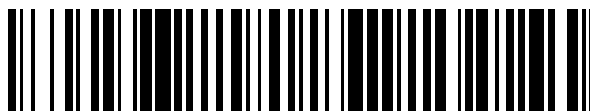


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 217 068**

51 Int. Cl.:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08G 63/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2001 E 01120528 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **17.04.2013 EP 1188783**

54

Título: **Procedimiento para la fabricacion de poliésteres con un contenido reducido en acetaldehído libre**

30

Prioridad:

15.09.2000 DE 10045719

45

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

30.08.2013

73

Titular/es:

**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)
HOLZHAUSER STRASSE 157-159
13509 BERLIN, DE**

72

Inventor/es:

**SCHAAF, ECKEHART, DR.;
RAFLER, GERALD, DR. y
HAGEN, RAINER, DR.**

74

Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de poliésteres con un contenido reducido en acetaldehído libre

La invención trata de un procedimiento para la fabricación de poliésteres con un contenido reducido de acetaldehído libre a partir de ácido tereftálico y etilenglicol mediante una policondensación catalizada en masa fundida, así como del uso de este procedimiento.

Los poliésteres de ácidos dicarboxílicos y dioles, especialmente los del tipo del poli(tereftalato de etileno) y sus copoliésteres con otros ácidos dicarboxílicos y alquilenglicoles, así como con ácidos policarboxílicos polifuncionales y polioles, se usan ampliamente para la fabricación de recipientes y botellas para alimentos y bebidas.

Por este motivo han aumentado enormemente las capacidades de las instalaciones para la fabricación de estos tipos de poliésteres granulados. Con instalaciones grandes se puede producir el poliéster de forma más económica que hasta ahora. La competencia entre los fabricantes baja los precios. Por otra parte, sin embargo, esto estimula el desarrollo de nuevas posibilidades de aplicación y desplaza otros materiales tales como el PVC. Por lo tanto, los poliésteres para envasado se han convertido en un producto fabricado en masa, con cuya fabricación y venta ya sólo se pueden realizar estrechos márgenes de beneficio. En estas circunstancias resulta interesante para los fabricantes de poliésteres para envasado cualquier mejora o simplificación del procedimiento de producción que aumente los márgenes de beneficio.

Una simplificación tal del procedimiento de fabricación consiste en que el poliéster se produzca por policondensación en masa fundida con una masa molecular media necesaria para fines de envasado, medida mediante la viscosidad intrínseca en solución (VI). La viscosidad intrínseca se mide en este caso en fenol/diclorobenceno (1:1) a 25 °C según A. Horbach (véase A. Horbach, R. Binsack, H. Müller, Angew. Makromol. Chem. 98 (1981) 35-48). De este modo se suprime el paso de la policondensación posterior en fase sólida, actualmente necesario sin excepción. Este paso está relacionado con un coste considerable de aparatos y energía: en primer lugar, la masa fundida de poliéster se convierte en un granulado amorfo. Este granulado se ha de calentar de nuevo y se ha de procesar por cristalización en al menos dos etapas, exactamente controladas en cuanto a la temperatura y el tiempo de permanencia, para la policondensación posterior en fase sólida (SSP) siguiente. Sin esta costosa preparación se produce en la SSP una aglomeración o pegado del granulado, lo que significa una interrupción de la producción, trabajos de reparación y una pérdida de producto. La SSP misma requiere tiempos de permanencia de aproximadamente 6 a 15 horas, así como un lavado con gas inerte, el cual, por motivos económicos, se ha de reacondicionar después de su uso y conducir de vuelta al proceso. Esto tiene como consecuencia un reactor de grandes dimensiones, así como un gran número de aparatos y equipos adicionales para la purificación y el reacondicionamiento del gas, con una demanda energética correspondiente.

Cabe destacar especialmente el espacio requerido y la altura del edificio. A ello se añade un coste adicional para la alimentación, dosificación y descarga de la sustancia sólida y porque la SSP y el reacondicionamiento del gas se han de realizar a alta temperatura y bajo exclusión de oxígeno del aire.

Este elevado coste de aparatos y energía se suprime si la policondensación se realiza en masa fundida hasta obtener la masa molecular requerida. En el caso de las masas moleculares mencionadas se trata de la media numérica M_n determinada a partir de la VI según Horbach y col. (véase la referencia bibliográfica citada anteriormente). Según el estado de la técnica es posible actualmente aumentar la masa molecular de aproximadamente 6.000 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol en la etapa final de la policondensación en masa fundida. Hasta ahora no se ha considerado la extensión a masas moleculares más elevadas, de 25.000 g/mol a 35.000 g/mol, como máximo a 40.000 g/mol, por dos razones:

1. No se disponía de reactores finales con los que se pudieran alcanzar masas moleculares más elevadas, de 25.000 g/mol a 35.000 g/mol, como máximo de 40.000 g/mol, y que pudieran proporcionar además una calidad aceptable del producto, medida en términos de color, acetaldehído libre y contenido de grupos éster vinílico terminales (una medida del daño térmico y del potencial para la nueva formación de acetaldehído durante el procesamiento posterior para obtener, por ejemplo, botellas).

2. Sólo la SSP era capaz de generar un poliéster granulado que presentara la baja concentración de acetaldehído (AA) libre necesaria para la elaboración de botellas para bebidas y que presentara una reducida formación nueva de AA durante el procesamiento del granulado para dar botellas (moldeo por inyección, conformación por soplado y distensión).

Entretanto, el desarrollo de los reactores finales "DISCAGE" de la empresa Inventa-Fischer ha progresado hasta tal punto que la primera razón ya no juega un papel decisivo. A este respecto se hace referencia al documento EP 0719582, y se incluye en esta solicitud el tipo de reactor aquí descrito junto con todas las variantes de configuración.

De este modo es posible mantener el color, el AA y la concentración de grupos éster vinílico terminales en un nivel que hace que resulte útil el uso de aditivos que ligan AA. Además, es posible lograr el aumento requerido de la

masa molecular con un único reactor final. Mediante el uso de dos reactores finales conectados en serie se podría lograr más fácilmente el aumento de la masa molecular, pero habría que aceptar los inconvenientes de un tiempo de permanencia más largo en la masa fundida (y, con ello, una mayor formación de color, AA y grupos éster vinílico), así como el mayor coste de aparatos.

- 5 Según el estado de la técnica, los poliésteres se fabrican por policondensación en masa fundida a partir de ésteres de bajo peso molecular de los ácidos dicarboxílicos con alquilendíoles, a altas temperaturas con disociación de agua y alcanodíoles. La disociación de los productos volátiles de la policondensación se impulsa por la aplicación de vacío y por un mezclado intenso de la masa fundida. La adición de catalizadores especiales, especialmente de compuestos metálicos tales como trióxido de antimonio, acelera la policondensación y permite alcanzar elevadas masas moleculares como las que son necesarias para la fabricación de estos recipientes.

10 Las altas temperaturas usadas durante la fabricación y el procesamiento de la masa fundida son la causa de las reacciones de descomposición de los poliésteres que, a través de varios pasos, producen la liberación de acetaldehído, que permanece en la masa fundida y sale de los recipientes y botellas tras su elaboración, se difunde hacia los alimentos y bebidas envasados e influye negativamente sobre su olor y sabor.

- 15 Sin embargo, la degradación térmica de los poliésteres y, con ello, la formación de acetaldehído también se ve favorecida por los catalizadores de policondensación conocidos. Todos ellos poseen una selectividad limitada, es decir que no sólo catalizan el aumento de la masa molecular (alargamiento de la cadena) sino también, en diferente medida, la disminución de la masa molecular mediante la disociación térmica del éster.

- 20 La vía usada hasta ahora casi exclusivamente para la fabricación comprende la policondensación de las materias primas ácido tereftálico y etilenglicol (con la adición de cantidades menores de comonomeros, tales como ácido isoftálico, dietilenglicol o ciclohexametildiol, para mejorar las propiedades de procesamiento en la masa fundida) hasta obtener una masa molecular media de aproximadamente 20.000 g/mol (VI 0,63). Para aumentar adicionalmente la masa molecular media a los valores necesarios para fines de embalaje, entre 25.000 y 30.000, como máximo de 40.000 g/mol, hoy en día se usa exclusivamente la policondensación posterior en fase sólida.

- 25 Para ello, la masa fundida de poliéster se convierte en un granulado sólido tras alcanzar una masa molecular media de aproximadamente 20.000, que todavía no es suficiente para la fabricación de botellas. A continuación, este granulado se sigue condensando en una policondensación en fase sólida a temperaturas inferiores al punto de fusión hasta alcanzar la masa molecular media requerida.

- 30 La policondensación en fase sólida ofrece la ventaja de que a las bajas temperaturas ya no transcurren las reacciones de degradación antes mencionadas, o lo hacen sólo en una medida muy reducida, y que, además, en las condiciones de la policondensación en fase sólida el acetaldehído ya presente sale de los gránulos y se elimina. De este modo se obtiene un poliéster granulado de alto peso molecular, con un contenido de acetaldehído inferior a 3 ppm e incluso inferior a 1 ppm, que se usa para la elaboración posterior de recipientes y botellas. El procesamiento posterior del poliéster granulado de alto peso molecular prácticamente exento de acetaldehído se lleva a cabo según el estado actual de la técnica fundiendo el granulado tras secarlo hasta una humedad residual inferior a 50 ppm y conformándolo en las denominadas preformas, que después, en una operación adicional, se conforman por soplado para dar botellas. Sin embargo, durante la fusión del granulado y en los canales de masa fundida que conducen a los moldes de inyección, el material se somete a una nueva carga térmica que produce una nueva liberación de acetaldehído y provoca los deterioros mencionados de los productos.

- 40 Además, la realización de la policondensación en fase sólida es técnicamente costosa y requiere largos tiempos de permanencia en los reactores.

Por la patente de Estados Unidos US 5.656.719 se conoce la fabricación directa, es decir, sin la realización de una condensación en fase sólida, de poliésteres granulados de alto peso molecular con un bajo contenido de acetaldehído a partir de la masa fundida de poliéster, según la cual la masa fundida de poliéster se libera de acetaldehído mediante la introducción de un gas inerte en la masa fundida y una desgasificación siguiente. El inconveniente reside en que la desgasificación de la masa fundida de poliéster es muy exigente en cuanto a las condiciones previas que deben cumplir los aparatos y no es factible una realización de este procedimiento a gran escala.

- 50 El documento US 4.837.115 enseña otra solución mediante la adición de una poliamida al poliéster. La adición de poliamidas, sin embargo, presenta el inconveniente de que éstas no son miscibles con los poliésteres y producen un enturbiamiento del poliéster, lo que reduce considerablemente la claridad y transparencia del producto elaborado (por ejemplo, de la botella). Al mismo tiempo, la degradación térmica de las poliamidas causa notables decoloraciones de la matriz.

- 55 En los documentos US 5.656.221 y US 5.258.233 se describe la combinación de estos dos modos de proceder, la adición de poliamidas y la desgasificación de la masa fundida de poliéster. Sin embargo, también en este caso aparecen en la misma medida los inconvenientes ya mencionados.

Con estos antecedentes, el objetivo de la invención era proporcionar un procedimiento para la fabricación de un poliéster granulado de alto peso molecular para la fabricación de recipientes para alimentos y bebidas con un bajo contenido de acetaldehído en el producto final, sin usar la condensación posterior en fase sólida (SSP) ni costosos aparatos de desgasificación.

- 5 El objetivo se alcanza mediante un procedimiento genérico con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones subordinadas 2 a 28 indican variantes ventajosas del procedimiento.

El uso del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por las partes caracterizadoras de las reivindicaciones 29 a 31.

- 10 Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento en el que la masa fundida se policondensa hasta alcanzar una masa molecular suficiente para la fabricación de estos productos. La policondensación en masa fundida se realiza en unas condiciones en las que se genera especialmente poco acetaldehído. Entre ellas se cuenta el uso de catalizadores altamente activos en una dosificación baja y su desactivación con inhibidores en cuanto se haya alcanzado la masa molecular requerida del poliéster, que se determina mediante la viscosidad intrínseca (VI). En el caso de que la concentración residual de acetaldehído que se puede alcanzar con estas medidas en la preforma
15 todavía sea demasiado alta, se añaden a la masa fundida, tras alcanzar la masa molecular requerida, sustancias que forman un enlace químico o físico con el acetaldehído presente y con el que se va formando durante el procesamiento, suprimiendo así el efecto negativo en el olor y el sabor. La policondensación se mantiene a temperaturas inferiores a 280 °C.

Estas medidas se basan en lo siguiente:

- 20 a) Uso de un catalizador altamente activo a baja concentración:

El catalizador de policondensación influye sobre la temperatura y el tiempo de permanencia necesario para alcanzar una masa molecular deseada. Por otra parte, además de la policondensación también cataliza inevitablemente la degradación térmica. En los procesos de policondensación industriales, estas relaciones se aprovechan generalmente para generar poliésteres termoestables. La alta actividad del catalizador a
25 temperaturas relativamente bajas de la masa fundida en reacción es de especial importancia. El catalizador de antimonio, usado hasta ahora exclusivamente en la producción a gran escala, constituye un compromiso entre reactividad y selectividad. Los catalizadores altamente activos, tales como los compuestos de titanio (IV), permiten, seleccionando una dosificación baja y temperaturas de reacción bajas, mejores compromisos respecto al aumento de la masa molecular y la degradación térmica.

- 30 b) Inhibición del catalizador de policondensación tras alcanzar la masa molecular deseada:

Durante la policondensación en masa fundida es importante que el catalizador no sea inhibido por estabilizadores añadidos. Sin embargo, en cuanto se haya alcanzado la masa molecular deseada, su función se ha cumplido y su actividad posterior consiste únicamente en la catálisis de reacciones no deseadas, tales como la disociación térmica del éster y la producción de acetaldehído y grupos éster vinílico. Una
35 característica de la presente invención consiste en reducir la producción posterior de productos de degradación por el catalizador y, con ello, en fabricar un poliéster termoestable. Esto se lleva a cabo añadiendo, además del aditivo que liga acetaldehído, un estabilizador frente a la degradación térmica una vez alcanzada la masa molecular deseada de la masa fundida; por ejemplo, los catalizadores de titanio (IV) se pueden inhibir mediante la adición de un estabilizador con contenido de fósforo. Como estabilizadores son adecuados todos los compuestos de fósforo, siempre que sean solubles en la masa fundida de poliéster o efectúen con ella una reacción a la alta viscosidad de la masa fundida que dé como resultado una fase homogénea.

Con la ayuda de esta estabilización posterior no sólo se puede desactivar el catalizador de titanio sino también, si se añade un exceso, todas las trazas de metales pesados que se incorporan en el poliéster como impurezas junto con la materia prima o que proceden de procesos abrasivos o corrosivos que se producen
45 en la instalación de policondensación. En el dimensionado de la cantidad añadida de estabilizador ya no se tiene que tener en cuenta su efecto inhibitor sobre el catalizador, como es el caso de la adición del estabilizador antes o durante la policondensación.

- c) Adición de una sustancia que liga acetaldehído:

50 Para ajustar una concentración especialmente baja de acetaldehído en la preforma, como se requiere, por ejemplo, para la fabricación de botellas de agua mineral, se prevé la adición de sustancias que ligan acetaldehído.

El aditivo que liga acetaldehído se añade en una concentración que no sólo liga el acetaldehído libre ya presente en el poliéster en el punto de alimentación. Más bien se usa un cierto exceso respecto a esta
55 concentración de acetaldehído libre. Este exceso liga el acetaldehído que todavía se genera entre el punto

de alimentación en la masa fundida y la granulación. Además debe ligar el acetaldehído recién formado durante la refusión y el moldeo por inyección para que en la preforma estén presentes menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm.

De esta descripción resulta evidente que se ha de añadir tanto más aditivo que liga acetaldehído cuanto mayor sea el contenido de acetaldehído libre y de grupos éster vinílico terminales (el precursor a partir del cual se puede formar de nuevo acetaldehído libre) en la masa fundida de poliéster en el punto de alimentación. Los aditivos de acuerdo con la invención en principio son, respecto a su masa, más caros que el poliéster con el que se mezclan. Además presentan también efectos negativos sobre el poliéster. Éstos consisten en especial, dependiendo del tipo de compuesto, en un amarilleo más o menos intenso del producto. Por lo tanto, la invención incluye un daño térmico lo más ligero posible del poliéster durante la policondensación y hasta la granulación. El objetivo de la invención es asimismo que la alimentación del aditivo que liga acetaldehído se lleve a cabo en la masa fundida después de la policondensación. Inmediatamente después de la policondensación, la concentración de acetaldehído libre en la masa fundida es de 1 a 10 ppm y, por tanto, muy baja debido al vacío que reina en el reactor. No ha resultado eficaz añadir el aditivo que liga acetaldehído a la masa fundida antes de llegar al reactor final. En este caso se tendrían que añadir cantidades de él que se encuentran muy por encima del 1 % y que, por lo tanto, no son admisibles económicamente ni desde el punto de vista de la calidad del producto.

El enturbiamiento en el producto final se puede evitar eligiendo la composición y masa molecular de la amida que liga acetaldehído, de tal manera que el índice de refracción de la amida sea igual al del poliéster.

La fuente del acetaldehído libre y ligado es la degradación térmica del poliéster. Químicamente se trata de una disociación de éster que se favorece por altas temperaturas y largos tiempos de permanencia. En el caso de los poliésteres catalizados por antimonio se sabe que la energía de activación de la degradación térmica, con aproximadamente 190 kJ/mol, es bastante más elevada que la de la policondensación (55 kJ/mol). Por lo tanto, con cada grado que baje la temperatura durante la policondensación se reducirá bastante más la degradación térmica que la velocidad de la policondensación. Sin embargo, la disminución de la temperatura está limitada, puesto que la viscosidad de la masa fundida aumenta a medida que baja la temperatura. Una viscosidad elevada provoca una mayor degradación térmica en zonas estancadas de la masa fundida (ausencia de mezclado), especialmente en la proximidad de paredes rígidas. La superposición de las influencias positivas y negativas da como resultado una temperatura óptima que, además del catalizador, depende también del modelo del reactor de policondensación. Los reactores finales del modelo "Discage" han resultado ser especialmente adecuados al mantener aún una velocidad de policondensación suficiente con una degradación térmica ligera, también a temperaturas de la masa fundida tan bajas como 270 °C.

Las medidas mencionadas para reducir el contenido de acetaldehído permiten limitar la cantidad necesaria de estos aditivos a una concentración inferior al 1 % en masa. Esto es necesario por motivos económicos y porque estas sustancias presentan también efectos secundarios negativos para el producto (color, pérdida de masa molecular del poliéster).

La policondensación se realiza preferentemente a una temperatura inferior a 275 °C.

La adición del inhibidor se lleva a cabo preferentemente cuando la viscosidad intrínseca (VI) de la masa fundida de poliéster se encuentre entre 0,73 y 0,92.

Preferentemente se añade al ácido tereftálico un ácido dicarboxílico adicional, como, por ejemplo, el ácido isoftálico o el ácido adípico, en una concentración de hasta el 10 % en moles.

Se prefiere añadir, además del etilenglicol, otros alcanodíoles y/o polioles adicionales en una concentración de hasta el 5 % en moles.

Para la producción de poliésteres en masa fundida con masas moleculares de hasta 40.000 g/mol y con una degradación térmica mínima (o una concentración mínima de acetaldehído y grupos éster vinílico terminales), que hasta ahora no se ha practicado, ha resultado preferente una dosificación especialmente baja del catalizador de titanio, inferior a 0,1 mmol/mol de ácido dicarboxílico, pudiéndose fabricar de este modo un poliéster especialmente termoestable. En este caso no es necesario el uso adicional de cobalto, como enseña el documento EP 0827518 para la fabricación de polímeros precursores con una masa molecular media de hasta aproximadamente 20.000 g/mol para compensar el efecto inhibidor de los estabilizadores con contenido de fósforo. Muy preferentemente, la concentración del catalizador con contenido de titanio se elige < 0,05 mmol/mol de ácido dicarboxílico. En los ensayos de policondensación se observó sorprendentemente que 0,02 mmol/mol de titanio/ácido dicarboxílico todavía poseen el mismo efecto catalítico a 270 °C que 0,3 mmol/mol de antimonio.

Como catalizadores se prefieren los catalizadores con contenido de titanio, y especialmente los compuestos orgánicos de titanio (IV).

Ha resultado ventajoso usar como inhibidor un compuesto de fósforo, especialmente un compuesto orgánico de fósforo. Entre ellos se cuentan muchos ésteres del ácido fosfórico y del ácido fosforoso, así como de los ácidos

fosfónico y fosfonoso. Se prefieren los compuestos de fósforo que no dejan en el poliéster productos de disociación desagradables o incluso peligrosos y cuyos productos de disociación escapan fácilmente del granulado o de la masa fundida durante el procesamiento posterior. Tampoco deben provocar la degradación de la cadena y, con ello, la pérdida de masa molecular cuando se mezclan con la masa fundida.

- 5 Es especialmente adecuado en este sentido el fosfato de trietilo o de trimetilo.

Las formas de adición adecuadas son las de líquido o de sólido en polvo en forma pura o mezclada con el aditivo que liga acetaldehído.

- 10 Preferentemente se elige una concentración del compuesto orgánico de fósforo de al menos 1 mol/mol de compuestos de Ti. Para la fabricación industrial de poliéster no era practicable hasta ahora el mezclado de cantidades tan pequeñas de estabilizadores de fósforo debido al costoso proceso de mezclado y de homogeneización en la masa fundida altamente viscosa. En el procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo, se puede combinar este proceso de mezclado con la adición de los aditivos que ligan acetaldehído, de manera que esto no significa ningún coste adicional.

- 15 Se descubrió sorprendentemente que los poliésteres, que están compuestos por ácido tereftálico y etilenglicol y que contienen hasta un 5 % en moles de otros ácidos dicarboxílicos, tales como ácido isoftálico, ácido adípico, y/u otros alcanodiolos, tales como butilenglicol, hexanodiol, y que presentan un contenido de acetaldehído libre de hasta 100 ppm, presentan un contenido de acetaldehído libre inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm, tras el mezclado intenso y la transformación con un compuesto monomérico o de bajo peso molecular formado por un ácido policarboxílico y la diamina de un hidrocarburo alifático o aromático.

- 20 Para la adición de las sustancias que ligan acetaldehído han demostrado ser especialmente útiles las amidas de ácidos policarboxílicos con aminas polifuncionales que contienen al menos dos grupos amino libres. Se eligen muy preferentemente amidas que están compuestas por ácidos dicarboxílicos y diaminas de un hidrocarburo y que presentan preferentemente una masa molecular inferior a 2.000 g/mol. Se observó que estas amidas, cuando se añaden en cantidades pequeñas de hasta aproximadamente un 1 % en masa a una masa fundida de poliéster, proporcionan, al contrario que las poliamidas según el estado de la técnica, una mayor transparencia y claridad de los productos fabricados con su ayuda.

Las amidas adecuadas se pueden fabricar mediante una reacción de condensación a partir de los ácidos dicarboxílicos y las diaminas mencionados en la Tabla 1.

- 30 Otra amida adecuada se puede fabricar mezclando una diamina orgánica, por ejemplo 1,3-bis-(aminometil)-benceno, con la masa fundida de poliéster a una temperatura de 265 a 290 °C y en una relación de masa de 1:20 a 1:200. El producto de reacción se puede enfriar y granular, y el granulado se puede añadir, después del secado, como aditivo que liga acetaldehído a una masa fundida de poliéster con una masa molecular de 20.000 a 40.000. No obstante, el producto de reacción también se puede mezclar directamente en fase fundida con más masa fundida de poliéster del mismo o diferente origen, para fabricar a partir de ella productos con AA reducido.

- 35 Los aditivos que ligan acetaldehído de acuerdo con la invención causan un mayor o menor amarilleo del poliéster y de las botellas, recipientes u hojas fabricados a partir de él. Mediante la adición preferente de colorantes azules y rojos solubles en la masa fundida en una concentración muy baja a la masa fundida de poliéster se puede conferir al producto final una tonalidad neutra o ligeramente azulada. De este modo se puede compensar el matiz amarillo causado por los aditivos que ligan acetaldehído de acuerdo con la invención o ajustar un tono de color deseado.

- 40 Como colorantes son adecuados los del grupo de las antraquinonas, por ejemplo de la serie Estofil S, en especial los tipos Estofil blue S-RLS y Estofil red S-FBL. Han resultado ser suficientes concentraciones inferiores a 5 ppm, preferentemente inferiores a 2 ppm, para ajustar una tonalidad neutra o ligeramente azulada. Estos colorantes se pueden añadir en forma de suspensión muy diluida en etilenglicol durante el proceso de policondensación, preferentemente una vez concluida la esterificación o transesterificación.

- 45 Con la ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención es posible fabricar un granulado con una cristalinidad claramente menor. Mientras que un granulado que procede de la condensación posterior en fase sólida presenta una cristalinidad del 50 al 60 %, medida mediante la densidad del granulado, el granulado según el procedimiento de acuerdo con la invención sólo presenta una proporción cristalina de alrededor del 40 %. Se pueden aplicar temperaturas más bajas que en el granulado procedente de la policondensación posterior en fase sólida para lograr una fusión completa en el tornillo sin fin plastificante de una máquina de moldeo por inyección. Esto se traduce en una menor formación nueva de acetaldehído.

- 50 El procedimiento de acuerdo con la invención abre una nueva vía para conducir las masas fundidas de poliéster directamente, sin una granulación ni cristalización intermedias, a una máquina de moldeo por inyección y elaborar a partir de ellas preformas, como se describió, por ejemplo, en el documento DE 19505680. Según el procedimiento de acuerdo con la invención se puede prescindir de la extrusora allí usada. Esto supone una considerable ventaja de costes, puesto que estas extrusoras son caras y sólo se pueden construir con capacidades limitadas.

Ha resultado esencial mezclar intensamente el bloqueante de acetaldehído y el inhibidor para el catalizador con la masa fundida de poliéster. Para ello es adecuada una extrusora de husillo doble, en la que se alimenta la masa fundida de poliéster y en cuya zona de entrada se dosifica el aditivo en forma líquida (fundida) o sólida (como granulado o polvo con un tamaño medio de grano $< 0,1$ mm). La extrusora de husillo doble dispone de una zona de

5 desgasificación en la que, mediante la aplicación de vacío, se separan los productos de disociación de bajo peso molecular de la reacción química entre los aditivos y el poliéster por evaporación de la masa fundida. En el caso del aditivo que reduce el acetaldehído se trata normalmente de agua, que sin esta posibilidad de separación produciría una mayor o menor degradación hidrolítica del poliéster dependiendo de la cantidad añadida del aditivo.

Según la invención se separa una corriente parcial de la corriente de masa fundida y se hace pasar a través de una extrusora de husillo doble. En ésta se dosifican los aditivos y se mezclan intensamente con la corriente parcial. Después de la desgasificación se vuelve a reunir la corriente parcial con la corriente principal. Por último, ésta se mezcla intensamente y se homogeneiza. Esto se puede llevar a cabo en un mezclador estático o dinámico. Este sistema presenta la ventaja de que cuando los rendimientos de la instalación son altos, la cara extrusora de husillo

10 doble no tiene que dimensionarse para toda la corriente de masa fundida sino sólo para una corriente parcial, que típicamente comprende aproximadamente un 10 % de la corriente total. La combinación, todavía necesaria, con un mezclador estático o dinámico para mezclar las corrientes parcial y principal produce menos gastos de inversión que una extrusora de husillo doble dimensionada para la corriente completa.

El procedimiento se realiza preferentemente de manera que la etapa final de la policondensación se realiza en un reactor con un rotor que está configurado en forma de un cilindro hueco provisto de caladas y en el cual están

20 sujetos unos discos en forma de anillo para la formación de una película de masa fundida y para el transporte de la masa fundida de polímero. Este tipo de reactor se describe con más detalle en el documento EP 0719582.

El procedimiento se usa para la fabricación de envases para alimentos y bebidas. Se prefiere la fabricación de botellas para bebidas y de hojas de embalaje.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante la Fig. 1 y los siguientes ejemplos de realización.

El poliéster se fabrica en un proceso continuo por esterificación de ácido tereftálico (TPA) con etilenglicol (EG). A partir de un 98 % en moles de TPA y un 2 % en moles de ácido isoftálico (IPA) se prepara una pasta con 1,15 veces la cantidad molar de etilenglicol respecto a la suma de TPA e IPA. La pasta se introduce en un reactor de esterificación, en el que se alcanza un rendimiento de esterificación de más del 90 % a una presión de 2,2 bar (absoluta) y una temperatura de 265 °C, con un tiempo de permanencia de 90 minutos. El reactor está conectado a

25 una columna de rectificación, en la que los vapores generados durante la reacción de esterificación se separan en agua y etilenglicol, retornando el EG al reactor y abandonando el agua al proceso.

El producto del primer reactor de esterificación llega a un segundo reactor en el que se impulsa la esterificación, hasta que la concentración de los grupos carboxilo terminales sea inferior a 250 mmol/kg y el grado de policondensación superior a 6. En este reactor se alimenta como catalizador titanato de tetrabutilo en forma de una solución al 1 % en etilenglicol y se mezcla. La cantidad del catalizador asciende a 0,04 mmol/mol de ácido dicarboxílico. La presión en este reactor es presión ambiente, la temperatura asciende a 270 °C, el tiempo de permanencia es de aproximadamente 1 hora. Adicionalmente se alimenta una cantidad de 1,2 ppm, respecto a la masa del poliéster, de un colorante de antraquinona azul, termoestable, soluble en poliéster, suspendido en EG, y se mezcla con la masa fundida.

35

La condensación previa siguiente tiene lugar en el plazo de otra hora a un vacío de 30 mbar y una temperatura de 270 °C. El grado de policondensación aumenta a 30 y los grupos carboxilo terminales disminuyen a aproximadamente 70 mmol/kg. Los pasos de procedimiento posteriores están representados en la Fig. 1.

Este condensado previo (1) pasa a la etapa final de la policondensación (2), que se realiza en un reactor con agitador de cesta horizontal del modelo "DISCAGE-C" de la empresa INVENTA-FISCHER. En este reactor, la temperatura de la masa fundida aumenta gradualmente de 270 °C en la entrada a 275 °C en la salida. El tiempo de permanencia asciende a 120 minutos, el vacío (3) se regula como media a 0,7 mbar de manera que la viscosidad de la masa fundida, medida en línea detrás del reactor con un viscosímetro capilar, permanezca constante y la viscosidad intrínseca (VI) ascienda a 0,85.

45

Los vapores procedentes de los reactores de condensación previa y de policondensación se condensan con EG frío en condensadores de lluvia del modelo INVENTA-FISCHER y los gases residuales se aspiran con la ayuda de bombas de vapor de cuatro etapas.

50

La corriente de masa fundida se extrae del reactor final con una bomba de engranajes (4) y se divide, eventualmente después de atravesar un filtro para masa fundida con tamiz recambiable continuo, en dos corrientes parciales (6 y 7). La división se lleva a cabo de manera que un 10 % de la corriente total (5) se conduce a través de una extrusora de husillo doble (8). En la extrusora de husillo doble se añade a la masa fundida de poliéster un 5 % de di(4-aminometilbencilamida) del ácido tereftálico en forma fundida (9) y se mezcla intensamente. Al mismo tiempo, pero en otro punto de alimentación, se introduce en la masa fundida, en la extrusora de husillo doble,

55

fosfato de trietilo (líquido) en forma pura, ascendiendo la cantidad a 0,06 mmol/mol de ácido dicarboxílico. Los productos de disociación de bajo peso molecular que se generan por reacción química de las sustancias añadidas con la masa fundida de poliéster se eliminan de la masa fundida con la ayuda de vacío a través de un manguito de desgasificación (10). Tras abandonar la extrusora, esta corriente de masa fundida (11) se reúne con la corriente principal (7). La corriente reunida se homogeneiza en un mezclador estático del tipo Kenics (12) y se conduce a una instalación de granulación (14). El tiempo de permanencia de la masa fundida entre la bomba de descarga del acabador y la instalación de granulación se limita a menos de 20 minutos mediante un dimensionado adecuado de los conductos. El granulado presenta un contenido de AA libre de 3 ppm, medido mediante el sistema BIP.

El granulado amorfo llega a un cristizador (15) continuo, descrito, por ejemplo, en el documento EP 05975155, con un tiempo medio de permanencia de 20 minutos, en el que se calienta a 170 °C bajo movimiento intenso y pasa al estado semicristalino. Tras enfriarlo a por debajo de 60 °C, el granulado (16) está listo para el embalaje, el almacenamiento o el transporte.

La masa fundida presente después del mezclador estático también se puede alimentar directamente (13), a través de un sistema de distribución de masa fundida, en máquinas de moldeo por inyección que se hacen funcionar en paralelo y se puede procesar para dar preformas de botellas.

Para la fabricación de preformas de botellas para bebidas, el granulado se conduce a un secador de poliéster continuo, por ejemplo del modelo INVENTA-FISCHER. En el lecho móvil, a través del cual se hace pasar a contracorriente aire seco de 160 °C con un punto de condensación de -30 °C, el granulado se calienta a esta temperatura y se seca hasta obtener una humedad residual inferior a 50 ppm en un tiempo de paso de 5 horas. El granulado seco fluye hacia el tornillo sin fin plastificante de una máquina de moldeo por inyección, donde se procesa para dar una masa fundida de 275 °C. La máquina presiona la masa fundida en porciones a través de un sistema de canales en un molde refrigerado con 96 cavidades. Tras enfriar brevemente se abre el molde y se expulsan las preformas acabadas. La duración del ciclo asciende a 15 segundos. El contenido de acetaldehído en la pared de la preforma asciende como media a 5 ppm, medido mediante el sistema BIP en la preforma molida y homogeneizada.

Los ejemplos 1 a 4 son ilustrativos.

Ejemplo 1

Se mezclan 990 g de poli(tereftalato de etileno) granulado, compuesto por un 99 % en moles de ácido tereftálico, un 1 % en moles de ácido isoftálico y etilenglicol, con una viscosidad intrínseca $VI = 0,8$, y que presenta un contenido de acetaldehído libre de 40 ppm, con 10 g de di(4-aminometilbencilamida) del ácido tereftálico y se funden en una extrusora de husillo doble a una temperatura de 270 a 280 °C, se mezclan en la masa fundida, se extruye una barra y se vuelve a granular. El granulado contiene 0,5 ppm de acetaldehído libre.

Ejemplo 2

En una extrusora se mezclan 900 g de poli(tereftalato de etileno) como en el ejemplo 1 con 100 g de di(4-aminometilbencilamida) del ácido tereftálico y se extruye una barra y se granula.

Ejemplo 3

Se mezclan 900 g de PET como en el ejemplo 1 con 100 g de PET granulado, preparado según el ejemplo 2, y en una extrusora se funden, se mezclan, se extruyen y se vuelven a granular. El granulado contiene 1,0 ppm de acetaldehído libre.

Ejemplo 4

Se mezclan 990 g de PET granulado como en el ejemplo 1 con 10 g de di(4-aminometilbencilamida) del ácido adípico y en una extrusora se funden, se mezclan, se extruyen y se vuelven a granular como en el ejemplo 1. El granulado contiene 0,6 ppm de acetaldehído libre.

Ejemplo 5

En una instalación continua para la fabricación de poli(tereftalato de etileno) se obtiene del acabador una corriente de masa fundida en la que el PET presenta una masa molecular media de 30.000 g/mol y un contenido de acetaldehído libre de 45 ppm. La corriente de masa fundida se divide de manera que 1/10 de la corriente total se separa y se pasa a través de una extrusora de husillo doble. En la extrusora se mezcla la masa fundida de PET con un 10 % de di(4-aminometilbencilamida) del ácido tereftálico. A continuación se vuelven a reunir las corrientes de masa fundida 1 y 2, se mezclan en un mezclador estático y se introducen en una instalación de granulación. El granulado presenta un contenido de acetaldehído libre de 1,5 ppm.

El granulado se seca hasta una humedad residual de 50 ppm, se funde en una máquina de moldeo por inyección y

se conforma para dar preformas. El contenido de acetaldehído en la pared de la preforma asciende como media a 4 ppm.

Tabla 1

Componente de ácido dicarboxílico	Componente de diamina
Ácido tereftálico	1,3-Bis-(aminometil)-benceno
Ácido tereftálico y ácido adípico	Hexametilendiamina
Ácido tereftálico y ácido adípico	Hexametilendiamina y 1,3-bis-(aminometil)-benceno

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de poliésteres con un contenido reducido de acetaldehído libre a partir de ácido tereftálico y etilenglicol a través de una policondensación catalizada en masa fundida, en el que
 - a) el catalizador se añade antes de la policondensación,
 - 5 b) tras alcanzar una viscosidad intrínseca (VI) de la masa fundida de entre 0,63 y 1,00, que se alcanza sin la condensación posterior en fase sólida, se añade un inhibidor para desactivar el catalizador y
 - c) a continuación se añade un exceso de una sustancia que liga acetaldehído libre, de modo que también se liga acetaldehído liberado posteriormente,
- 10 manteniéndose durante todo el proceso de policondensación una temperatura inferior a 280 °C, y en los pasos b) y c) se separa de una corriente de masa fundida, procedente de una policondensación continua, una corriente parcial de la masa fundida, en la que se dosifican y mezclan los aditivos en una extrusora con posibilidad de desgasificación, eliminándose de la masa fundida los productos de degradación de bajo peso molecular mediante vacío, y la corriente parcial a continuación se vuelve a reunir y mezclar intensamente con la corriente principal de la masa fundida.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la policondensación se realiza a una temperatura inferior a 275 °C.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso b) se añade el inhibidor a una viscosidad intrínseca (VI) de entre 0,73 y 0,92.
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** además del ácido tereftálico se añade otro ácido dicarboxílico adicional, como por ejemplo ácido isoftálico o ácido adípico, en una concentración de hasta un 10 % en moles.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** además del etilenglicol se añaden otros alcanodiolos y/o polioles adicionales en una concentración de hasta un 5 % en moles.
- 25 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso a) la concentración del catalizador es inferior a 0,1 mmoles/mol de ácido dicarboxílico.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso a) la concentración del catalizador es inferior a 0,05 mmoles/mol de ácido dicarboxílico.
- 30 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso a) se usa un catalizador con contenido de titanio.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso a) se usa un compuesto orgánico de Ti(IV).
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso b) se usa un inhibidor con contenido de fósforo.
- 35 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso b) se usa un compuesto orgánico de fósforo.
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso b) se usa fosfato de trimetilo o de trietilo.
- 40 13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso b) la concentración del compuesto orgánico de fósforo asciende al menos a 1 mol/mol de titanio.
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto orgánico de fósforo se añade a la masa fundida junto con el aditivo que liga acetaldehído.
- 45 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) se usa la amida de un ácido policarboxílico y una amina polifuncional que contiene al menos dos funciones amino libres.
16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) se usa la amida de un ácido dicarboxílico y una diamina.

17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) la amida presenta una masa molecular media inferior a 2.000.
18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) se usa la amida en una concentración inferior al 1 % en masa.
- 5 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) se usa como ácidos dicarboxílicos el ácido tereftálico y/o el ácido adípico y como diamina la hexametildiamina y/o el 1,3-bis-(aminometil)-benceno.
20. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) se usa como ácido dicarboxílico el ácido tereftálico y como diamina el 1,3-bis-(aminometil)-benceno.
- 10 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el paso c) se añade únicamente una diamina, como, por ejemplo, la hexametildiamina o el 1,3-bis-(aminometil)-benceno, que forma amidas con los ácidos dicarboxílicos presentes en la masa fundida de poliéster.
22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** durante o después de la policondensación se añade un colorante soluble en el poliéster para corregir el color del producto final.
- 15 23. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** durante o después de la policondensación se añaden colorantes del grupo de las antraquinonas.
24. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el colorante se añade en una concentración inferior a 5 ppm.
- 20 25. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la masa fundida de poliéster se granula después de la policondensación y después de mezclar todos los aditivos, y el granulado amorfo se cristaliza.
26. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la proporción cristalina del granulado, medida a través de la densidad, es inferior al 40 %.
- 25 27. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la masa fundida de poliéster se conduce directamente después de la policondensación y después de mezclar los aditivos a máquinas de moldeo por inyección para la fabricación de preformas.
28. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la etapa final de la policondensación se realiza en un reactor con un rotor, que está configurado en forma de un cilindro hueco provisto de caladas y en el que están sujetos unos discos en forma de anillo para la formación de una película de masa fundida y el transporte de la masa fundida de polímero.
- 30 29. Uso del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes para la fabricación de envases para alimentos y bebidas.
30. Uso del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 28 para la fabricación de botellas para bebidas.
- 35 31. Uso del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 28 para la fabricación de película de envasado.

