

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 443**

51 Int. Cl.:

C08G 63/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10709411 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2406299**

54 Título: **Proceso para hacer tereftalato de polietileno**

30 Prioridad:

13.03.2009 EP 09075114

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2014

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA**

72 Inventor/es:

**RAO, MUMMANENI VENKATESWARA;
AL-MUNIF, MUNIF y
BASHIR, ZAHIR**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 436 443 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

Proceso para hacer tereftalato de polietileno

5 La invención se refiere a un proceso para hacer tereftalato de polietileno (PET) a partir de etilenglicol (EG), ácido tereftálico purificado (PTA) y opcionalmente hasta el 30 % en moles de comonomero, utilizando un sistema catalizador que consiste esencialmente en compuestos de antimonio (Sb), cinc (Zn) y fósforo (P), que comprende las etapas de a) esterificar EG y PTA para formar tereftalato de dietilenglicol y oligómeros (DGT), y b) policondensar el DGT en fase de fusión para formar poliéster y EG.

10 Tal proceso es conocido, por ejemplo, a partir de la solicitud de patente EP1574539A1. Este documento describe un proceso en el que se hacen reaccionar PTA y EG en presencia de un sistema catalizador que consta de 15-150 ppm de compuesto de Zn y 40-160 ppm de compuesto de Zn como componentes catalíticos activos y 10-30 ppm de ácido fosfórico como componente de estabilización. En los experimentos documentados, los componentes del catalizador se añadieron junto con PTA, EG y opcionalmente otros componentes en el comienzo de la etapa de esterificación a), mientras que el ácido fosfórico se añadió al final de la esterificación. En comparación con un catalizador de Sb estándar, este sistema catalizador está indicado no solo para aumentar la productividad tanto de la policondensación en fase de fusión como de una etapa posterior de policondensación en fase sólida (SSP), sino también para mejorar las propiedades ópticas del PET, es decir, mayor transparencia y reducción del color grisáceo generalmente atribuido a los residuos del catalizador de Sb.

Los poliésteres como el PET son bien conocidos en la técnica, y se utilizan ampliamente en aplicaciones tales como fibras textiles e industriales, películas y láminas, y recipientes, especialmente botellas. Los procesos iniciales para la producción de PET utilizaban tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (también llamado monoetilenglicol) (EG) como precursores, pero la mayoría de las plantas de producción utilizan actualmente ácido tereftálico purificado (PTA) y EG como materias primas, debido a motivos de economía del proceso. En este caso, en primer lugar se forma un oligómero o prepolímero de baja masa molecular por esterificación de PTA con un exceso molar de EG para dar lugar a tereftalato de dietilenglicol (también conocido como tereftalato de bishidroxietilo) y oligómeros del mismo (DGT), siendo el agua el principal subproducto de destilación (etapa a). En general, esta etapa transcurre autocatalizada, si bien puede acelerarse mediante la adición de catalizador. Posteriormente, el DGT se somete a policondensación por transesterificación para formar poliéster de mayor masa molecular (etapa b). En esta etapa, el DGT se calienta hasta aproximadamente 280 °C en condiciones de alto vacío para llevar a cabo la reacción de policondensación en fase de fusión con eliminación del EG liberado en la reacción de policondensación. Debido a que la transesterificación es una reacción lenta, la etapa de policondensación suele transcurrir catalizada. Este catalizador se puede añadir en la etapa b), pero puede también incluirse ya en la etapa a). La masa fundida se descarga y se convierte en gránulos una vez que se alcanza una masa molecular deseada, lo que se refleja en los valores de viscosidad intrínseca (VI). La producción de PET a escala comercial se basa generalmente en un sistema continuo de PTA que utiliza varios reactores en serie tal como describe, por ejemplo, S.M. Aharoni en "Handbook of Thermoplastic Polyesters", vol. 1, chapter 2, Editor S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002; y por V.B. Gupta y Z. Bashir en "Handbook of Thermoplastic Polyesters", vol. 1, chapter 7, Editor S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002. Típicamente, tal sistema utiliza un recipiente en el que se mezclan EG, PTA, catalizador y aditivos para formar una pasta; uno o más reactores de esterificación; uno o más reactores de prepolicondensación, seguido(s) por un reactor de acabado a alto vacío para las etapas finales de policondensación. El poliéster formado puede extrudirse en filamentos, enfriarse en agua y cortarse para formar gránulos o virutas. El PET utilizado en aplicaciones de películas y fibras presenta típicamente una VI comprendida en el intervalo de 0,55 a 0,65 dl/g; las películas y fibras de PET también pueden producirse directamente por extrusión de la masa fundida desde el reactor de policondensación. Para la resina de calidad para botellas de PET, en general se requieren polímeros con VI comprendidas en el intervalo entre 0,75 y 0,85 dl/g con bajo contenido residual de acetaldehído. En este caso, se utiliza un proceso dividido para alcanzar este valor de VI, logrando al mismo tiempo una baja cantidad de acetaldehído. La práctica general consiste en fabricar virutas de polímero con una VI intermedia de aproximadamente 0,63 dl/g por policondensación en fase de fusión, y aumentar luego la VI mediante la posterior policondensación en fase sólida (SSP). Este procedimiento dividido permite producir una resina de alta VI con cantidades mínimas de acetaldehído, que es un subproducto de degradación que afecta al sabor de las bebidas envasadas en botellas de PET. El dietilenglicol (DEG) es un diol generado a partir del etilenglicol a través de una reacción secundaria y también se incorpora a la cadena del PET. La presencia de DEG como comonomero reduce las temperaturas de transición vítrea y de fusión del PET, pero no es deseable su presencia en concentraciones demasiado elevadas. La tecnología de fase de fusión y SSP se describe, por ejemplo, en la Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 2ª ed, volumen 12, John Wiley and Sons, New York (1988), y en el "Handbook of Thermoplastic Polyesters", vol. 1, capítulo 7, Editor S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002.

60 Los catalizadores empleados actualmente en más del 90 % de la producción de PET a escala industrial se basan en antimonio (Sb), principalmente en triacetato de antimonio o trióxido de antimonio. Típicamente, se utiliza alrededor de 200-300 ppm de Sb (sobre la base de PET) para lograr una reacción suficientemente rápida. Una desventaja del uso de compuestos catalizadores basados en antimonio es el color grisáceo del PET que aparece como resultado de la precipitación de partículas de antimonio metálico. Adicionalmente, el antimonio es bastante caro y presenta algunos problemas ambientales. Diversas publicaciones tratan sobre sistemas de catalizadores para PET que combinan Sb con un segundo o tercer compuesto metálico para dar como resultado algún efecto sinérgico. Por

ejemplo, los documentos US 5008230 y US 5166311 describen un catalizador de tres componentes basado en antimonio, 5-60 ppm de cobalto y/o cinc y 10-150 ppm de cinc, magnesio, manganeso o calcio. Dado que el cinc puede estar presente en los componentes segundo y tercero, también se contempla una composición bimetálica con 150-650 ppm de antimonio y 5-210 ppm de cinc. Los componentes del catalizador se pueden añadir en cualquier momento antes o durante la policondensación y permitirían reducir los tiempos de policondensación en fase de fusión al menos un tercio, en comparación con el catalizador de antimonio convencional. Otras publicaciones de patentes que tratan sobre composiciones de catalizador de Sb-Zn incluyen los documentos US 5162488 y EP 0399742. Las reivindicaciones del documento US 5623047 señalan que es posible mejorar el aspecto óptico del PET fabricado mediante el proceso de PTA mediante la introducción de un acetato de metal alcalino como tercer componente, además de antimonio y al menos uno de entre cobalto, magnesio, cinc, manganeso y plomo. El documento US 5608032 describe un sistema catalizador que contiene 10-1000 ppm de Sb, 10-500 ppm de al menos uno de entre Co, Mg, Zn, Mn, Ca y Pb, y 10-500 ppm de un compuesto de P; todos los componentes se añaden a la etapa de esterificación.

En un proceso de producción de PET tal como ha descrito anteriormente, el EG formado se elimina de la mezcla de reacción durante la etapa de policondensación, de tal manera que continúe la reacción en equilibrio. El EG retirado, también denominado glicol consumido, preferentemente se vuelve a utilizar o se recicla en el proceso por razones de eficiencia y control de costes. En el documento DE 19537930 se describe un proceso continuo para la fabricación de poliésteres como PET, en el que el EG destilado se utiliza, tras la eliminación del agua y de otros componentes de bajo punto de ebullición, en la etapa inicial de preparación de pasta en combinación con EG nuevo o virgen y ácido fosfórico (o un éster de glicol de los mismos). En este proceso, el catalizador metálico, a base de Sb, Ti, Ge, Sn, Zn, Mn o mezclas de los mismos, únicamente debe añadirse después de que haya transcurrido el 65-80 % del tiempo total de esterificación con el fin de controlar las propiedades ópticas del PET. El documento US 4146729 se refiere a un proceso continuo de esterificación directa para el PET, en el que el EG eliminado se recupera para su reutilización en la etapa de preparación de la suspensión mediante la aplicación de una columna de rectificación. En el documento WO 9916537 se propone el uso de una filtración con membranas de flujo cruzado como alternativa a las etapas de destilación con el fin de purificar el glicol consumido y convertirlo en adecuado para su reciclado en la preparación de pasta. En términos generales, estos documentos no comentan nada sobre los efectos de la reutilización del EG en el proceso de polimerización del PET o en las propiedades del polímero. En el documento WO 2004076513 se describe que se obtiene una mejora de los resultados de color y transparencia del PET si el EG consumido se purifica mediante la hidrogenación de las impurezas en el glicol antes de reutilizarlo en el proceso.

Una desventaja del proceso conocido para la fabricación de PET a partir de EG, PTA y opcionalmente hasta el 30 % en moles de comonomero, utilizando un sistema catalizador que consiste esencialmente en compuestos de Sb, Zn y P, que comprende las etapas de a) esterificar EG y PTA para formar tereftalato de dietilenglicol y oligómeros (DGT), y b) policondensar el DGT en fase de fusión para formar poliéster y EG, tal como se describe en el documento EP 1574539, es que en el caso de que el EG consumido se recicle a la etapa a) de esterificación, en lugar de utilizar únicamente EG virgen, el PET que se obtiene muestra una turbidez pronunciada en artículos moldeados tales como botellas.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un proceso para la fabricación de PET a partir de EG, PTA y opcionalmente comonomero, que no dé lugar a dichos problemas de turbidez.

Este objeto se consigue de acuerdo con la invención con un proceso en el que los compuestos de Sb y P se añaden en la etapa a) y el compuesto de Zn se añade después de la etapa a).

Con el proceso de acuerdo con la invención se puede obtener un PET que muestra un color neutro y alta transparencia óptica, también si se aplica el reciclado de EG en el proceso. El proceso puede ser aplicado a escala industrial con una alta productividad. Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la invención es que el PET obtenido muestra una buena estabilidad térmica, presenta un contenido relativamente bajo de grupos terminales de ácido carboxílico y muestra una tasa relativamente baja de regeneración de acetaldehído (AA) durante el procesamiento en fase de fusión. El PET obtenido con el proceso de acuerdo con la invención resulta, pues, eminentemente adecuado para la fabricación de artículos de envasado, especialmente para el envasado de productos alimenticios, tales como botellas que presentan excelentes propiedades mecánicas, ópticas y organolépticas.

En el proceso de acuerdo con la invención para la fabricación de PET a partir de EG y PTA y se puede utilizar opcionalmente hasta el 30 % en moles de un comonomero. Se considera que el PET es un poliéster termoplástico con una cadena polimérica sustancialmente lineal, que presenta opcionalmente cierto grado de ramificación, y que puede ser procesado en fase de fusión para lograr artículos con formas determinadas. La presencia de comonomero afectará al comportamiento de cristalización y al punto de fusión del polímero, como es bien sabido por una persona experta en la materia. Un alto contenido de comonomero puede incluso dar lugar a un copoliéster que sea sustancialmente amorfo. Típicamente, se elige una cantidad de comonomero que permita obtener un poliéster cristizable que pueda ser procesado en fase de fusión a menores valores de temperatura que el PET homopolímero para dar lugar a productos con alta transparencia óptica, pero que siga dando como resultado un artículo conformado (por ejemplo, moldeado por estirado-soplado) con buenas propiedades mecánicas (debido a la cristalización con orientación inducida). Por esta razón, la cantidad de comonomero utilizado en el proceso de

acuerdo con la invención es preferentemente de al menos el 0,5, 1,0, 1,5 o 2,0 % en moles, pero a lo sumo 10, 8, 6 o 4 % en moles.

5 En el proceso de acuerdo con la invención para la fabricación de PET a partir de EG y PTA, se puede utilizar al menos un comonomero, y los comonomeros adecuados se pueden seleccionar a partir de ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, de compuestos di- o polihidroxi o sus derivados formadores de ésteres, de ácidos hidroxicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, y de combinaciones de los mismos. Preferentemente, se utiliza como comonomero un compuesto difuncional.

10 Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos de la fórmula HOOC-R-COOH, en la que R es un grupo alquileo lineal o ramificado, un grupo arileno, un grupo alquilenilo o una combinación de los mismos. Preferentemente, R contiene entre alrededor de 2 y 30, preferentemente entre alrededor de 4 y 15 átomos de carbono. Entre los ejemplos adecuados de compuestos de ácidos carboxílicos se incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido hexadecanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-norbornanodicarboxílico y ácido dimérico; ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido 5-(metal alcalino)sulfoisoftálico, ácido difénico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 4,4'-bifenilsulfonodicarboxílico, ácido 4,4'-bifenileterdicarboxílico, ácido 1,2-bis(fenoxi)etano-p,p'-dicarboxílico, ácido pamoico y ácido antracenodicarboxílico. Más preferentemente, el comonomero es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo compuesto por ácido isoftálico, diácido naftalénico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido oxálico y ácido maleico. Lo más preferentemente, el compuesto de ácido carboxílico es ácido isoftálico.

30 Entre los compuestos hidroxifuncionales adecuados se incluyen los glicoles de alquileo de la fórmula HO-R'-OH, un polialquilenglicol de la fórmula HO-[R"-O]_n-H, o combinaciones de los mismos, en donde R' es un grupo alquileo, lineal o ramificado, que contiene entre 3 y aproximadamente 10, preferentemente entre 3 y 4 átomos de carbono, y en donde R", que es igual o diferente, es un grupo alquileo que contiene entre 1 y aproximadamente 10, preferentemente entre 1 y 5 átomos de carbono. Entre los ejemplos adecuados del compuesto a base de alcohol se incluyen los glicoles alifáticos tales como 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-butileno, 1,3-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodietanol, 1,10-decаметilenglicol, 1,12-dodecanodiol, polietilenglicol, politrimetilenglicol y politetrametilenglicol; y glicoles aromáticos tales como hidroquinona, 4,4'-dihidroxibisfenol, 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benceno, 1,4-bis(β-hidroxietoxifenil)sulfona, éter debis(p-hidroxifenilo), bis(p-hidroxifenil)sulfona, bis(p-hidroxifenil)metano, 1,2-bis(p-hidroxifenil)etano, bisfenol A, bisfenol C, 2,5-naftalendiol, y glicoles obtenidos mediante la adición de óxido de etileno a estos glicoles. Preferentemente, el comonomero hidroxilofuncional es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo compuesto por dietilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Más preferentemente, en el proceso de acuerdo con la invención se utiliza dietilenglicol y/o 1,4-ciclohexanodimetanol.

45 También se pueden utilizar como comonomero pequeñas cantidades de alcoholes polihídricos. Entre los ejemplos adecuados de alcoholes polihídricos se incluyen trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritritol, glicerol y hexanotriol. También se pueden usar ácidos hidroxicarboxílicos en combinación. Entre los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados se incluyen ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido hidroxiacético, ácido 3-hidroxibutírico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido p-(2-hidroxietoxi)benzoico, ácido 4-hidroxiciclohexanocarboxílico y sus derivados formadores de ésteres. En la presente invención también se pueden utilizar ésteres cíclicos en combinación. Entre los ejemplos de ésteres cíclicos se incluyen ε-caprolactona, β-propiolactona, β-metil-β-propiolactona, δ-valerolactona, glicólido y lactida.

55 En una forma preferente de puesta en práctica del proceso de acuerdo con la invención, se prepara un PET que contiene entre el 0,5 % y el 6 % en moles de al menos un comonomero seleccionado entre el grupo compuesto por ácido isoftálico, dietilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

60 El proceso de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo por lotes o como un proceso continuo, como es bien sabido en la técnica.

65 El proceso de acuerdo con la invención comprende una etapa a) esterificar EG y PTA y opcionalmente comonomero para formar tereftalato de dietilenglicol y oligómeros (DGT). Esta etapa puede llevarse a cabo de diversas maneras y en condiciones bien conocidas en la técnica. Típicamente, esta etapa implica inicialmente la preparación de una mezcla de EG, PTA, comonomero, componentes de catalizador y otros aditivos tales como agentes de corrección del color, tales como compuestos de cobalto y otros colorantes solubles. El EG se aplica típicamente en un exceso molar con respecto al PTA, por ejemplo, la relación de EG/PTA puede variar entre 1,1 y 3, preferentemente 1,5-2.

Posteriormente, este exceso de EG se elimina de nuevo durante la policondensación. Típicamente, la mezcla no es una solución, sino una pasta o suspensión. Además de la preparación de la mezcla en un tanque de suspensión independiente, el etapa de esterificación puede llevarse a cabo en uno o más tanques o reactores de esterificación, en los que la mezcla se calienta a temperaturas comprendidas en el intervalo de 200-300 °C, preferentemente de 230-270 °C, a una presión de aproximadamente 0,1-10 MPa. Preferentemente, se utiliza nitrógeno para evitar la oxidación. El agua formada en la reacción se retira del sistema. El resultado de la esterificación es una mezcla de tereftalato de dietilenglicol y diversos oligómeros, denominados en conjunto DGT.

En la etapa b) del proceso de acuerdo con la invención, la mezcla de DGT obtenida se hace reaccionar adicionalmente en uno o más reactores operados a temperaturas elevadas, por ejemplo en el intervalo de 240-300 °C, preferentemente de 270-290 °C, a presión reducida o con una corriente de gas inerte con el fin de facilitar la eliminación del EG formado, agua, alcoholes, aldehídos o de otros productos de reacción. Esta etapa de polimerización o policondensación en fase de fusión se lleva a cabo típicamente a una presión de 50-500 Pa, preferentemente a aproximadamente 100 Pa, para formar un precursor de poliéster que presenta una viscosidad intrínseca comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,7 dl/g, preferentemente entre 0,60 y 0,65 dl/g.

Después de la etapa de policondensación, el poliéster formado puede ser directamente extrudido en forma de fibras, filamentos, películas o hebras empleando cualquier método conocido en la técnica, tal como hilado por fusión. Tales fibras de poliéster pueden ser utilizadas como fibras industriales o textiles para ropa, entretejido de neumáticos, cuerdas, aplicaciones de ingeniería civil y construcción, en forma de hilos, tejidos, géneros de punto, redes y similares. Las hojas de PET se pueden aplicar en películas fotográficas o en envases termomoldeables.

Alternativamente, el proceso de acuerdo con la invención comprende, además, las etapas subsiguientes de c) formar el poliéster en gránulos, d) cristalizar los gránulos y e) policondensar en fase sólida el poliéster. Tal secuencia de pasos dará como resultado un PET en forma de gránulos que se puede manejar fácilmente y someterse a procesamiento adicional, y que presenta una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 0,7 dl/g, preferentemente VI de aproximadamente 0,7-1,5 dl/g, más preferentemente de aproximadamente 0,75-0,85 dl/g. Tal VI elevada, es decir, una mayor masa molar, da como resultado un producto de poliéster con una mejor combinación de propiedades, especialmente con mejores propiedades mecánicas que pueden satisfacer los estrictos requisitos impuestos a las botellas.

La granulación o peletización del PET en la etapa c) se puede realizar aplicando cualquier método conocido, y es posible obtener gránulos de diferente tamaño y forma. En la etapa d), los gránulos generalmente amorfos se cristalizan en primer lugar calentando lentamente hasta una temperatura comprendida entre la temperatura de cristalización y el punto de fusión cristalina del poliéster, con el fin de evitar la aglomeración de los gránulos durante la posterior etapa e) de policondensación en fase sólida (SSP). La etapa de SSP puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión del poliéster, preferentemente a una temperatura comprendida en un intervalo de entre aproximadamente 180 y 220 °C, a presión reducida o haciendo pasar una corriente de gas inerte, preferentemente una corriente de nitrógeno, sobre un lecho de pellets o gránulos. En la técnica se conocen diversos procesos en fase sólida. Tales procesos se describen, por ejemplo, en los documentos US4064112 y US4161578. El poliéster obtenido mediante la aplicación de la etapa de policondensación en fase sólida resulta particularmente adecuado para la producción de artículos moldeados huecos, tales como tubos, tuberías y recipientes, utilizando por ejemplo un aparato de moldeo por extrusión o de moldeo por inyección.

El proceso de acuerdo con la invención presenta la ventaja específica de que se puede obtener un PET que muestra un color neutro y alta transparencia óptica, también si el EG formado en la etapa b) de policondensación se separa y se aplica de nuevo en el proceso. Preferentemente, el EG formado se elimina del reactor o reactores aplicados por destilación y se devuelve a la etapa a), preferentemente a una etapa de preparación de pasta que forma parte de la etapa a). El proceso puede incluir opcionalmente etapas de purificación adicional del EG eliminado por destilación, como es bien conocido en la técnica, pero preferentemente el EG destilado se alimenta a la etapa a) sin etapas adicionales de purificación o reacción posterior. Por consiguiente, la invención se refiere específicamente a un proceso como se define anteriormente, en el que el EG eliminado de la etapa b) de policondensación se recicla de nuevo a la etapa a) de esterificación.

El sistema catalizador utilizado en el proceso de acuerdo con la invención consiste esencialmente en compuestos de Sb, Zn y P, que dentro de esta solicitud, se debe interpretar en el sentido de que estos son los componentes dominantes que afectan a la velocidad de las reacciones que tienen lugar. Los componentes de Sb y Zn son los verdaderos componentes catalíticos que mejoran las reacciones de esterificación y especialmente de policondensación. No obstante, también se sabe que estos componentes afectan a otras reacciones, tales como algunas reacciones de degradación. Es este el motivo, entre otros, por el que el sistema catalizador contiene un compuesto de P, compuesto que actúa como estabilizador térmico con el fin de reducir las reacciones de degradación que conducen en particular a la decoloración del polímero. Esta es una práctica común también en otros sistemas catalizadores utilizados para la producción de poliéster. Típicamente, tal compuesto de P se añade en la técnica anterior después de la etapa a), es decir, al final de la esterificación. Además de los compuestos de Sb, Zn y P, también pueden existir otros componentes metálicos presentes en el proceso, que podrían actuar como

catalizador, pero en ese caso estarían en concentraciones tan bajas que su influencia es apenas perceptible. Como ejemplos de tales componentes se incluyen los compuestos de Co, que se añaden a baja concentración (típicamente <15 ppm de CO sobre la base del poliéster) con el fin de corregir el color ligeramente amarillo del poliéster en lugar de para aumentar la velocidad de reacción.

5 El sistema catalizador utilizado en el proceso de acuerdo con la invención contiene un compuesto de Sb. Entre los compuestos de antimonio adecuados se incluyen los compuestos de Sb(III) y Sb(V) conocidos en la técnica como catalizadores de policondensación, en particular aquellos compuestos que reaccionan con EG y, más preferentemente, aquellos que son solubles en EG. Como ejemplos de compuestos adecuados se incluyen triacetato
10 de antimonio, trióxido de antimonio, tricarbonato de antimonio, glicolatos de antimonio y mezclas de los mismos. El compuesto de Sb se añade típicamente en una cantidad que da como resultado entre 15 y 220 ppm de Sb sobre la base de la masa de PET, preferentemente 50-200 ppm, más preferentemente 75-175 ppm, 100-160 ppm o 125-150 ppm.

15 El sistema catalizador utilizado en el proceso de acuerdo con la invención contiene además un compuesto de Zn. Entre los compuestos de cinc adecuados se incluyen los compuestos conocidos en la técnica como catalizadores de policondensación, en particular aquellos compuestos que reaccionan con EG y, más preferentemente, aquellos que son solubles en EG. Como ejemplos de compuestos adecuados se incluyen diacetato de cinc, óxido de cinc, carbonato de cinc, peróxido de cinc, hidróxido de cinc, haluro de cinc, sulfuro de cinc, glicolato de cinc, cinc metálico
20 y mezclas de los mismos. El compuesto de Zn se añade típicamente en una cantidad que da como resultado entre 50 y 200 ppm de Zn sobre la base de la masa de PET, preferentemente 75-175 ppm, más preferentemente 75-175 ppm, 100-150 o 120-140 ppm.

25 La cantidad total de componentes metálicos en el sistema catalizador aplicado en el proceso de acuerdo con la invención es preferentemente de 150-400 ppm, más preferentemente de 200-300 ppm.

El sistema catalizador utilizado en el proceso de acuerdo con la invención contiene además un compuesto de P. Entre los compuestos de fósforo adecuados se incluyen los compuestos conocidos en la técnica por ser compuestos estabilizantes en los poliésteres. Como ejemplos de compuestos adecuados se incluyen ácido fosfórico, ácido
30 fosforoso, ácido polifosfórico, ésteres de fosfato como fosfato de trietilo o fosfato de tributilo y mezclas de los mismos. Preferentemente, se utiliza ácido fosfórico, que da lugar a una buena reactividad de policondensación y una buena estabilidad térmica del PET, además de ser un aditivo cómodo y de bajo coste que también resulta adecuado para aplicaciones que requieran contacto con alimentos. El compuesto de P se añade típicamente en una cantidad que da como resultado entre 10 y 100 ppm de P sobre la base de la masa de PET, preferentemente 20-80 ppm, más
35 preferentemente 30-70 ppm o 40-60 ppm. La ventaja de tal concentración consiste en conservar una alta velocidad de policondensación también en el estado sólido, reduciendo al mismo tiempo la velocidad de formación de acetaldehído en el PET, especialmente su regeneración durante el procesamiento en la masa fundida.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, los componentes del sistema catalizador, que consiste esencialmente en compuestos de Sb y P, no se añaden juntos, sino que con el fin de resolver los problemas de turbidez señalados anteriormente, los compuestos de Sb y P se añaden en la etapa a) y el compuesto de Zn se añade después de la etapa a). Preferentemente, los compuestos de Sb y P se añaden junto con las materias primas PTA y EG, y opcionalmente otros aditivos, a etapa de preparación de pasta que forma parte de la etapa a), aunque también se pueden añadir con posterioridad durante la esterificación. El compuesto de Zn solo debe añadirse al final de la etapa
45 a) de esterificación, por ejemplo justo antes o durante la transferencia de la mezcla de DGT a un recipiente de reacción posterior para la realización de la etapa b) de policondensación, o al comienzo de la etapa b) de policondensación. Preferentemente, el compuesto de Zn se añade en forma de una solución en etilenglicol.

50 En una realización preferente del proceso de acuerdo con la invención, el sistema catalizador consiste esencialmente en 100-160 ppm de Sb, 100-150 ppm de Zn y 30-70 ppm de P (contenidos elementales basados en PET), más preferentemente 125-150 ppm de Sb, 120-140 ppm de Zn y 40-60 ppm de P.

55 En una realización preferente adicional del proceso de acuerdo con la invención, el sistema catalizador consiste esencialmente en 125-150 ppm de Sb añadido como triacetato de Sb, 120-140 ppm de Zn añadido como diacetato de Zn y 40-60 ppm de P añadido como ácido fosfórico.

60 En el proceso de acuerdo con la invención, también se pueden añadir otros aditivos comunes, si así se desea. Tales aditivos pueden incluir colorantes, preferentemente aquellos solubles en PET, ya sea para ajustar o corregir el color natural del PET a un tono más neutro o para dar como resultado un color deseado, como azul claro. Entre los agentes de corrección del color se incluyen compuestos de cobalto y/o tóners orgánicos como tóners de color azul o rojo, tal como se describe en el documento US5372864 o US5384377. Como otros aditivos adecuados se incluyen estabilizadores térmicos, antioxidantes, auxiliares de recalentamiento, agentes antiadherencia, lubricantes, agentes de eliminación de acetaldehído, y similares. La cantidad de dichos aditivos pueden variar hasta varios porcentajes de masa, pero en general se mantiene tan bajo como sea posible, por ejemplo, a lo sumo 5, 4, 3 o 2 % en masa.
65

El proceso de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en los reactores conocidos, como es bien sabido por la persona experta en la materia y como se describe en las referencias citadas anteriormente.

La invención también se refiere a PET obtenido con el proceso de acuerdo con la invención y que presenta propiedades favorables, PET que se puede utilizar en la formación de una gran variedad de artículos para multitud de aplicaciones diferentes, tales como fibras, tubos, perfiles, láminas y artículos de embalaje como bandejas termoformadas y botellas moldeadas por estirado-soplado a partir de preformas moldeadas por inyección.

A continuación se explicará la invención con mayor detalle mediante los siguientes experimentos.

Métodos de ensayo

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca o VI es una medida de la masa molecular del polímero y se determina por viscosimetría en solución diluida. Todas las VI se midieron en una mezcla 3:2 de solución de fenol-1,2-diclorobenceno, a 25 °C. Por regla general, se disuelven aproximadamente 8-10 virutas para producir una solución con una concentración de alrededor del 0,5 %. La VI se obtuvo a partir de la medida de la viscosidad relativa η_r , para una única concentración de polímero utilizando la ecuación de Billmeyer mostrada a continuación (véase F. W. Billmeyer, J. of Polymer Sci. 1949 IV, 83), ecuación válida para el intervalo $c = 0,5-0,65$ g/dl.

$$IV = [\eta] = 0.25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / c.$$

Color

Los parámetros de color se midieron con un HunterLab ColorFlex modelo N.º 45/0, N.º de serie CX 0969. Las virutas amorfas se utilizaron sin trituración o cristalización, en estado transparente. Generalmente, los cambios medidos también podrían ser vistos a simple vista. El color de las virutas transparentes amorfos se categorizó utilizando los valores triestímulo CIE L^* , a^* y b^* . L^* indica el brillo de las muestras, y un valor alto significa un brillo elevado. $L^* = 100$ representa un blanco perfecto; $L^* = 0$ es el negro perfecto. El valor a^* indica el contraste verde-rojo (un valor - indica tonalidad verde; un valor + indica tonalidad roja); el valor b^* indica el contraste azul-amarilla (un valor - indica azul; un valor + indica amarillo).

Las mediciones del color de las virutas SSP se realizó sin trituración. Los valores L^* después de la SSP son mayores debido al blanqueo causado por la cristalización de esferulitos del polímero.

Turbidez

La turbidez en botellas sopladas se midió en paneles de unos 3 cm de diámetro y 0,238 mm de espesor, cortados de partes planas de una botella de 1,5 l fabricada a partir de una preforma de 32 g, con ayuda de un Haze Gard Plus (BYK Gardner). La turbidez es el porcentaje de luz transmitida que, después de pasar a través de la muestra, se dispersa en más de 2,5° (ASTM D-1003-97). Los valores se expresan como % de turbidez normalizado según el espesor de la muestra (%/mm o % de turbidez por mm de espesor de la muestra).

En el caso de los experimentos llevados a cabo a menor escala, se prepararon placas de prueba por moldeo por inyección (en un molde frío) y se evaluó la turbidez visualmente.

DEG

Para determinar el contenido de DEG, el PET se transesterificó con metanol en un autoclave a 220 °C. Durante este proceso, el PET se despolimerizó y se liberó DEG en forma del diol. El líquido formado se analizó por cromatografía de gases (GC) con el fin de determinar el contenido de DEG del polímero, después de la calibración adecuada.

Grupos terminales de COOH

El PET se disolvió en una mezcla de o-cresol y cloroformo, en condiciones de reflujo. Tras enfriar a temperatura ambiente, los grupos terminales de COOH se determinaron mediante valoración potenciométrica con solución etanólica de KOH, en una atmósfera de nitrógeno. Los resultados se expresan en mVal de COOH/kg de PET (millequivalentes de COOH por kg de PET).

Acetaldehído (AA) residual en las virutas SSP

El AA se midió por cromatografía de gases en espacio de cabeza (GC), después de someter las virutas de polímero a trituración criogénica para producir un polvo. Se colocó 1 g del polvo en un vial de GC. Se utilizó el método estándar de espacio de cabeza para calcular el AA residual en las resinas, en el cual se calentó el vial a 150 °C durante 90 minutos antes de la inyección en la columna de GC. El GC se calibró con soluciones acuosas de acetaldehído de concentraciones conocidas.

Regeneración de acetaldehído en la fusión del polímero SSP

El AA regenerado cuando se funden las virutas es una propiedad de suma importancia de las virutas con calidad para botellas, y refleja lo que sucedería en una preforma durante el moldeo por inyección (por ejemplo, en el caso de que no hubiese material suficiente para preparar la preforma). La prueba de generación de AA consiste en (1) triturar criogénicamente los gránulos de polímero SSP hasta lograr un polvo; (2) secar el polvo durante 55 minutos a 170 °C en vacío; (3) fundir el polvo seco en un viscosímetro de fusión a 280 °C durante 4 minutos, utilizando un troquel sin orificio, con una capa de nitrógeno; (4) retirar el troquel y empujar la gota fundida con una varilla a un vaso de precipitados con agua fría; (5) cortar y triturar criogénicamente la gota congelada; (6) utilizar 1 g del polvo extrudido triturado en vial de una cromatografía de gases (GC) y medir el AA mediante GC en espacio de cabeza estándar (90 minutos a 150 °C).

Síntesis de poliésteres15 *Experimentos comparativos A - C*

En el experimento comparativo A, se preparó PET estándar con un catalizador de antimonio en una instalación de polimerización continua, en un proceso que comprende las etapas de preparación de una suspensión, esterificación, policondensación en fase de fusión, granulación y policondensación en fase sólida, a partir de PTA, EG y un 2 % en masa de IPA como materias primas, utilizando triacetato de Sb como catalizador (contenido de Sb 256 ppm), ácido fosfórico (15 ppm de P) como estabilizador y acetato de Co (15 ppm de Co) y un tóner azul como agentes de corrección del color. Todos los componentes se alimentaron al tanque de suspensión, es decir, una etapa de preparación de pasta anterior a la esterificación, excepto el estabilizador de P que se dosificó después de la esterificación, pero antes de iniciar la policondensación. El EG eliminado por destilación durante la policondensación en fase de fusión se condensó y se recicló a la etapa de preparación de pasta. A partir del PET en fase sólida obtenido, se moldearon por inyección preformas de 32 g en una máquina Husky de 2 cavidades a 273-275 °C. Posteriormente, las preformas se moldearon por estirado-soplado para obtener botellas de 1,5 litros. En la tabla 1 se resumen los datos experimentales correspondientes al experimento comparativo A.

En el experimento comparativo B se preparó un PET de la misma manera que en el experimento comparativo A, con la excepción de que no se aplicó el reciclado de EG. El polímero PET resultante mostró (dentro del margen de error experimental) las mismas propiedades que las documentadas para el experimento comparativo A (resultados no mostrados en la tabla 1). Por lo tanto, con el catalizador de antimonio no se observó ninguna diferencia en términos de las propiedades del polímero si se utiliza el glicol consumido.

En el experimento comparativo C se aplicó un catalizador/estabilizador de Sb-Zn-P siguiendo el mismo procedimiento que en el experimento comparativo A. También se añadió acetato de Zn al tanque de suspensión. Se puede considerar que este experimento es un aumento de escala del procedimiento descrito en el documento EP1574539, siendo una importante diferencia en la presente invención la utilización de EG reciclado en un sistema de polimerización continua. La capacidad de producción fue mayor que para el experimento comparativo A y el experimento comparativo B, pero los resultados de la tabla 1 indican que el PET obtenido de este modo mostró también una regeneración de AA significativamente mayor y presentó una alta turbidez en las botellas sopladas en comparación con el experimento comparativo A. También se observó una turbidez uniforme en las preformas moldeadas por inyección del experimento comparativo C. Se observó que, al estirar la preforma para obtener botellas, la opacidad aumentó de hecho, de forma sorprendente.

Se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 25 l varios experimentos de control adicionales en los que se aplicó este catalizador + estabilizador de Sb-Zn-P, en los cuales el EG separado por destilación durante un lote se usó como (parte del) EG de partida en el lote siguiente. Estos experimentos por lotes confirmaron que el uso de una mezcla de EG virgen y reciclado (en lugar de solo EG virgen, como en los experimentos documentados en EP1574539) dio lugar a una significativa turbidez en los artículos moldeados. Se observó también una mayor generación de AA en todos los casos, en comparación con los lotes realizados de una manera similar con catalizador de antimonio y estabilizador de ácido fosfórico.

55 *Experimentos comparativos D - H*

Un recipiente de reacción de 25 litros se llenó con 6756 g de PTA, 160 g de IPA, 3327 g de EG, 5,0 g de triacetato de Sb (254 ppm de Sb), 0,33 g de ácido fosfórico (13 ppm de P), 0,39 g de acetato de Co y 0,016 g de tóner azul Estofil, y se preparó una pasta. Este lote produjo 7992 g de PET. Obsérvese que, a diferencia del experimento comparativo A y del experimento comparativo B, el ácido fosfórico se añadió en la suspensión. La esterificación se llevó a cabo por calentamiento a 255 °C en atmósfera de nitrógeno, y se recogió el agua formada. Cuando la cantidad de agua formada indicó el grado deseado de esterificación, el recipiente se calentó a 275 °C y la presión se redujo hasta aproximadamente 100 Pa. Se consideró que la policondensación comenzó cuando se observó un aumento del par del agitador mecánico, y se continuó hasta que el par alcanzó un valor de 19 Nm (lo que corresponde a una VI del PET de aproximadamente 0,58 dl/g, basándose en los experimentos anteriores). El etilenglicol liberado durante la policondensación se condensó y se recogió. A continuación, se descargó la masa fundida de poliéster (mediante la aplicación de presión de nitrógeno al reactor) en forma de hebras que se enfriaron

en un baño de agua y se cortaron en gránulos transparentes.

5 A continuación, se produjo un segundo lote de PET de una manera similar, en el que se sustituyeron 400 g de EG virgen por el EG recogido en el primer lote. Es decir, se utilizó EG reciclado. Las virutas de PET amorfas ahora
10 obtenidas se cristalizaron por calentamiento a 170 °C durante 1 hora, y seguidamente se policondensaron en fase sólida a 210 °C con un flujo continuo de nitrógeno durante 6 horas. Los gránulos blancos así obtenidos se analizaron como se ha indicado anteriormente, y los resultados se recogen en la tabla 1 (experimento comparativo D). Las muestras moldeadas por inyección de este PET preparado con catalizador de antimonio estándar y glicol reciclado fueron transparentes. La utilización de glicol reciclado y el punto de adición del ácido fosfórico no parecen tener ningún efecto indeseable con el catalizador de antimonio.

15 Siguiendo el procedimiento anterior, se llevaron a cabo los experimentos E-H aplicando una combinación de triacetato de Sb y diacetato de Zn (también llamado acetato de Zn) como catalizador, y cantidades variables del compuesto de P. Todos los experimentos utilizaron glicol reciclado como parte del glicol alimentado, y se añadió un compuesto de Zn junto con todos los demás componentes para preparar una pasta. Los resultados se recogen en la tabla 1. Los principales puntos a destacar incluyen una mayor AA regeneración y la falta de transparencia después de la inyección por moldeo de las placas. Por lo tanto, la introducción de acetato de cinc con un compuesto de antimonio reduce el tiempo de policondensación en fase de fusión, pero después de la SSP, los PET que contienen cinc por lo general muestran una mayor tendencia a la regeneración de AA y presentan turbidez cuando se utiliza glicol reciclado.
20

Ejemplos 1 - 2

25 Siguiendo el procedimiento anterior de los experimentos comparativo F y H, los experimentos de los ejemplos 1 y 2 se llevaron a cabo aplicando una combinación de 2,75 g de triacetato de Sb (140 ppm de Sb) y 3,44 g de diacetato de Zn (128 ppm de Zn) como catalizador, pero el compuesto de cinc se disolvió en un poco de EG y se dosificó al reactor solo al final de la esterificación (etapa b) (tabla 1).

30 Los resultados recogidos en la tabla 1 indican que, con este procedimiento de adición de los compuestos de Sb y P al inicio, pero el compuesto de Zn después de la esterificación, especialmente en combinación con un aumento de la concentración de ácido fosfórico, es posible producir PET con tiempos de policondensación relativamente cortos, y el PET obtenido muestra buenas propiedades ópticas (color y transparencia), incluso si se utiliza EG reciclado. Además, el PET muestra una buena estabilidad térmica y baja generación de acetaldehído. Se puede observar que el aumento de la cantidad de ácido fosfórico y la adición del cinc después de la esterificación resuelve tanto la regeneración AA como los problemas de turbidez que tienen lugar con los catalizadores de Sb-Zn cuando se utiliza glicol reciclado.
35

Experimento comparativo 1 y ejemplo 3

40 Se repitieron el experimento comparativo D y el ejemplo 2, pero ahora a una escala de 50 kg en un sistema de reactores diferente con el fin de preparar preformas y botellas y validar la aplicabilidad a escala industrial. Se aplicó un sistema de 3 recipientes, que incluye un tanque de preparación de suspensión, un reactor de esterificación y un reactor de policondensación en fase de fusión, seguidos por un baño de enfriamiento y un granulador en hebras. La polimerización se llevó a cabo en condiciones similares a las señaladas para los experimentos D-H y el ejemplo 2.
45 Se prepararon tres lotes consecutivos sin interrupción, en los que el EG recogido del lote 1 fue utilizado en el lote 2, y del mismo modo para los lotes 2 y 3. El lote 3 fue objeto de pruebas adicionales: en primer lugar, los gránulos se cristalizaron y se procesaron en fase sólida (en un reactor de tambor rotatorio a vacío, a 170/210 °C, respectivamente), y a continuación, se moldearon las preformas y se formaron botellas con una transparencia extraordinaria.
50

Los datos recogidos en la tabla 1 confirman los resultados de los experimentos anteriores. Las propiedades ópticas (turbidez) y el comportamiento de regeneración de AA del PET del ejemplo 3 son incluso mejores que las del experimento comparativo A (que refleja una calidad de PET comercial, preparada con un catalizador de antimonio estándar).

ES 2 436 443 T3

Tabla 1

	(unidad)	A	C	D	E	F	Ej.1	G	H	Ej.2	I	Ej.3
polimerización en fase fundida												
tamaño del lote de PET	(kg)	cont.	cont.	8	8	8	8	8	8	8	50	50
contenido de Sb	(ppm)	256	140	254	220	140	140	140	140	140	254	140
contenido de Zn	(ppm)	0	128	0	20	128	128	128	128	128	0	128
adición de Zn en la etapa			a)		a)	a)	b)	a)	a)	b)		b)
contenido de P	(ppm)	15	15	13	13	13	13	35	45	45	13	45
adición de P en la etapa		b)	b)	a)								
reciclado de EG		sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
tiempo de policondensación	(min)			90	90	78	62	74	70	65	125	98
tras la policondensación en fase de fusión												
VI	(dl/g)	0,58	0,59	0,58	0,57	0,58	0,58	0,57	0,57	0,57	0,58	0,58
COOH	(mVal/kg)	36	42	38	41	51	46	49	47	37		
DEG	(% en masa)	1,3	1,8									
AA residual en las virutas amorfas	(ppm)	35	52	87	110	136	112	126	96	78		
L*		88,6	85,2	65,5	67,2	64,2	71,7	66,2	64,2	70,3	65,7	69,6
b*		-3,9	-8,9	-4,5	-1,2	-2,5	-2,6	-6,4	-3,1	-2,4	-2,4	-2,0
tras la policondensación en fase sólida												
VI	(dl/g)	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,77	0,77	0,77	0,78	0,74	0,78
COOH	(mVal/kg)	25,0	30,3									
AA residual	(ppm)	<1	<1									
regeneración de AA (tras 4 min. a 280 °C)	(ppm)	6	11	11	13	18	16	11	11	10	9	7
L*		86,0	89,7	85,5	86,2	84,4	86,5	83,3	85,4	87,2	85,5	87,9
b*		-1,8	-3,5	-1,7	-0,1	-0,8	-0,5	-3,8	-1,3	-1,0	-1,2	-0,8
placa de ensayo/preforma/botella												
AA en la preforma	(ppm)	3,8	7,0								5,1	3,3
transparencia visual (placa moldeada)		TR	TU	TR	MTU	MTU	LTU	TU	TU	TR	TR	MTR
turbidez (pared de la botella)	(%/mm)	19	60								18	9

TR = transparente
MTR = muy transparente
TU = turbia
MTU = muy turbia
LTU = ligeramente turbia

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la fabricación de tereftalato de polietileno (PET) a partir de etilenglicol (EG), ácido tereftálico purificado (PTA) y opcionalmente hasta el 30 % en moles de comonómero, utilizando un sistema catalizador que consiste esencialmente en compuestos de antimonio (Sb), cinc (Zn) y fósforo (P), que comprende las etapas de:
- 10 a) esterificar EG y PTA para formar tereftalato de dietilenglicol y oligómeros (DGT), y
b) policondensar el DGT en fase de fusión para formar poliéster y EG;
- 15 en el que los compuestos de Sb y P se añaden en la etapa a) y el compuesto de Zn se añade después de la etapa a).
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica entre el 0,5 % y el 6 % en moles de al menos un comonómero seleccionado entre el grupo compuesto por ácido isoftálico, dietilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además las etapas posteriores de:
- 20 c) formar el poliéster en gránulos,
d) cristalizar los gránulos, y
e) policondensar en fase sólida el poliéster.
- 25 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el EG eliminado de la etapa b) de policondensación se recicla de nuevo a la etapa a) de esterificación.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el EG se elimina por destilación y se recicla a una etapa de preparación de pasta que forma parte de la etapa a).
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se añade el compuesto de Zn justo antes o durante la transferencia del DGT a un recipiente de reacción posterior para la realización de la etapa b) de policondensación.
- 35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sistema catalizador consiste esencialmente en 100-160 ppm de Sb, 100-150 ppm de Zn y 30-70 ppm de P (contenidos elementales basados en PET).
- 40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el sistema catalizador consiste esencialmente en 125-150 ppm de Sb como triacetato de Sb, 120-140 ppm de Zn como diacetato de Zn y 40-60 ppm de P como ácido fosfórico.