realizaciones de flujo de proceso no limitantes que describen cómo podría practicarse la invención.

En la Figura 1, se introduce una corriente de partículas de poliéster cristalinas calientes que contienen un nivel de AA residual mayor de 10 ppm en el recipiente **105** a través de la tubería de entrada de partículas **101**. Las partículas forman un lecho **106** dentro del recipiente **105** y se mueven descendentemente hacia la salida del recipiente **103**, formando una corriente de partículas de poliéster cristalinas que tienen un nivel reducido de acetaldehído residual de 10 ppm o menos. Se alimenta una corriente de gas al recipiente a través de la entrada lateral **103** hacia el tercio inferior de la altura del recipiente. Otras localizaciones adecuadas, no ilustradas, incluyen una entrada inferior más cercana a la salida de partículas **103**, o una alimentación superior. Después de retirar el acetaldehído de las partículas, se retira el gas del recipiente **105** a través de la salida de gas **104**. La localización de **103** y **104** entre sí se elige preferiblemente de modo que el gas fluya a través de la mayoría de las partículas en el lecho **106**.

La corriente de partículas de poliéster que fluye en la entrada de partículas **101** está a una temperatura de 120 a 180 °C, y contiene más de 10 ppm de acetaldehído. La velocidad de corriente de las partículas no está limitada, ya que este proceso será efectivo a un intervalo muy amplio de velocidades. La masa de las partículas en el lecho **106** se

selecciona para dar el tiempo de residencia de seado para partículas en el recipiente **105**. Por ejemplo, si la velocidad de partículas en la corriente **101** es de 10.000 lb/h, y se desea un tiempo de residencia medio de 20 horas, la masa de partículas en el lecho **106** debería ser de $(10.000 \text{ lb/h})(20 \text{ h}) = 200.000 \text{ lb}$. El tamaño del recipiente **105** es suficiente para contener el lecho **106**.

Preferiblemente, el recipiente **105** se aísla para prevenir pérdidas de calor innecesarias. La temperatura media de las partículas en el lecho **106** está dentro de 120 y 180 °C y dependerá principalmente de la temperatura, velocidad y localización de la alimentación de la corriente de partículas a través de la entrada de partículas **101**, la temperatura, velocidad y localización de la alimentación del gas a través de la entrada **102** y las pérdidas de calor del recipiente **105**. A bajas velocidades de gas de entrada, la corriente de gas no tendrá un gran impacto sobre la temperatura media de las partículas en el lecho **106**.

Se retiran partículas **106** del recipiente que contienen menos de 10 ppm de acetaldehído. La temperatura de la corriente **103** no está limitada y depende principalmente de la temperatura y velocidad de las partículas entrantes **101**, la temperatura y velocidad del gas de entrada **102** y las pérdidas de calor del recipiente **105**. El nivel de acetaldehído en la corriente **103** depende principalmente de la velocidad y contenido de acetaldehído de las partículas en la corriente de entrada **101**, la temperatura y masa de las partículas en el lecho **106**, la velocidad y temperatura del gas **102** alimentado al recipiente y la velocidad a la que se genera químicamente acetaldehído en el polímero durante el proceso de desorción. En estado estacionario, la velocidad de retirada de aglomerado **106** es de media la misma que la velocidad de las partículas en la entrada **101**. Un especialista en la técnica será consciente de que estas velocidades pueden fijarse intencionadamente de forma diferente para ajustar la masa del lecho **106**.

La velocidad en la entrada de gas **102** es preferiblemente mayor de 0,0001 SCFM por lb/h de partículas **101** alimentadas al desorbedor. Existe un equilibrio entre tener suficiente gas para diluir el acetaldehído y asegurar una gran fuerza impulsora para que el acetaldehído de las partículas poliméricas frente al coste de proporcionar mayores velocidades de gas al desorbedor. A las bajas velocidades de gas que se prefieren, la temperatura del gas no está limitada ya que no tiene un gran impacto sobre la temperatura de las partículas en el lecho **106**. A altas velocidades de flujo, por ejemplo 1 lb/h de aire en la corriente **102** por 1 lb/h de partículas en la corriente **101**, la temperatura de gas puede tener un impacto significativo sobre la temperatura de lecho **106** y debe elegirse para dar una temperatura de lecho de entre 120 y 180 °C. La corriente de gas de entrada **102** es preferiblemente aire sustancialmente libre de acetaldehído.

La velocidad en la salida de gas **104** es de media la misma que la velocidad media de la entrada de gas **102**. La temperatura no está limitada, y dependerá principalmente de la temperatura del lecho **106** a través del cual el gas ha fluido por última vez antes de salir del recipiente. La concentración de acetaldehído en la salida de gas **104** dependerá de la cantidad de acetaldehído retirada de las partículas poliméricas y del caudal de gas.

La Figura 2 es otro ejemplo no limitante de una realización en que la energía térmica de las partículas conferida durante la cristalización se integra con la energía requerida para desorber AA. Como se ilustra en la Figura 2, se alimenta una corriente de polímero de poliéster fundido a un cortador bajo fluido 203 a través de la línea 201 usando una bomba de engranajes 202 como fuerza motriz. Aunque se ilustra un cortador bajo fluido, puede emplearse cualquier tipo convencional de granuladora para elaborar aglomerados que se alimentan eventualmente a un cristalizador. La fuente del polímero fundido puede ser a partir de aglomerados alimentados a través de una extrusora a la bomba de engranajes 202 o partir de la fase de fusión de polimerizadora o acabadora finales (no mostradas) alimentada a la bomba de engranajes 202. Se alimenta el medio líquido al cortador 203 a través de una tubería de alimentación 206 al cortador 203. Un medio líquido adecuado comprende agua que entra en la carcasa a una velocidad de fluido de 1 ft/s a 8 ft/s, preferiblemente de 1 ft/s a 4 ft/s. El flujo de medio líquido a través del cortador 203 barre las partículas cortadas desde el cortador y hasta la tubería de salida 208 para transporte al cristalizador 209.

Como se ilustra, el cristalizador 209 es un cristalizador bajo fluido que tiene una alta temperatura de líquido en que se mantiene el líquido a una presión mayor o igual a la presión de vapor del líquido para mantener el fluido en estado líquido. El cristalizador 203 comprende una serie de tuberías en bobina o apiladas formando una caja tridimensional o cualquier otra forma, incluyendo un tubo lineal largo. La temperatura del líquido (p.ej. agua) en la tubería de salida 208 y a través de las tuberías del cristalizador 209 está por encima de la T_g de las partículas, y preferiblemente a cualquier temperatura dentro del intervalo de más de 100 °C a 190 °C, y más preferiblemente de 140 a 180 °C. Aunque se ilustra un cristalizador bajo fluido, es adecuado cualquier cristalizador convencional. Por ejemplo, un procedimiento de cristalización adecuado incluye pasar un gas contracorriente de nitrógeno o aire caliente o ambos a una temperatura de alimentación de gas de 160 a 220 °C a través de un lecho de aglomerados sólidos agitado por el flujo de gas o por agitación mecánica, o como alternativa, la fuente de calor de los aglomerados se proporciona por transferencia térmica a través de las paredes encamisadas de un recipiente. Las partículas alcanzan un grado de cristalización que oscila de 20 a aproximadamente 65 %, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 %,

después de la descarga de los cristalizadores.

Después de fluir a través de las tuberías de cristalización, se alimentan las partículas cristalizadas a través de la tubería 210 a un separador de partículas/líquido 211. No es necesario un separador 211, sin embargo, si se aplican técnicas de cristalización convencionales que usan un gas o las paredes del recipiente como fuente de transferencia de calor. El procedimiento o equipamiento para separar partículas del líquido no están limitados. Los ejemplos de separadores adecuados incluyen secadores centrífugos, centrífugas de tambor sólido o de cribado, centrífugas de empuje o filtros o cribas simples a los que se alimenta la suspensión de partículas/líquidos, con el líquido fluyendo a través de la criba y saliendo a través de la tubería de salida de líquido 212. El líquido en la tubería 212 puede recircularse opcionalmente como fuente de líquido para la alimentación al cortador bajo flujo.

Las partículas se descargan del separador 211 a través de la tubería de salida de partículas 213 y se alimentan al recipiente **105**, el recipiente desorbedor de AA. En el caso de que se use un cristizador convencional, las partículas pueden alimentarse directamente desde el cristizador al recipiente de sorbedor de AA 105. Las partículas alimentadas al recipiente 105 tienen una alta energía térmica conferida por el cristizador 209. La energía térmica en las partículas se usa como fuente del calor transferido al gas suministrado al recipiente 105 a través de la línea 103, que fluye a través del lecho de partículas 106.

En esta realización, se alimenta la corriente de partículas de poliéster al recipiente 105 a una temperatura de al menos 50 °C. La corriente de partículas cristalizadas descargada del separador 211, o descargada de un cristizador convencional, está típicamente a una temperatura superior a 90 °C, o superior a 120 °C, o superior a 130 °C. Entre el cristizador convencional, o el separador 211, y el recipiente desorbedor 105, las partículas pueden enfriarse algo por pérdidas de calor en las tuberías, o por pérdidas de calor en el separador 211 o dentro del equipo opcional entre el separador 211 y el recipiente 105. Entre la descarga del cristizador, tanto convencional como la ilustrada en la Figura 2 como 109, la temperatura de las partículas cristalizadas preferiblemente no cae por debajo de 50 °C, o no cae por debajo de 75 °C, o no cae por debajo de 90 °C, o no cae por debajo de 100 °C, o no cae por debajo de 110 °C. En esta realización, se alimenta la corriente de partículas cristalizadas al recipiente desorbedor 105 a través de la tubería de entrada de partículas 101 a una temperatura de al menos 130 °C, mientras que se alimenta un flujo de gas a través de la entrada de gas 102 y a través del lecho de partículas cristalizadas 106. Se prefiere una temperatura de alimentación de al menos 130 °C debido a que, a temperaturas menores, el tiempo de residencia de las partículas en el recipiente es indeseablemente largo. Se descargan las partículas acabadas a través de la línea de salida de partículas 103 y se descarga el gas preferiblemente hacia la parte superior del recipiente 105 a través de la línea de descarga de gas 104.

En el caso de que la temperatura de las partículas cristalizadas desde un cristizador o desde un separador líquido/sólido caiga por debajo de 130 °C, la corriente de partículas cristalizadas puede recalentarse a al menos 130 °C mediante cualquier medio de calentamiento convencional. Aunque puede tener que aplicarse energía térmica para recalentar la corriente de partículas cristalizadas, el proceso integrado requiere la aplicación de menos energía que la que se requeriría si, por ejemplo, la temperatura cae a temperatura ambiente. Los dispositivos de calentamiento adecuados incluyen precalentadores o tornillos térmicos.

Conjunto de experimentos 1

Este conjunto de experimentos ilustra los efectos de tiempo y temperatura sobre acetadehído residual, peso molecular, color y cristalinidad de las partículas poliméricas de poliéster.

Se colocaron tres polímeros basados en poli(tereftalato de etileno) diferentes, representando tres geometrías diferentes, en un reactor con lecho fluidizado y se expusieron a temperaturas de 150 °C, 160 °C o 185 °C y un caudal de aire bajo durante al menos 24 horas. Más específicamente, los experimentos se realizaron en un reactor de columna compuesto por una columna de cromatografía modificada para permitir la introducción de una corriente de gas sobre las partículas poliméricas y para regular la temperatura de las partículas poliméricas, un matraz de fondo redondo y un condensador.

El reactor de columna se ilustra en la Figura 3. La pared de vidrio exterior 301 contiene una pared de vidrio interior 302 dentro de la cual hay una cámara 303 para partículas poliméricas. En la parte inferior de la cámara 303 hay un soporte de vidrio fritado 304 a través del cual se alimenta un gas en un puerto de entrada de gas 306 que fluye a través de una bobina de tuberías de vidrio 305. En la pared de vidrio exterior, se proporciona un conector 307 para un matraz de fondo redondo y un conector 308 para un condensador.

La temperatura del reactor de columna, las partículas poliméricas dentro de la columna y el gas que fluye sobre las partículas poliméricas en la columna se regulan calentando a reflujo un disolvente adecuado en un matraz de fondo redondo conectado con la columna en la entrada 307. Se une un condensador con la columna en 8 para permitir que

el disolvente de reflujo se devuelve al reactor. Se usó cumeno (p.e. = 150 °C), ciclohexanol (p.e. = 160 °C), u octoato de dietilo (p.e. = 185 °C) como disolvente regulador de la temperatura.

Los experimentos se realizaron en dos pasos cargando el recipiente con 1,5 libras (680 g) de resina de PET parcialmente cristalizada. En el primer conjunto de experimentos, se cargó la resina en el recipiente a las 7:00 AM, y se recogieron muestras de aproximadamente 60 gramos en cada intervalo temporal indicado en la Tabla 1. En un segundo conjunto de experimentos, se cargó la resina en el recipiente a las 5:00 PM, y se recogieron muestras de aproximadamente 60 gramos en cada intervalo temporal como se indica en la Tabla 1 siguiente. Se sometieron las muestras a análisis de acetaldehído residual usando el procedimiento de prueba como se describe anteriormente, a medidas de prueba de viscosidad inherente como se describe anteriormente, a análisis de color (reflectancia) como se describe anteriormente y a análisis de % de cristalinidad como se describe anteriormente.

Dentro de cada conjunto de experimentos, se realizaron tres tandas diferentes. En la primera tanda, se usó un polímero de poliéster cristalizado térmicamente a 175 °C hasta un grado de cristalinidad del 33 % y que tiene una V.lt. de 0,816 ("Polímero 1"). En la segunda tanda, se usó un polímero de poliéster cristalizado con una unidad de procesamiento de rodillos hasta un grado de cristalinidad del 35,7 % y que tiene una V.lt. de 0,802 ("Polímero 2"). En la tercera tanda, se usó un polímero de poliéster cristalizado sumergido en agua hasta un grado de cristalinidad del 30,5 % y que tiene una V.lt. de 0,820 ("Polímero 3"). En cada caso, el polímero de poliéster era un polímero basado en poli(tereftalato de etileno) que tiene un 2,0 % molar (del contenido de ácido dicarboxílico total) de modificación de ácido isoftálico. Las dimensiones medias de partícula eran de aproximadamente 1,84 x 2,68 x 2,43 mm, 2,45 x 3,09 x 3,90 mm y 2,75 mm de diámetro, respectivamente.

Dentro del segundo conjunto de experimentos, se practicó una tanda usando el Polímero 1, excepto el segundo experimento que se practicó a la temperatura mayor de 160 °C.

Dentro del tercer conjunto de experimentos, se practicaron tres tandas usando los mismos polímeros que en el primer conjunto de experimentos, excepto porque el tercer conjunto de experimentos se practicó a la temperatura mayor de 185 °C.

El flujo de aire para cada experimento se fijó en 0,0067 SCFM usando aire ambiental de la planta. La cantidad de disolvente cargado al matraz de fondo redondo conectado con el reactor de columna era de 1000 ml. El tiempo de residencia de las partículas era variado y se detalla en las Tablas 1 a 7 en cada caso. La carga de polímero era de 1,5 lib en cada caso. El polímero se añadió al reactor de columna después de que la columna alcanzara la temperatura deseada de 150 °C, 160 °C, o 185 °C, dependiendo del disolvente usado en cada conjunto de experimentos. El momento en el cual se añadió el polímero al recipiente se fijó como el momento de inicio del experimento (Tiempo= 0 h). La temperatura de las partículas poliméricas se midió mediante un termopar colocado sobre el soporte de vidrio fritado (4 en la Figura 3).

Los resultados de los experimentos ejecutados a 150 °C usando Polímero 1 se reseñan en la Tabla 1. Los resultados de los experimentos ejecutados a 160 °C usando Polímero 1 se reseñan en la Tabla 2. Los resultados de los experimentos ejecutados a 185 °C usando Polímero 1 se reseñan en la Tabla 3. Los resultados de los experimentos ejecutados a 150 °C usando Polímero 2 se reseñan en la Tabla 4. Los resultados de los experimentos ejecutados a 185 °C usando Polímero 2 se reseñan en la Tabla 5. Los resultados de los experimentos ejecutados a 150 °C usando Polímero 3 se reseñan en la Tabla 6. Los resultados de los experimentos ejecutados a 185 °C usando Polímero 3 se reseñan en la Tabla 7.

Tabla 1

Polímero 1, 150 °C, 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
0,00	45,23	0,811	65,78	-1,345	-3,06	32,6
1,00	34,91	0,803	66,1	-1,33	-3,20	34,2
2,00	32,28	0,815	66,33	-1,32	-3,29	32,3
3,00	25,43	0,812	66,48	-1,32	-	33,9

Polímero 1, 150 °C, 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad ^e
					3,38	
3,83	19,98	0,810	66,44	-1,23	-3,37	31,9
6,33	10,95	0,812	66,41	-1,27	-3,23	31,3
8,00	7,26	0,821	66,76	-1,22	-3,28	34,5
9,50	6,00	0,819	66,90	-1,25	-3,25	38,3
14,00	5,37	0,803	66,69	-1,18	-3,29	33,5
16,00	3,39	0,813	67,37	-1,19	-3,41	30,6
18,00	2,95	0,816	66,35	-1,16	-3,17	32,5
20,50	2,63	0,816	67,35	-1,15	-3,36	32,4
22,58	2,54	0,816	67,29	-1,18	-3,46	34,8
23,50	2,50	0,821	67,10	-1,15	-3,43	35,7
23,75	2,45	0,829	66,86	-1,1933	-3,21	33,7

Tabla 2

Polímero 1 a 160 °C, 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad ^e
0,00	57,02	0,831	65,29	-1,37	-3,37	28,42
1,50	47,40	0,831	66,08	-1,31	-3,70	26,55
2,50	28,95	0,823	66,85	-1,28	-3,78	28,52
3,50	20,55	0,821	66,38	-1,21	-3,60	27,57
4,83	12,51	0,813	66,48	-1,18	-3,48	27,44
6,75	7,16	0,822	67,07	-1,20	-3,73	28,99
8,58	5,22	0,822	65,99	-1,09	-3,41	30,21
23,75	3,00	0,810	66,50	-1,06	-3,40	30,06

Tabla 3

Polímero 1 a 185 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
0,00	43,36	0,821	65,98	-1,35	-3,12	34,24
1,00	34,90	0,810	65,49	-1,30	-3,12	33,15
2,00	13,78	0,809	67,43	-1,20	-3,36	32,95
3,00	8,13	0,818	67,69	-1,13	-3,21	31,78
4,00	6,85	0,820	66,94	-1,07	-3,02	30,77
5,50	6,44	0,808	67,52	-0,99	-2,90	37,23
7,50	5,13	0,826	67,16	-0,96	-2,36	36,85
15,00	2,92	0,813	68,68	-0,73	-2,05	38,99
17,17	2,40	0,827	68,82	-0,71	-1,77	40,49
18,50	2,21	0,845	68,46	-0,66	-1,69	38,36
20,00	1,78	0,858	69,36	-0,63	-1,68	39,68
21,33	1,71	0,857	69,47	-0,67	-1,53	38,05
23,00	1,48	0,852	68,56	-0,55	-1,28	40,64
23,17	1,25	0,826	69,47	-0,6	-1,34	38,53

5 Tabla 4

Polímero 2 a 150 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
0,00	7,52	0,800	55,43	-0,97	-0,06	36,18
2,00	6,08	0,809	55,84	-1,00	-0,23	40,91
3,00	5,11	0,807	56,03	-1,07	-0,21	34,31
4,42	4,19	0,810	56,42	-1,02	-0,31	41,44

Polímero 2 a 150 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
6,00	3,47	0,806	56,02	-1,04	-0,31	45,63
7,58	2,94	0,812	56,47	-1,03	-0,56	40,89
9,42	2,53	0,797	56,91	-0,95	-0,45	41,97
14,00	1,71	0,793	56,59	-0,94	-0,18	36,38
16,00	1,61	0,804	55,16	-0,95	-0,48	52,75
18,00	1,38	0,801	56,5	-0,98	-0,47	42,43
20,08	1,24	0,803	56,32	-0,97	-0,41	37,04
22,00	1,22	0,797	56,43	-0,95	-0,48	41,59
23,92	1,14	0,800	57,17	-0,98	-0,58	42,00
24,50	1,04	0,804	56,50	-0,95	-0,45	37,18
39,25	0,86	0,797	56,35	-0,94	-0,47	47,70

Tabla 5

Polímero 2 a 185 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
0,00	20,67	0,810	55,49	-0,80	-0,32	35,20
1,00	5,415	0,799	56,53	-0,85	-0,59	35,67
1,83	3,63	0,786	56,00	-0,78	-0,46	35,70
2,83	2,60	0,812	56,70	-0,81	-0,6	35,69
4,75	1,72	0,793	56,91	-0,78	-0,72	45,51
6,83	1,18	0,802	55,58	-0,77	-0,38	40,25
12,75	0,84	0,798	57,65	-0,78	-1,04	40,15
14,50	0,79	0,797	57,36	-0,78	-0,72	37,84
16,42	0,69	0,803	57,91	-	-	40,64

Polímero 2 a 185 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
				0,81	0,61	
18,25	0,63	0,816	57,85	-0,75	-0,77	41,98
21,00	0,65	0,815	57,88	-0,77	-1,00	41,06

Tabla 6

Polímero 3 a 150 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.lt. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
0,00	19,83	0,800	68,21	-1,78	-2,17	33,74
1,00	16,94	0,794	68,39	-1,74	-2,20	37,90
2,08	12,38	0,806	69,12	-1,71	-2,20	33,55
3,00	9,61	0,807	68,98	-1,74	-2,17	33,93
4,00	7,37	0,744	69,21	-1,68	-2,13	33,15
5,08	6,41	0,854	69,23	-1,65	-2,20	34,67
6,08	4,72	0,848	69,26	-1,71	-1,99	34,29
8,00	3,26	0,791	69,02	-1,68	-2,09	31,14
13,67	1,44	0,796	69,65	-1,64	-2,20	39,72
16,00	1,17	0,809	69,83	-1,65	-2,27	44,10
18,00	1,02	0,840	69,45	-1,65	-2,21	37,24
20,00	0,91	0,835	69,59	-1,65	-2,15	38,29
21,67	0,84	0,792	69,83	-1,62	-2,13	31,35
22,00	0,81	0,840	69,69	-1,64	-2,10	46,21
24,00	0,79	0,791	69,76	-1,64	-2,15	39,03

Tabla 7

Polímero 3 a 185 °C y 0,0067 SCFM						
Tiempo transcurrido (h)	Acetaldehído residual (ppm)	V.it. (dl/g)	L*	a*	b*	% d cristalinidad e
0,00	18,01	0,840	67,86	1,61	2,45	27,28
1,00	13,81	0,831	68,95	1,63	2,37	29,90
2,00	4,76	0,825	70,29	1,50	2,21	29,10
3,00	2,09	0,813	71,15	1,46	2,14	31,60
5,00	1,51	0,830	71,45	1,45	1,96	27,64
7,00	1,27	0,836	71,60	1,43	1,80	34,25
10,00	1,05	0,844	71,12	1,40	1,81	34,23
14,00	0,81	0,849	71,87	1,38	1,64	35,58
18,00	0,57	0,859	71,98	1,38	1,49	36,54
23,00	0,38	0,880	71,95	1,35	1,37	37,30

Los resultados indicaban que, para todas las temperaturas ensayadas, 150 °C, 160 °C y 185 °C, el nivel de acetaldehído residual que permanece después de 24 horas era menor de 3 ppm para todas las muestras ensayadas. Cuando se realizó el proceso a 185 °C, se observó un aumento de peso molecular debido a reacciones de policondensación que aparecen a esta alta temperatura. También a 185 °C, se observó un aumento significativo de L*, y se observaron también aumentos en el valor de color a* y b*. Sin embargo, cuando se rebajó la temperatura de proceso a menos de 160 °C, no se observó ningún cambio significativo de peso molecular, L*, a* o b*. Basándose en las observaciones experimentales, puede concluirse que el acetaldehído residual formado durante la polimerización en fase de fusión de PET puede retirarse efectivamente exponiendo la resina a un flujo de gas a una temperatura que no afecte significativamente a la idoneidad de las partículas para su uso deseado, como se indica por cambios no sustanciales de V.it. y los valores de color L* o b* de las partículas. El hallazgo de que el valor de color b* puede permanecer sin cambios en presencia de oxígeno atmosférico es una consideración importante, porque en las operaciones de polimerización en estado sólido se tiene gran cuidado en minimizar la concentración de oxígeno para prevenir cambios en el color b* en las condiciones de alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la retirada de acetaldehído residual de partículas de poliéster, que comprende:
 5 alimentar partículas poliméricas de poliéster calientes que contienen acetaldehído residual a un recipiente de desorción a una temperatura dentro del intervalo de 130 a 195 °C, formando un lecho de partículas dentro del recipiente,
 hacer fluir un gas a través de al menos una parte del lecho de partículas, y
 extraer del recipiente partículas acabadas que tienen una cantidad reducida de acetaldehído residual,
 10 donde se introduce dicho gas en dicho recipiente a una temperatura de 70 °C o menos y 10 °C o más, donde las partículas calientes introducidas en el recipiente en un intervalo de temperatura de 130 a 195 °C proporcionan la energía térmica transferida al gas para proporcionar una temperatura de gas dentro del recipiente suficiente para efectuar la desorción de acetaldehído.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho gas se introduce en dicho recipiente a una temperatura de 70 °C o menos y 15 °C o más.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho gas se introduce en dicho recipiente a una temperatura de 70 °C o menos y 20 °C o más.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho gas se introduce en dicho recipiente a una temperatura de 60 °C o menos y 10 °C o más, o 15 °C o más, o 20 °C o más.
5. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho gas se introduce en dicho recipiente a una temperatura de 50 °C o menos y 10 °C o más, o 15 °C o más o 20 °C o más.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho gas se introduce en dicho recipiente a una temperatura de 40 °C o menos y 10 °C o más, o 15 °C o más o 20 °C o más.
- 30 7. El proceso de la reivindicación 1, donde el gas se introduce a temperatura ambiente.
8. El proceso de la reivindicación 1, donde el gas contiene menos de un 85 % en vol. de nitrógeno.
9. El proceso de la reivindicación 1, donde el nivel de acetaldehído residual presente en las partículas
 35 alimentadas al recipiente es mayor de 10 ppm como se determina según la norma ASTM F2013-00.
10. El proceso de la reivindicación 1, donde el nivel de acetaldehído residual presente en las partículas acabadas es de 10 ppm o menos.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 1, donde el flujo de gas a través del lecho de partículas es contracorriente al flujo a través del lecho.
12. El proceso de la reivindicación 1, donde la entrada de gas y la salida de partículas acabadas están localizadas por debajo de la salida de gas y la entrada de partículas.
- 45 13. El proceso de la reivindicación 1, donde el gas se introduce en el lecho dentro del recipiente a 1/2 o 1/4 de la altura del lecho dentro del recipiente.
14. El proceso de la reivindicación 1, donde el recipiente tiene una relación de aspecto L/D de al menos 2, o al menos 4, o al menos 6.
- 50 15. El proceso de la reivindicación 1, donde las partículas poliméricas de poliéster alimentadas a la zona de desorción de acetaldehído están parcialmente cristalizadas a un grado de cristalinidad de al menos un 25 %, o al menos un 30 %, o al menos un 35 % y hasta un 60 %.
- 55 16. El proceso de la reivindicación 1, donde la presión dentro del recipiente medida en la entrada de gas cerca de la unión de entrada de gas/recipiente oscila de 0 a 68,95 kN/m² manométricos (0 psig a 10 psig).
17. El proceso de la reivindicación 1, donde el tiempo de residencia de las partículas en contacto con el
 60 flujo de gas dentro del recipiente oscila de 2 horas, o de 10 horas, o de 18 horas, hasta 48 horas, o 36 horas, o 30 horas.

18. El proceso de la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster alimentado al recipiente de desorción tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dl/g calculada a partir de la viscosidad inherente medida a 25 °C en fenol/tetracloroetano al 60/40 peso/peso como se divulga en la descripción.
- 5 19. El proceso de la reivindicación 18, donde las partículas poliméricas de poliéster acabadas tienen una viscosidad intrínseca de al menos 0,70 dl/g y 5 ppm o menos de acetaldehído sin polimerización en estado sólido del polímero.
- 10 20. El proceso de la reivindicación 1, donde se establecen condiciones de proceso tales que el diferencial de viscosidad intrínseca medido como la viscosidad intrínseca del polímero de poliéster acabado y la viscosidad intrínseca del polímero de poliéster alimentado a la zona de desorción de acetaldehído es menor de 0,025 dl/g.
21. El proceso de la reivindicación 20, donde dicho diferencial es de 0,020 dl/g o menos.
- 15 22. El proceso de la reivindicación 21, donde dicho diferencial es de 0,015 dl/g o menos.
23. El proceso de la reivindicación 1, donde se establecen condiciones de proceso tales que el diferencial de valor de color L^* medido como (L^* de polímero de poliéster acabado - L^* de la alimentación de partículas) es de 5 o menos, donde la determinación de L^* se divulga en la descripción.
- 20 24. El proceso de la reivindicación 23, donde dicho diferencial es de 3 o menos.
- 25 25. El proceso de la reivindicación 1, donde el polímero de poliéster comprende:
(a) un componente de ácido carboxílico que comprende al menos un 80 % molar de residuos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o mezclas de los mismos, y
(b) un componente de hidroxilo que comprende al menos un 60 % molar o al menos un 80 % molar de residuos de etilenglicol o propanodiol,
basado en el 100 % molar de residuos del componente de ácido carboxílico y el 100 % molar de residuos del
30 componente de hidroxilo en el polímero de poliéster.
26. El proceso de la reivindicación 1, que comprende:
cristalizar partículas poliméricas de poliéster para producir una corriente caliente de partículas poliméricas de
poliéster que tienen un grado medio de cristalinidad de al menos un 25 % y que tienen una temperatura de partícula
35 superior a 90 °C, alimentar continuamente la corriente caliente de partículas a una temperatura de al menos 130 °C a un recipiente antes de que la temperatura de la corriente caliente caiga por debajo de 50 °C y alimentar un flujo de gas al recipiente y a través de la corriente de partículas en una cantidad suficiente para formar una corriente de partículas poliméricas de poliéster acabadas que tienen un nivel reducido de acetaldehído residual respecto al nivel de acetaldehído residual previo a la entrada al recipiente.
- 40 27. El proceso de la reivindicación 1, que comprende:
alimentar continuamente una corriente de partículas poliméricas de poliéster que tienen un nivel de acetaldehído residual a un recipiente, permitir que las partículas formen un lecho y fluyan por gravedad a la parte inferior del
recipiente, extraer continuamente partículas acabadas del recipiente que tienen un nivel de acetaldehído residual
45 que es menor que el nivel de acetaldehído residual de la corriente de partículas alimentada al recipiente, y en ningún caso mayor de 10 ppm, introducir continuamente un flujo de gas en el recipiente y pasar el flujo de gas a través de las partículas dentro del recipiente, donde las partículas introducidas dentro del recipiente tienen una V.it. de al menos 0,72 dl/g obtenida sin polimerización en estado sólido.

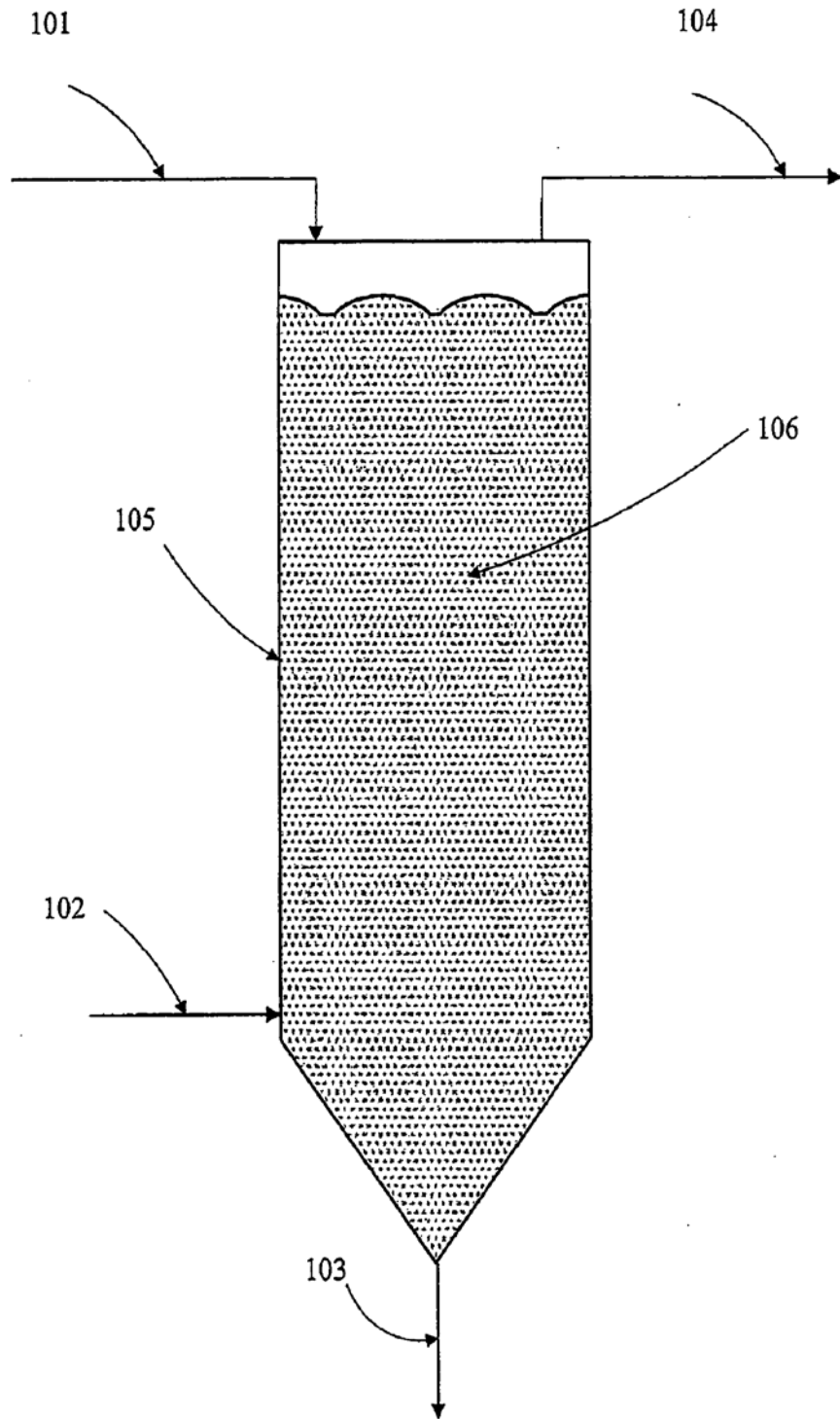


FIGURE 1

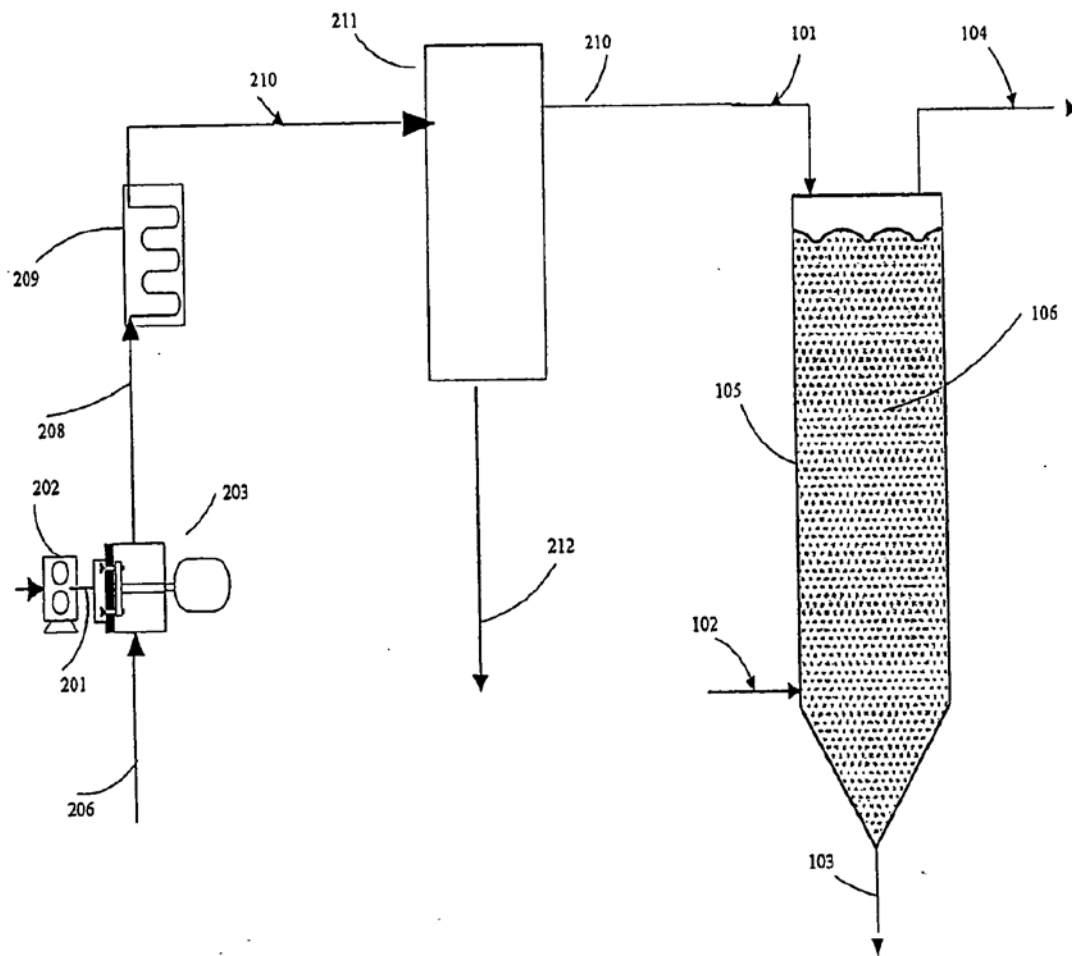


FIGURA 2

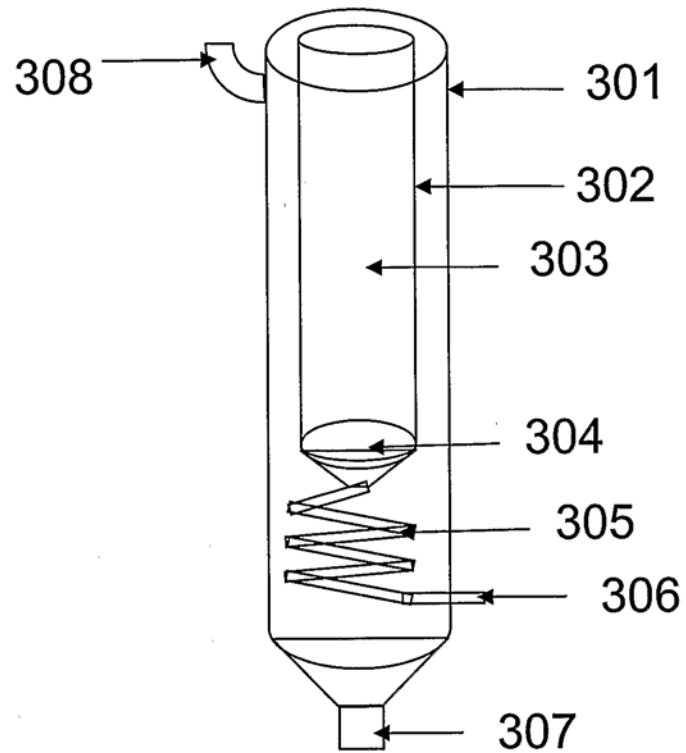


FIGURA 3