

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 610**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)

B29B 9/10 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2012 E 12186020 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 2712881**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la cristalización directa de polímeros bajo gas inerte**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHRISTEL, ANDREAS;
CULBERT, BRENT ALLAN y
EUSEBIO, FERNANDO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 539 610 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la cristalización directa de polímeros bajo gas inerte

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la cristalización directa de polímeros, en particular de poliésteres tal como poli(tereftalato de etileno) (PET), bajo gas inerte.

- 5 La preparación de determinados polímeros de alto peso molecular, en particular, de policondensados tal como poliésteres, no es posible a través de una policondensación en fundido, dado que debido a la alta carga térmica de la que va acompañada, aparecen una degradación de producto y una contaminación inaceptable con productos secundarios. Por este motivo a través de una policondensación en fundido se preparan prepolímeros con un peso molecular más bajo. Los prepolímeros se elevan a continuación en una condensación posterior en fase sólida (SSP) hasta el peso molecular deseado. Este modo de proceder se conoce por el estado de la técnica (por ejemplo Scheirs/Long (Hrsg.), Modern Polyesters, Wiley 2003, capítulo 4, página 143 y siguientes).

- 10 Para la reacción de SSP se procesa el prepolímero obtenido a partir de la policondensación en fundido para dar granulado. Para impedir un pegado del granulado en las condiciones de la reacción de SSP, se cristaliza parcialmente el granulado antes de la reacción de SSP. Esto se conoce también por el estado de la técnica (por ejemplo Scheirs/ Long (Hrsg.), Modern Polyesters, Wiley 2003, capítulo 4, páginas 158-164).

- 15 Habitualmente el prepolímero se enfría después de su conformación para dar granulado y se calienta de nuevo para la cristalización. En cambio, por el estado de la técnica se conocen también procedimientos en los que el granulado se alimenta directamente después de su formación en estado caliente sin enfriamiento intermedio a la etapa de cristalización. Procedimientos de este tipo se denominan cristalización directa. En el documento DE 103 49 016 y el documento DE 10 2004 015 515 se describen por ejemplo los denominados procedimientos de cristalización por calor latente, en los que la cristalización tiene lugar exclusivamente con el uso del calor propio del granulado. Estos procedimientos tienen en cambio la desventaja de que no pueden satisfacer los requisitos en cuanto a una calidad de salida homogénea y ajustable de forma flexible con respecto a la temperatura y el grado de cristalización. Además, es desventajoso que con frecuencia se formen aglomerados en el intervalo inicial de la zona de cristalización, que no se disuelven siempre por completo.

Pueden conseguirse mejores resultados cuando la cristalización de los granulados aún calientes tiene lugar con calentamiento adicional por medio de un gas de proceso caliente.

- 20 En el documento WO 2008/071023 se describe un procedimiento, en el que el granulado aún caliente se separa en un secador del granulado del medio de refrigeración y a continuación se transfiere a un cristizador, donde se trata bajo condiciones determinadas. Tanto el secador de granulado como el cristizador se hacen funcionar en este caso bajo atmósfera de aire. El medio de refrigeración evaporado puede eliminarse con ayuda de aire.

Sin embargo no siempre puede cristalizarse bajo atmósfera de aire, dado que en el caso de altas temperaturas de cristalización puede producirse una degradación oxidativa. En el caso de determinados materiales o determinados requisitos de calidad debe cristalizarse por lo tanto bajo atmósfera de gas inerte.

- 35 En el documento US 3.544.525 se describe un procedimiento en el que se conforma masa fundida polimérica por medio de una granulación subacuática en un granulado de prepolímero. El granulado se seca a continuación en una unidad de deshidratación (secador de granulado) y se transfiere a un aparato de cristalización, donde se cristaliza con gas inerte caliente.

- 40 Este procedimiento presenta distintas desventajas. Además de un control y homogeneidad no satisfactorios de la cristalización, debido a la configuración del secador de granulado como sistema cerrado se produce en éste mediante el líquido de refrigeración evaporado (agua) una sobrepresión. Como consecuencia se empuja el agua fuera del secador de granulado hacia el cristizador y se introduce en el reactor de SSP siguiente. Aunque el prepolímero en el documento US 3.544.525 después de atravesar el secador de granulado se describe como relativamente seco, existe no obstante en el reactor de SSP un alto contenido en humedad, que se absorbe por el gas de proceso, que atraviesa el reactor de SSP. Antes de la recirculación del gas de proceso al reactor de SSP, éste debe liberarse del agua de manera costosa en unidades adicionales (condensador y secador). Como alternativa, el gas de proceso húmedo puede eliminarse y reemplazarse por gas de proceso seco nuevo. Esta variante es cara y por lo tanto no satisfactoria. Además, el alto contenido en humedad en el reactor de SSP lleva a un enfriamiento del granulado, dado que el agua se adhiere al granulado y debe condensarse. Por lo tanto, en el reactor de SSP se necesita más gas de proceso para alcanzar la temperatura de reacción deseada, lo que es desventajoso desde el punto de vista económico.

Era el objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento y un dispositivo para la cristalización directa de polímeros bajo condiciones de gas inerte, que no presenten las desventajas del estado de la técnica.

Se descubrió sorprendentemente de acuerdo con la invención que las desventajas del estado de la técnica pueden superarse cuando en el cristizador se ajusta a una presión que es superior a la presión existente en el secador de granulado.

5 La presente invención se refiere a un dispositivo para la granulación continua y la cristalización de un polímero, que comprende una unidad para conformar un granulado polimérico y enfriar el granulado en un medio de refrigeración líquido, una unidad conectada aguas abajo para secar el granulado, comprendiendo esta unidad una abertura de salida para la evacuación de gas, preferentemente aire, un cristizador para la cristalización del granulado estando conectado el cristizador a través de una conducción de unión con la unidad conectada aguas arriba para separar el medio de refrigeración líquido del granulado y secar el granulado y comprendiendo una entrada y preferentemente 10 una salida para el suministro y la evacuación de gas inerte, y estando unido el cristizador a través de la entrada con un tanque de gas inerte, mediante lo cual la presión en el cristizador puede aumentarse con respecto a una presión en la unidad para secar el granulado.

De acuerdo con la invención preferentemente el dispositivo comprende además unidad de control para el ajuste de una presión del cristizador, pudiendo aumentarse la presión en el cristizador con respecto a una presión determinada en la unidad para secar el granulado. 15

De acuerdo con la presente invención por una unidad "conectada aguas arriba", se entenderá una unidad que en el transcurso operativo del dispositivo está dispuesta delante de una unidad conectada aguas abajo y que está conectada directamente con la misma o que está garantizado un paso no impedido del material que va a tratarse desde la unidad conectada aguas arriba a la unidad conectada aguas abajo.

20 De acuerdo con la presente invención por una unidad "conectada aguas abajo" se entenderá una unidad que en el transcurso operativo del dispositivo está dispuesta después de una unidad dispuesta previamente, y que está unida directamente con la misma o que está garantizado un paso no impedido del material que va a tratarse desde la unidad dispuesta previamente hasta la unidad conectada aguas abajo.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación continua de un granulado polimérico parcialmente cristalino, que comprende las etapas 25

a) conformar una masa fundida polimérica para dar granulado con la adición de un medio de refrigeración líquido, y enfriar hasta una temperatura por encima de la temperatura de pegajosidad del polímero antes o durante o después del conformado;

30 b) separar el medio de refrigeración líquido del granulado en un primer espacio de tratamiento a una temperatura por encima de la temperatura de pegajosidad del polímero en una fase gaseosa, preferentemente aire, pasando el medio de refrigeración separado a la fase gaseosa,

c) cristalizar el granulado en un segundo espacio de tratamiento bajo gas inerte, ajustándose la presión p_2 en el segundo espacio de tratamiento de modo que ésta se encuentra por encima de la presión p_1 existente en el primer espacio de tratamiento.

35 La presente invención está prevista para el tratamiento de polímeros cristalizables, prefiriéndose policondensados. Los policondensados adecuados comprenden policondensados cristalizables, termoplásticos, tal como por ejemplo, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polihidroxialcanoatos, polilactidas o sus copolímeros, que pueden obtenerse mediante una reacción de policondensación con escisión de un producto de reacción de bajo peso molecular. A este respecto la policondensación puede tener lugar directamente entre los monómeros o a través de una etapa 40 intermedia, que se hace reaccionar a continuación mediante transesterificación, pudiendo tener lugar la transesterificación a su vez con escisión de un producto de reacción de bajo molecular o mediante polimerización con apertura de anillo. Esencialmente el policondensado así obtenido es lineal, pudiendo producirse un bajo número de ramificaciones.

45 En el caso de la poliamida se trata a este respecto de un polímero que se obtiene mediante policondensación a partir de sus monómeros, o bien un componente de diamina y un componente de ácido dicarboxílico o bien un monómero bifuncional con un grupo terminal amina y un grupo terminal ácido carboxílico. En el caso de los poliésteres se trata en este sentido de un polímero que se obtiene mediante policondensación a partir de sus monómeros, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico. Pueden utilizarse distintos componentes de diol en la mayoría de los puestos lineales o cíclicos. Así mismo pueden utilizarse distintos 50 componentes de ácido dicarboxílico en la mayoría de los casos aromáticos. En lugar del ácido dicarboxílico puede utilizarse también su éster dimetílico correspondiente.

Ejemplos típicos de los poliésteres son poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(naftalato de etileno) (PEN) que se utilizan o bien como homopolímeros o bien como copolímeros. De acuerdo

con la invención el contenido en comonomero de los poliésteres utilizados asciende a menos del 15 %, preferentemente menos del 10 %.

El poli(tereftalato de etileno) se obtiene a partir de sus monómeros, un componente de diol y un componente de ácido dicarboxílico, componiéndose los componentes de diol como monómeros principales de etilenglicol (1,2-etanodiol) y los componentes de ácido dicarboxílico como monómeros principales de ácido tereftálico. Como comonomeros se tienen en cuenta compuestos de diol y ácido dicarboxílico lineales, cíclicos o aromáticos. Comonomeros típicos son dietilenglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) o 1,4-bishidroximetil-ciclohexano (CHDM).

En el caso de los polihidroxialcanoatos se trata de polímeros que se obtienen mediante policondensación a partir de sus monómeros con la fórmula general $\text{HOCH(R)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$, representando R habitualmente un hidrocarburo alifático con 1 a 15 átomos de carbono y $n = 1$ a 10, habitualmente 1 a 3. Un ejemplo típico es polihidroxibutirato con $\text{R} = \text{CH}_3$ y $n = 1$.

En el caso de las polilactidas (conocidas como ácido poliláctico, PLA) se trata de polímeros que pueden obtenerse directamente con escisión de agua a partir de ácido láctico o mediante polimerización con apertura de anillo a partir de sus dímeros cíclicos (lactidas).

En el caso del policondensado puede tratarse de un material nuevo o de un reciclado. Como reciclados se entienden polímeros reprocesados de procesos de preparación y de procesamiento (*post industrial*) o polímeros reprocesados y recogidos después del uso por el consumidor (*post consumer*).

Al polímero pueden añadirse aditivos. Como aditivos son adecuados por ejemplo catalizadores, colorantes y pigmentos, bloqueantes UV, agentes auxiliares de procesamiento, estabilizadores, modificadores de la resistencia al impacto, propelentes de tipo químico y físico, materiales de relleno, agentes de nucleación, agentes inhibidores de la llama, plastificantes, partículas que mejoran las propiedades de barrera o mecánicas, cuerpos de refuerzo, tal como esferas o fibras, así como sustancias reactivas, tal como por ejemplo absorbedores de oxígeno, absorbedores de acetaldehído o sustancias que aumentan el peso molecular.

A la unidad de acuerdo con la invención para conformar un granulado polimérico se añade una masa fundida polimérica como material de partida. La preparación de una masa fundida polimérica tiene lugar por medio de aparatos o reactores conocidos en el estado de la técnica (por ejemplo Scheirs/Long (Hrsg.), Modern Polyesters, Wiley 2003, en particular páginas 31-104). En principio se tienen en cuenta reactores de polimerización en los que se preparan polímeros en fase líquida, tal como por ejemplo, tanques agitadores, reactores de jaula o reactores de discos, o también aparatos en los que se funden polímeros preparados previamente, tal como por ejemplo, extrusoras o amasadoras. La preparación de masa fundida polimérica puede tener de manera continua o por lotes. Para el procesamiento adicional se prefieren en cambio procesos continuos.

En un dispositivo de salida, en particular, una boquilla o una placa de boquillas, se conforman hebras de policondensado individuales a partir de la masa fundida de policondensado. Para la preparación de granulados (es decir partículas de forma y tamaño definidos) a partir de las hebras de policondensado pueden usarse las técnicas de granulación conocidas en el estado de la técnica, tal como granulación de hebras, granulación por anillo de agua, granulación subacuática o granulación de cabeza (también granulación *hot face*). A este respecto se solidifican las hebras de policondensado que salen de los canales de masa fundida, y se separan en una pluralidad de granulados individuales, pudiendo tener lugar la separación antes o después de la solidificación. La separación tiene lugar por ejemplo mediante una formación de gotas independiente, mediante el uso de un medio de cizalladura líquido o mediante una separación mecánica, en particular corte. Mientras que una formación de gotas independiente o una formación de gotas forzadas por un medio de cizalladura tiene lugar a la salida de la boquilla, un corte puede tener lugar tanto directamente a la salida de la boquilla como también solo después de atravesar un tramo de tratamiento.

La solidificación de la masa fundida de policondensado tiene lugar mediante enfriamiento con ayuda de uno o varios fluidos de refrigeración, pudiendo tratarse de acuerdo con la invención de medios de refrigeración gaseosos (aire, nitrógeno o CO_2) o líquidos (por ejemplo agua o etilenglicol), o una combinación de los mismos. De acuerdo con la invención se usa al menos un medio de refrigeración líquido. El policondensado, en particular, como hebras de policondensado o como gotas, puede por ejemplo, antes de la entrada en el medio de refrigeración líquido puede atravesar un tramo, que contiene un gas de proceso, en particular, aire o niebla de agua. A pesar del uso del término "agua" en la descripción de los dispositivos de granulación pueden usarse también otros medios líquidos. El enfriamiento puede tener lugar de acuerdo con la invención antes, durante o después del conformado del material para dar granulado.

Los granulados preparados de esta manera presentarán más preferentemente una forma de granulado definida, tal como por ejemplo, forma cilíndrica, forma esférica, forma de gotas, forma de tipo esférica o una forma de diseño tal como se propone en el documento EP 0 541 674. El tamaño de granulado medio se encontrará entre 0,1 mm y 10 mm, preferentemente entre 0,5 mm y 3 mm y en particular entre 0,85 mm y 2,5 mm.

De acuerdo con la presente invención el granulado preparado se somete a una cristalización directa, es decir, el granulado no se enfría fuertemente (por ejemplo hasta temperatura ambiente), de tal manera que para una cristalización posterior debe calentarse con gran gasto de energía. De acuerdo con la presente invención se enfría el granulado hasta una temperatura que se encuentra por encima de su temperatura de pegajosidad (temperatura de transición vítrea). En el caso de los poliésteres el granulado empieza a operar por encima de la temperatura de transición vítrea del material, es decir, las partículas se adhieren con la formación de aglomerados unas a otras. La temperatura de transición vítrea de poli(tereftalato de etileno) se encuentra por ejemplo en aproximadamente 75 °C.

Preferentemente, el enfriamiento de los granulados de policondensado tiene lugar en cambio hasta una temperatura promedio, que se encuentra dentro del intervalo de temperatura de cristalización del policondensado. Esto se consigue aumentando la temperatura del medio de refrigeración y seleccionándose el tiempo de permanencia de granulado en el medio de refrigeración de manera correspondientemente corto. Al mismo tiempo con el enfriamiento pueden transportarse los granulados de policondensado hasta una etapa de proceso adicional.

El intervalo de temperatura de cristalización adecuado queda claro cuando se representa la semivida de cristalización ($t_{1/2}$) en función de la temperatura. Está limitado por arriba y por abajo por la temperatura a la que la semivida de cristalización alcanza aproximadamente 10 veces la semivida de cristalización mínima. Dado que semividas de cristalización muy cortas solo pueden determinarse con dificultad, se utiliza como valor mínimo 1 minuto. En el caso del poli(tereftalato de etileno) el intervalo de temperatura de cristalización se encuentra entre 110 y 220 °C.

La semivida de cristalización $t_{1/2}$ se determina para ello por medio de cristalización isotérmica en DSC, correspondiendo $t_{1/2}$ al tiempo que se necesita a la temperatura dada después del tiempo de inducción, para alcanzar el 50 % de la cristanilidad alcanzable.

En el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) como polímero que va a tratarse preferentemente tiene lugar un enfriamiento del granulado hasta una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferentemente de 110 a 160 °C y de manera especialmente preferente de 120 a 150 °C.

Después del enfriamiento se separa el medio de refrigeración de los granulados. Opcionalmente tiene lugar un tratamiento adicional (acondicionamiento) de los granulados en un medio líquido, para lo que puede usarse directamente del medio de refrigeración u otro líquido.

La separación de los granulados de un medio de refrigeración líquido puede tener lugar por medio de dispositivos de separación conocidos en el estado de la técnica. A este respecto puede tratarse únicamente de dispositivos de separación pasivos, tal como por ejemplo rejillas o cribas, a través de las que puede pasar el medio de refrigeración pero no el granulado. Habitualmente se usan dispositivos de separación activos al menos para una parte de la separación, teniendo lugar la separación por ejemplo debido a un flujo de gas, una fuerza centrífuga o un golpe. Tales dispositivos se conocen por ejemplo como dispositivos de aspiración, secadores de impacto o secadores centrífugos.

El granulado se somete de acuerdo con la invención a una etapa de secado, para separar el medio de refrigeración completamente del granulado. Para ello se transfiere el granulado desde una unidad descrita anteriormente para el conformado del granulado a través de una conducción de unión a una unidad para secar el granulado. La transferencia del granulado a la unidad del secado tiene lugar con una velocidad tal que no se produce un enfriamiento del granulado por debajo de su temperatura de pegajosidad. La velocidad de flujo del granulado en la conducción de unión puede aumentarse mediante suministro de aire u otro gas adecuado, (preferentemente un gas inerte tal como nitrógeno) en la conducción de unión.

Unidades para el secado de un granulado (secador de granulado) se conocen por el estado de la técnica. De acuerdo con la invención se usa preferentemente un reactor en el que se proporciona un primer espacio de tratamiento. Dentro del reactor tienen lugar la separación del medio de refrigeración (por regla general agua) y en el primer espacio de tratamiento el secado de granulado separado mediante evaporación del medio de refrigeración. Para la evaporación del medio de refrigeración se aplica en el primer espacio de tratamiento una temperatura en el intervalo de 100 a 180 °C, preferentemente de 110 a 160 °C y de manera especialmente preferente de 120 a 150 °C. El granulado permanece en el primer espacio de tratamiento preferentemente durante un primer periodo de tiempo desde una décima de segundo hasta 10 segundos.

El secador de granulado de acuerdo con la invención presenta al menos una abertura de llenado para el suministro del granulado en la unidad. En el caso de la abertura de llenado puede tratarse por ejemplo de una abertura en la carcasa o de la salida de un tubo, que se conduce hasta la carcasa. Además el secador de granulado de acuerdo con la invención presenta al menos una abertura de salida para la expulsión del granulado de la unidad. En el caso de la abertura de salida puede tratarse por ejemplo de una abertura de la carcasa o de la entrada en un tubo, que se conduce desde la carcasa.

- En el primer espacio de tratamiento se encuentra una fase gaseosa que absorbe el medio de refrigeración evaporado. De acuerdo con la invención en el caso del gas se trata preferentemente de aire. En cambio pueden usarse también otras mezclas de gases con un contenido en oxígeno menor que el aire. En cambio no debe utilizarse gas inerte. De acuerdo con formas de realización a modo de ejemplo el contenido en oxígeno en el primer espacio de tratamiento puede ascender a más del 1 % en peso, preferentemente más del 5 % en peso y de manera especialmente preferente más del 10 % en peso. Para evitar una degradación oxidativa del material, el contenido en oxígeno no debería superar en cambio en el primer espacio de tratamiento el contenido en oxígeno del aire (alrededor del 21 %).
- La unidad de secado de acuerdo con la invención en contraposición a la unidad correspondiente del documento US 3.544.525 no es ninguna unidad cerrada. La unidad de secado de acuerdo con la invención presenta al menos una abertura de salida para la evaluación de gas, preferentemente aire. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención la abertura de la salida de la unidad de secado desemboca en una conducción de evacuación de gas, en la que está dispuesto un ventilador para la circulación de aire a través de la unidad de secado.
- La unidad de secado de acuerdo con la invención puede presentar además al menos una abertura de entrada para la entrada de gas, preferentemente aire, la abertura de entrada está dispuesta en este caso en el extremo opuesto del primer espacio de tratamiento con respecto a la abertura de salida, para garantizar una inundación completa del primer espacio de tratamiento con gas. Sin embargo, es también posible que la abertura de entrada para la entrada de gas no esté dispuesta en la unidad de secado, sino en la siguiente unidad de unión.
- De acuerdo con la forma de realización preferida de la presente invención se conduce el gas a través de un filtro de aspiración de la abertura de entrada. En la conducción de gas que conduce hasta la abertura de entrada puede estar dispuesto un ventilador para la circulación de aire a través de la unidad de secado. Este ventilador puede estar previsto adicionalmente al ventilador en la conducción de evacuación de gas o estar en su lugar. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención está por lo tanto previsto solo un ventilador en la conducción de alimentación de gas.
- De acuerdo con una forma de realización adicional de la presente invención, la conducción que conduce a la abertura de entrada y la conducción que parte de la abertura de salida pueden estar conectadas entre sí con la formación de un circuito cerrado. En esta forma de realización el gas debe conducirse antes de la reentrada en el primer espacio de tratamiento también a través de un condensador, para separar el medio de refrigeración evaporado que se encuentra en el gas.
- El dispositivo de acuerdo con la invención presenta preferentemente un circuito de medio de refrigeración. El medio de refrigeración se conduce desde un depósito de almacenamiento (tanque) preferentemente a través de una bomba de circulación y opcionalmente un intercambiador de calor (para calentar opcionalmente o enfriar el medio de refrigeración) hasta la unidad de conformado (dispositivo de granulación). El medio de refrigeración separado en la unidad de secado puede conducirse a través de una conducción tubular de vuelta al depósito de almacenamiento.
- En el primer espacio de tratamiento, con una relación constante de entrada y salida de aire durante el proceso de secado, se produce un aumento de presión, dado que el medio de refrigeración líquido pasa al estado gaseoso y la fase gaseosa crece en el primer espacio de tratamiento.
- Después de separarse los granulados de policondensado del medio de refrigeración líquido tiene lugar una transferencia directa al segundo espacio de tratamiento siguiente para la cristalización. De acuerdo con la invención esto se consigue con una ayuda de conducción de unión, que está dispuesta entre unidad de secado y cristalizador y que une la abertura de salida de la unidad de secado con la abertura de entrada del cristalizador conectado aguas abajo. La conducción de unión está diseñada de tal manera que está garantizado un paso no impedido del material que va a tratarse desde la unidad conectada aguas arriba hasta la unidad conectada aguas abajo. En la conducción de unión no está presente por lo tanto dispositivo de bloqueo alguno. Esto tiene el objetivo de descartar el riesgo de una adherencia de las partículas de polímero calientes, pegajosas en la conducción de unión. La conducción de unión puede presentar una entrada de gas.
- En la conducción de unión debería estar garantizado un movimiento relativo constante entre los granulados individuales, para impedir un pegado del granulado. El movimiento relativo puede conseguirse por ejemplo mediante una alta velocidad de flujo en la conducción de unión (mayor que 0,3 m/min, en particular mayor que 1 m/min), mediante una circulación con un gas transporte, mediante movimiento mecánico, por ejemplo, mediante agitador o tornillos sin fin transportadores o mediante generación de una oscilación o vibración.
- Para evitar, en el caso de un fallo del cristalizador, una eliminación costosa y cara de material, la conducción de unión de acuerdo con la invención, tal como se describe en el documento WO 2008/071278, puede estar conectada con un almacenamiento intermedio, al que se conduce el material mediante un dispositivo de control en caso de fallo

y se almacena allí en condiciones (en particular reducción de la temperatura de granulado por debajo de su temperatura de transición vítrea), a las que no se produce una aglomeración del granulado. Se hace referencia expresamente en este caso al contenido correspondiente del documento WO 2008/071278.

- 5 A la entrada en el cristizador, el granulado que va a tratarse es por regla general esencialmente amorfo, es decir, presenta un grado de cristalización inferior al 10 %, preferentemente inferior al 5 %. De acuerdo con la invención preferentemente el granulado presenta en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) antes de la entrada en el cristizador, un valor IV de 0,6 a 0,8 dl/g, en particular de 0,65 a 0,75 dl/g. El valor IV indica la viscosidad intrínseca de un polímero y es una medida para su peso molecular. El valor IV y su determinación se conocen por el estado de la técnica.
- 10 De acuerdo con la invención los granulados de policondensado atraviesan el segundo espacio de tratamiento para la cristalización esencialmente desde arriba hacia abajo, mientras que el segundo espacio de tratamiento se atraviesa preferentemente desde abajo hacia arriba por un gas inerte. El movimiento de las partículas de polímero en el cristizador tiene lugar mediante movimiento mecánico o preferentemente mediante la corriente de gas inerte. El cristizador de acuerdo con la invención puede hacerse funcionar como lecho fluido o lecho efervescente en
- 15 contracorriente o en corriente cruzada.

- El segundo espacio de tratamiento para la cristalización está rodeado por una carcasa. La sección transversal horizontal del espacio de tratamiento puede presentar cualquier forma, pero preferentemente es redonda o rectangular. El espacio de tratamiento está dispuesto esencialmente en vertical, de modo que el granulado puede
- 20 atravesar el dispositivo de arriba a abajo. A este respecto es importante que pueda conseguirse un flujo de producto constante. El segundo espacio de tratamiento está delimitado lateralmente por un revestimiento. La pared de revestimiento puede componerse de segmentos cilíndricos, cónicos o por una combinación de segmentos cónicos y cilíndricos, mediante lo cual puede influirse en la distribución de velocidad de gas a través de la altura del dispositivo. Un ensanchamiento en la zona de cubierta permite a este respecto una reducción de la velocidad de gas, lo que impide la salida de granulado. Un estrechamiento en la zona de cubierta permite un aumento de la velocidad de gas,
- 25 lo que lleva a un fuerte arremolinamiento, mediante lo cual pueden impedirse eventuales pegaduras.

Una forma de realización particular de la presente invención prevé un revestimiento de carcasa al menos aproximadamente con simetría de rotación, lo que da como resultado ventajas técnicas de fabricación así como ventajas para un flujo de producto regular.

- 30 En el interior del segundo espacio de tratamiento puede estar dispuesto un cuerpo de desplazamiento, que no se atraviesa por el granulado y por lo tanto reduce el tamaño del segundo espacio de tratamiento. Tales cuerpos de desplazamiento pueden utilizarse por ejemplo para hacer pasar gas inerte, para la adaptación de la superficie de sección transversal libre o para mejorar el flujo de granulado.

- Al menos una abertura de llenado desemboca en la zona de cubierta del segundo espacio de tratamiento y permite la introducción del granulado que va a tratarse en el segundo espacio de tratamiento. En el caso de la abertura de
- 35 llenado puede tratarse por ejemplo de una abertura en la carcasa o la salida de un tubo, que se conduce hasta la carcasa. La abertura de llenado puede estar subdividida en varios segmentos, lo que permite una distribución de los granulados en el espacio de tratamiento.

- Al menos una abertura de salida desemboca en la parte inferior del segundo espacio de tratamiento, a través del cual puede descargarse granulado tratado desde el espacio de tratamiento. En el caso de la abertura de salida
- 40 puede tratarse por ejemplo de una abertura en la carcasa o la entrada en un tubo que se conduce a partir de la carcasa. Habitualmente el granulado se conduce a través de una zona cónica de la abertura de salida. El ángulo del cono de salida asciende con respecto a la horizontal preferentemente de 50 - 80°, cuando el granulado en el cono de salida no se fluidifica o vibra, y 15 - 60°, en particular 30 - 50°, cuando el granulado en el cono de salida se fluidifica o vibra. Como alternativa el granulado puede conducirse también por medio de un dispositivo de descarga
- 45 mecánico, tal como por ejemplo un tornillo sin fin, a la abertura de salida. Por debajo de la abertura de salida puede encontrarse un elemento de bloqueo, tal como por ejemplo una esclusa de rueda celular, un rodillo de descarga dispuesto en horizontal un distribuidor automático, con cuya ayuda se regula el flujo de salida de granulado del espacio de tratamiento. Como parámetro de regulación puede servir a este respecto por ejemplo el nivel de llenado del granulado en el espacio de tratamiento o el peso del granulado en el dispositivo.

- 50 En la zona del fondo del espacio de tratamiento se encuentra preferentemente al menos un dispositivo de suministro para un gas inerte. El dispositivo de suministro presenta al menos una abertura de entrada, a través de la que fluye el gas inerte hacia el segundo espacio de tratamiento.

- El dispositivo de alimentación para un gas inerte puede comprender dispositivos, tal como por ejemplo conos abiertos hacia abajo o filas de techos así como conducciones o chapas con taladros de salida, siempre que tenga
- 55 lugar una distribución suficientemente uniforme del gas inerte. Una realización particular prevé que el espacio de

tratamiento se delimite por abajo por un dispositivo de bloqueo al menos parcialmente permeable a los gases, en particular una chapa perforada con una pluralidad de orificios de entrada, que puede atravesarse por gas inerte a menos por puntos pero no por los granulados. Para ello las aberturas son más pequeñas que el diámetro de los granulados. La superficie de paso es preferentemente entre el 1 % y el 30 %. Se prefieren aberturas entre el 20 y el 90 % en particular entre el 30 y el 80 % del diámetro de los granulados. El número, el tamaño y la disposición de las aberturas puede ser a este respecto uniforme o no uniforme. El dispositivo de bloqueo está dispuesto de manera cónica u horizontal.

Por debajo del dispositivo de bloqueo puede encontrarse un espacio de distribución, a través del que se conduce el gas inerte hasta el dispositivo de bloqueo. En este espacio de distribución desemboca al menos una abertura de suministro para gas inerte. Además pueden estar dispuestos dispositivos para la distribución del gas inerte tal como chapas de contención, válvulas o trampillas, así como canales separados para el suministro de gas inerte individual. Como alternativa el espacio de tratamiento puede estar limitado por abajo por un dispositivo de bloqueo no permeable a los gases. En este caso puede tratarse en el caso del al menos un dispositivo de suministro para un gas inerte, de una abertura en la carcasa, de la salida de un tubo o de varios tubos, que se conducen hasta la carcasa, o de un techo individual o de una serie de techos, que o bien están dotados con orificios o bien están abiertos por abajo. A este respecto puede usarse un eventual cuerpo de desplazamiento para el suministro de gas.

Una realización particular de la presente invención prevé que adicionalmente al al menos un dispositivo de alimentación para gas inerte en la zona del fondo del segundo espacio de tratamiento al menos un dispositivo de suministro para gas inerte desemboque en el segundo espacio de tratamiento, mediante lo cual puede conseguirse un aporte de calor en varias etapas así como un perfil de velocidad de gas de varias etapas.

En la zona de cubierta del segundo espacio de tratamiento se encuentra preferentemente al menos un dispositivo de expulsión para el gas inerte en el caso del dispositivo de evacuación puede tratarse por ejemplo de una abertura en la carcasa o de la entrada en un tubo, que se conduce a partir de la carcasa. El dispositivo de expulsión puede encontrarse a este respecto en el revestimiento o en la cubierta del espacio de tratamiento. De acuerdo con una forma de realización alternativa de la invención no está previsto ningún dispositivo de evacuación de este tipo. En este caso el gas inerte abandona el segundo espacio de tratamiento a través de la conducción de unión desde el primer hasta el segundo espacio de tratamiento. En o por debajo del dispositivo de expulsión pueden encontrarse dispositivos que permiten el paso de gas inerte, pero que impiden el paso de granulados. Esto puede tener lugar por ejemplo a través de un canal de flujo curvado desviado o con ayuda de elementos incorporados de desviación, tal como por ejemplo un separador de zig-zag.

El granulado se calienta en el segundo espacio de tratamiento mediante aporte de energía desde el exterior, preferentemente con ayuda del gas inerte caliente, preferentemente en al menos 20 °C. Preferentemente el gas inerte se conduce con una temperatura hasta el segundo espacio de tratamiento, que se encuentra por encima de la temperatura de granulado media de los granulados de policondensado a la entrada en el segundo espacio de tratamiento, de lo que resulta la ventaja de que los granulados de policondensado pueden ajustarse a una temperatura de salida constante y definida. El granulado se calienta de acuerdo con la invención preferentemente en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) en el segundo espacio de tratamiento (es decir en el cristalizador) hasta una temperatura en el intervalo de 140 a 220 °C.

De acuerdo con la invención preferentemente el tiempo de permanencia del material asciende a de 1 a 30 semividas de cristalización. En el caso de un polímero de cristalización rápida tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) con un contenido en comonomero de menos del 5 %, el tiempo de permanencia asciende por lo tanto a de 1 a 30 minutos. Los polímeros de cristalización lenta deben permanecer de manera correspondiente durante más tiempo en el segundo espacio de tratamiento, hasta que se ha alcanzado el aumento deseado del grado de cristalización.

De acuerdo con la invención la cristalización tiene lugar en el cristalizador a diferencia de los procedimientos convencionales con un gas inerte como gas de proceso. Preferentemente se usa nitrógeno. De acuerdo con la invención el contenido en oxígeno del gas en el segundo espacio de tratamiento ascenderá a menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso, para reducir o descartar un daño oxidativo del material en las condiciones de la cristalización.

Dado que los gases inertes tal como nitrógeno son caros preferentemente de acuerdo con la invención el gas utilizado en el cristalizador se conduce al menos parcialmente en un sistema de circuito, pudiendo alimentarse y evacuarse en cada caso una pequeña cantidad de gas de intercambio. Entre el dispositivo de evacuación y el dispositivo de alimentación para el gas inerte existe de acuerdo con esta forma de realización preferida un circuito cerrado de conducciones tubulares.

En el circuito pueden encontrarse unidades adicionales tal como por ejemplo unidades de compresión (por ejemplo ventiladores, sopladores o compresores), intercambiadores de calor (por ejemplo calentadores), dispositivos de bloqueo (por ejemplo una válvula o llave) o dispositivos de limpieza (por ejemplo filtros, ciclones, lavadores o dispositivos de calcinación catalítica). Dado que una gran parte de la energía de compresión se transfiere como calor

a la corriente de gas puede mantenerse la temperatura de proceso elevada también con poca potencia de calentamiento adicional. Si variase sin embargo la temperatura de entrada de los granulados de policondensación, esto puede compensarse por medio de la potencia de calentamiento adicional. De acuerdo con la invención están contenidas preferentemente en el sistema de circuito cerrado unidades adicionales, seleccionadas del grupo que

5 consiste en un ventilador, un intercambiador de calor tal como calentador, un dispositivo de bloqueo, un condensador o una combinación de estas unidades.

De acuerdo con la presente invención el cristalizador está unido con un tanque de gas inerte. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención está presente una conducción de alimentación, con la que puede introducirse gas inerte desde el tanque de gas inerte en el sistema de circuito desde conducciones tubulares

10 o directamente en el cristalizador. Preferentemente en esta conducción de alimentación está dispuesta una unidad de dosificación por ejemplo una válvula de regulación, con la que puede controlarse la alimentación de gas inerte.

De acuerdo con la presente invención la presión p_2 en el segundo espacio de tratamiento se ajusta de modo que se encuentra por encima de la presión p_1 existente en el primer espacio de tratamiento. De esta manera se impide un paso de medio de refrigeración desde el primer espacio de tratamiento en el secador al segundo espacio de

15 tratamiento en el cristalizador. Debido a la mayor presión en el segundo espacio de tratamiento pasa en este sentido gas inerte desde el segundo espacio de tratamiento al primer espacio de tratamiento. Sin embargo se ha mostrado que de acuerdo con la invención es suficiente cuando $p_1 < p_2 < p_1 + 10 \text{ kPa}$ (100 mbar), preferentemente $p_1 < p_2 < p_1 + 5 \text{ kPa}$ (50 mbar), es decir la presión en el segundo espacio de tratamiento es menor que 10 kPa (100 mbar) preferentemente incluso menor que 5 kPa (50 mbar) por encima de la presión en el primer espacio de tratamiento.

20 En otras palabras sorprendentemente es suficiente una presión ligeramente mayor en el segundo espacio de tratamiento con respecto al primer espacio de tratamiento para alcanzar el objetivo de acuerdo con la invención. En el caso de estas relaciones de presión se pierde sólo un pequeño porcentaje de gas inerte a través del paso al primer espacio de tratamiento esta pequeña desventaja se compensa con mucho por las ventajas técnicas de procedimiento y de aparatos que resultan de la baja humedad existente en el cristalizador y las ventajas que resultan

25 de ello (menor cantidad necesaria de gas inerte en el cristalizador, el gas inerte no debe secarse o solo muy poco).

El dispositivo de acuerdo con la invención comprende de acuerdo con una forma de realización preferida, sensores, con cuya ayuda puede determinarse la presión en el primer y segundo espacio de tratamiento. De acuerdo con la invención pueden utilizarse sensores de presión convencionales. Los sensores están conectados con una unidad de

30 acuerdo con la invención se trata habitualmente de un ordenador con componentes necesarios tal como unidad de central de proceso (CPU) y memoria.

La unidad de control de acuerdo con la invención está conectada preferentemente con la unidad de dosificación que se encuentra en el conducto de alimentación y regula mediante controles correspondientes de la unidad de dosificación la cantidad de gas de proceso que se alimenta al sistema de circuito del cristalizador. Si la unidad de

35 control por ejemplo a partir de los valores de presión transmitidos por los sensores determina un aumento de presión en el primer espacio de tratamiento se conduce a través de la abertura de la línea de dosificación una cantidad de gas de proceso al sistema de circuito tal que se ajusta la presión mayor deseada en el segundo espacio de tratamiento, de manera análoga en el caso de una caída de presión en el primer espacio de tratamiento se deja salir gas de proceso del sistema de circuito mediante la apertura de una unidad de dosificación que se encuentra en una

40 condición de salida separada, conectada así mismo con la unidad de control, y regulada por la misma, para evitar una presión demasiado alta en el segundo espacio de tratamiento con la consiguiente transmisión demasiado grande de gas de proceso desde el segundo hasta el primer espacio de tratamiento. Como alternativa la diferencia de presión deseada puede ajustarse entre primer y segundo espacio de tratamiento también de manera que mediante la apertura de dispositivos de dosificación correspondientes se aumente o se reduzca la alimentación de

45 aire al primer espacio de tratamiento o la evacuación de aire a partir del primer espacio de tratamiento.

Si se conoce o se determina la cantidad de gas inerte necesaria para el ajuste de la sobrepresión de acuerdo con la invención en el segundo espacio de tratamiento, el dispositivo de acuerdo con la invención puede hacerse funcionar también sin unidad de control mediante la introducción de la cantidad necesaria de gas inerte en el cristalizador. Se recomienda en cambio también en este caso al menos un control de las relaciones de presión en el primer y

50 segundo espacio de tratamiento con ayuda de sensores de presión. De acuerdo con una forma de realización alternativa adicional no está prevista ninguna salida de gas del segundo espacio de tratamiento. En este caso, en el caso de una introducción de gas inerte en el segundo espacio de tratamiento se produce forzosamente una alta presión en el segundo espacio de tratamiento con respecto al primer espacio de tratamiento. Esto lleva, a partir de una caída de presión determinada, a una transición del gas inerte desde el segundo hasta el primer espacio de

55 tratamiento, mediante lo cual de acuerdo con la invención así mismo se impide la entrada de agua en el segundo espacio de tratamiento.

Mediante la presente invención se mantiene muy pequeña una pérdida de energía en el cristalizador mediante una evaporación posible de medio de refrigeración del granulado. De acuerdo con la presente invención puede calentarse por lo tanto el granulado con una pequeña cantidad de gas de proceso de manera eficiente hasta una

temperatura en el intervalo de 180 a 200 °C, lo que corresponde ya a la temperatura que va a aplicarse en una etapa de tratamiento opcionalmente posterior. Energía adicional se encuentra disponible mediante calor de cristalización liberado. De acuerdo con la invención por lo tanto un calentamiento adicional de granulado en una etapa de tratamiento posterior siguiente a la cristalización, no es necesario en absoluto o solo es necesario en pequeña medida.

A la salida del segundo espacio de tratamiento el granulado presenta preferentemente en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) un grado de cristalización entre el 25 y el 45 %, en particular entre el 30 y el 40 %.

De acuerdo con la presente invención el material obtenido después de la cristalización se conduce a una etapa de tratamiento térmico adicional, que se selecciona preferentemente del grupo compuesto por una etapa de desvolatilización, preferentemente etapa de desaldehydización, y a una condensación posterior en fase sólida (SSP). Esta etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo en un tercer espacio de tratamiento, que se encuentra preferentemente en un reactor separado.

Tanto la desvolatilización, preferentemente desaldehydización, como también la reacción de SSP son conocidas por el experto y no tienen que explicarse en detalle en este punto. De acuerdo con la invención preferentemente ese tratamiento térmico se lleva a cabo en un tercer espacio de tratamiento en una fase gaseosa de gas inerte, evaporándose componentes volátiles del polímero durante el tratamiento y pasando a la fase gaseosa. Preferentemente se usa nitrógeno como gas inerte. De acuerdo con la invención el contenido en oxígeno del gas en el tercer espacio de tratamiento ascenderá a menos del 0,1 % en peso, preferentemente a menos del 0,05 % en peso y de manera especialmente preferente a menos del 0,02 % en peso, para reducir o excluir un daño oxidativo del material en las condiciones de cristalización.

Debido a la alta temperatura del polímero que entra en el tercer espacio de tratamiento no es necesario introducir gas de proceso muy caliente en el tercer espacio de tratamiento. Debido al calor de cristalización liberado se observa de acuerdo con la invención en el tercer espacio de tratamiento en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) por regla general un aumento de temperatura de 3 a 15 °C, preferentemente de 5 a 15 °C y de manera especialmente preferente de 7 a 15 °C. De acuerdo con la presente invención puede introducirse por lo tanto en determinados casos en el tercer espacio de tratamiento un gas de proceso, cuya temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de las partículas de polímero presentes en el tercer espacio de tratamiento. Mediante la presente invención puede llevarse a cabo una etapa de tratamiento térmica posterior por lo tanto de manera energéticamente eficiente.

De manera análoga al segundo espacio de tratamiento se conduce preferentemente también en el tercer espacio de tratamiento el gas inerte en contracorriente a la corriente de las partículas de polímero. Pueden utilizarse en principio los mismos reactores en el tratamiento térmico que se describieron anteriormente para la cristalización, u otros reactores utilizados convencionalmente para ello. Por ejemplo, se menciona un reactor de pozo convencional.

Las partículas de polímero cristalizadas se transfieren desde el cristizador de manera conocida al tercer espacio de tratamiento. Por ejemplo las partículas pueden transferirse desde el cristizador a través de un dispositivo de bloqueo (esclusa) por medio de un transporte neumático hasta el tercer espacio de tratamiento. En este sentido puede tener lugar en función de la velocidad del transporte en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) un enfriamiento de las partículas de polímero entre 2 y 15 °C, preferentemente entre 3 y 15 °C y de manera especialmente preferente entre 5 y 15 °C. En caso necesario puede llevarse a cabo un calentamiento adicional de las partículas antes de la entrada en el tercer espacio de tratamiento de manera conocida.

De acuerdo con la invención la desaldehydización de por ejemplo poli(tereftalato de etileno) en el tercer espacio de tratamiento puede tener lugar a una temperatura de 140 a 190 °C. En este sentido puede observarse por ejemplo un aumento de temperatura en el tercer espacio de tratamiento de 3 a 15 °C. De acuerdo con la invención la reacción de SSP de por ejemplo poli(tereftalato de etileno) en el tercer espacio de tratamiento puede tener lugar a una temperatura de 180 a 240 °C, preferentemente de 180 a 225 °C. En este sentido puede observarse por ejemplo un aumento de temperatura en el tercer espacio de tratamiento de 3 a 15 °C.

Instalaciones convencionales para preparación de productos de polímero de alto peso molecular y puros pueden modificarse y optimizarse teniendo en cuenta los conceptos de la invención de manera sencilla. Procedimientos de preparación convencionales para polímeros a través de una cristalización directa con posterior tratamiento posterior térmico se llevan a cabo habitualmente de modo que al menos las etapas del secado y la cristalización directa del granulado se llevan a cabo en una atmósfera de aire. En el caso de una desaldehydización como tratamiento térmico se conocen también por el estado de la técnica tanto procedimientos bajo atmósfera de aire como procedimientos bajo atmósfera de gas inerte. A modo de ejemplo se remite a los documentos WO 2005/092949 A1, WO 2006/060930 A1 y WO 2007/022994 A1.

Tal como se expuso anteriormente los procedimientos de este tipo del estado de la técnica presentan en particular

las siguientes desventajas: la estabilidad frente a la temperatura de la cristalización por calor latente (cristalización directa) es insuficiente. En una atmósfera de aire debido a los riesgos de un daño oxidativo del material sólo pueden recorrerse temperaturas más bajas. Eso tiene la consecuencia de que la desaldehydización no puede llevarse a cabo en medida suficiente. Además durante la cristalización y tratamiento posterior térmico en atmósfera de aire se generan productos de escisión volátiles indeseados. Por último, mediante la entrada de humedad en el cristalizador y el reactor para el tratamiento posterior térmico el equilibrio energético de procedimientos convencionales va a acompañado de desventajas tal como se describió anteriormente. De acuerdo con la presente invención estas desventajas pueden superarse de manera sencilla, cuando la cristalización directa se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte a una presión que es ligeramente elevada con respecto a la presión existente en la etapa de secado anterior.

En el caso de instalaciones convencionales puede realizarse una realización de procedimiento de manera que el cristalizador ya presente en la instalación se reequipe para un funcionamiento con gas inerte y adicionalmente la instalación se equipe con una unidad de control de acuerdo con la invención para el ajuste correcto de una presión en el cristalizador.

Como alternativa puede incorporarse además de un cristalizador que se encuentra en la instalación, un segundo cristalizador, que está equipado para el funcionamiento con gas inerte, y una unidad de control de acuerdo con la invención para el ajuste correcto de una presión en el cristalizador. Para un funcionamiento con gas inerte el cristalizador debería equiparse en caso necesario con un sistema de circuito cerrado descrito anteriormente, para poder reciclar el gas inerte caro y poder recircularlo al cristalizador. Preferentemente la instalación, en caso necesario, se equipará con la unidad para el suministro de calor externo al cristalizador, por ejemplo con un intercambiador de calor para el calentamiento del gas inerte.

En el caso de una instalación convencional, en la que se lleva a cabo una desaldehydización como tratamiento posterior térmico en una atmósfera de aire, el reequipamiento de acuerdo con la invención de la instalación comprende preferentemente también la modificación del reactor para el tratamiento posterior térmico de tal manera que este reactor se hace funcionar con gas inerte. Para un funcionamiento con gas inerte, el reactor, en caso necesario, se tratará de un sistema de circuito cerrado descrito anteriormente, para reciclar el gas inerte caro y recircularlo al reactor. Preferentemente la instalación, en caso necesario, se equipará también con una unidad para el suministro de calor externo al reactor, por ejemplo, con un intercambiador de calor para calentar el gas inerte.

La presente invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento para reequipar una instalación para la granulación y cristalización de un polímero con una unidad para el secado del granulado y un cristalizador, teniendo lugar la cristalización del polímero en la instalación bajo aire, que comprende las etapas:

a) de la modificación del cristalizador presente en la instalación a un funcionamiento con gas inerte u opcionalmente de la provisión de un cristalizador adicional, que está equipado para el funcionamiento con gas inerte y

b) del equipamiento adicional de la instalación con una unidad de control para ajustar una presión en el cristalizador, con la que puede aumentarse la presión en el cristalizador con respecto a una presión determinada en la unidad para secar el granulado.

La presente invención se explica en detalle a continuación por medio de un dibujo no limitativo. Muestra:

La Figura 1 una representación esquemática de una forma de realización preferida de un dispositivo de acuerdo con la presente invención.

El dispositivo de acuerdo con la Figura 1 presenta un reactor 1 para la preparación de una masa fundida polimérica. Puede tratarse en este sentido de un reactor, en el que se lleva a cabo una polimerización en fundido y por lo tanto se prepara un prepolímero a partir de los monómeros. Opcionalmente en el caso del reactor 1 puede tratarse también de un dispositivo para fundir un producto sólido, por ejemplo, un prepolímero. A modo de ejemplo el reactor puede ser en este caso una extrusora.

El material fundido se transfiere a un dispositivo de granulación 2. En el dispositivo de granulación 2 se prepara de manera conocida un granulado a partir del material fundido. Por ejemplo puede tratarse de un granulado subacuático (tal como se muestra en la Figura 1) o de un granulador de hebras subacuático. La granulación tiene lugar en este caso bajo agua. Las partículas de granulado obtenidas se enfrían simultáneamente en el granulador 2. Tal como se expuso anteriormente el enfriamiento no debe caer tan intensamente que las partículas de granulado se enfríen por debajo de su punto de transición vítrea, es decir, por debajo de su temperatura de pegajosidad. Esto puede conseguirse mediante el uso de agua calentada o mediante un tiempo de permanencia reducido de las partículas del granulado en el granulador 2. El granulado se enfriará en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) hasta una temperatura de 100 a 180 °C.

El granulado se transfiere directamente a través de una conducción de unión 3 a la unidad para el secado del granulado (secador de granulado). Para evitar un enfriamiento demasiado intenso del granulado éste debería conducirse tan rápido como sea posible a través de la conducción de unión 3. Preferentemente la velocidad de flujo en la conducción de unión 3 puede aumentarse mediante introducción de una corriente de gas (preferentemente aire).

En la unidad para secar el granulado (secador de granulado) 4 se separa y se seca el granulado del medio de refrigeración líquido (agua). El medio de refrigeración separado se conduce a través de una conducción tubular 9a de vuelta hasta el depósito de almacenamiento (tanque) 9b para el medio de refrigeración. El depósito de almacenamiento 9b presenta una entrada 9e para alimentación de medio de refrigeración. Desde el depósito de almacenamiento 9b se transfiere el medio de refrigeración con ayuda de un dispositivo de circulación (bomba) 9c al dispositivo de granulación 2. En este sentido el medio de refrigeración atraviesa preferentemente un intercambiador de calor 9d. El intercambiador de calor 9d puede calentarse el medio de refrigeración según sea necesario o enfriarse. En particular el medio de refrigeración recirculado a partir del secador de granulado 4 puede presentar debido al contacto con granulado caliente una temperatura demasiado alta y debe enfriarse antes de la entrada en el dispositivo de granulación 2.

El secado del granulado en el primer espacio de tratamiento en la unidad 4 tiene lugar junto a un dispositivo de secado mecánico con ayuda de aire o una atmósfera de gas comprende esencialmente aire a una temperatura de 100 a 180 °C. En el dispositivo de acuerdo con la Figura 1 se conduce el aire a través de una entrada de aire 10a en el secador de granulado 4. La entrada de aire 10a puede encontrarse en la carcasa del secador de granulado 4 o en la conducción de unión 5 o en ambos sitios. Opcionalmente en la conducción de entrada de aire 10a puede estar dispuesto un filtro de succión (no mostrado). El aire abandona el secador de granulado 4 a través de la salida de aire 10b. En el dispositivo de acuerdo con la Figura 1 está dispuesto en la conducción de salida de aire 10b un ventilador 10c para la circulación del aire a través del secador de granulado 4. El ventilador podría estar dispuesto sin embargo alternativamente también en la conducción de entrada de aire 10a. Además podrían estar unidas entrada de aire 10a y salida de aire 10b entre sí con la formación de sistema de circuito. En este sistema de circuito ha de proporcionarse entonces un condensador.

El granulado se transfiere desde el secador 4 a través de una conducción de unión 5 directamente a un cristalizador 6. Para evitar la adherencia y la aglomeración de partículas de granulado la conducción de unión 5 está configurada sin dispositivos de bloqueo. El granulado puede transferirse de manera no impedida desde el secador 4 hasta el cristalizador 6.

En el cristalizador 6 se cristaliza al menos parcialmente el granulado esencialmente amorfo. Dentro del cristalizador 6 se mantienen en movimiento las partículas de granulado mediante una corriente de gas conducida a través del cristalizador 6. Dentro del cristalizador 6 pueden existir las condiciones de un lecho fluido o de un lecho efervescente. Como alternativa podría proporcionarse en el cristalizador 6 también un dispositivo para el movimiento mecánico de las partículas.

La cristalización de las partículas en el lugar en el caso de poli(tereftalato de etileno) (PET) a una temperatura de 140 a 200 °C bajo una atmósfera que comprende esencialmente nitrógeno. El granulado cristalizado abandona el cristalizador a través de un dispositivo de descarga 7, por ejemplo un dispositivo de bloqueo tal como una esclusa de rueda celular. Las partículas pueden suministrarse a un tratamiento térmico posterior tal como una desaldehydización o reacción de SSP. Opcionalmente las partículas pueden suministrarse también a una etapa de refrigeración.

El gas inerte usado en el cristalizador 6 se conduce a través de un sistema de circuito cerrado desde conducciones tubulares 8a. El gas inerte entra en el cristalizador 6 a través de una entrada 6a y abandona el cristalizador 6 a través de la salida 6b. En el sistema de circuito del gas inerte se encuentra un ventilador 8b para la circulación del gas. Antes de la entrada 6a se proporciona un intercambiador de calor 8c, para llevar el gas antes de la entrada en el cristalizador 6 hasta la temperatura deseada. Preferentemente el gas se calienta en el intercambiador de calor 8c.

En el sistema de circuito de acuerdo con la Figura 1 está previsto además un dispositivo de bloqueo 8d (por ejemplo una válvula), para conducir una parte del gas a un circuito secundario.

Además, en el sistema del circuito de acuerdo con la Figura 1 está dispuesto un condensador 8e, para eliminar medio de refrigeración del gas, que se ha absorbido por el gas durante el paso a través del cristalizador 6. Dado que de acuerdo con la invención pasa poco medio de refrigeración el cristalizador 6, el condensador puede estar dimensionado de manera comparativamente pequeña.

El dispositivo de acuerdo con la Figura 1 presenta una conducción de alimentación 11 para gas inerte, a través de la que puede alimentarse gas inerte desde un tanque de gas inerte no mostrado hasta el sistema de circuito descrito anteriormente o que puede dejarse escapar del sistema del circuito. La dosificación del gas en el lugar con ayuda de una unidad de dosificación 12c, por ejemplo una válvula de regulación. La unidad de dosificación 12c se hace

funcionar con ayuda de una unidad de control 12a. La unidad de control 12a recibe de los sensores de presión 12d y 12c valores de las presiones existentes en el secador de granulado 4 y el cristalizador 6 y determina por medio de estos valores la necesidad de una apertura o de un cierre de la unidad de dosificación 12c.

- 5 El presente dispositivo de acuerdo con la invención puede usarse de manera ventajosa para la granulación y cristalización continuas de un polímero, en particular de un policondensado, preferentemente de un poliéster tal como poli(tereftalato de etileno).

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la granulación y cristalización continuas de un polímero, que comprende una unidad (2) para conformar un granulado polimérico y enfriar el granulado en un medio de refrigeración líquido, una unidad conectada aguas abajo (4) para secar el granulado, comprendiendo esta unidad (4) una abertura de salida (10b) para la evacuación de gas, un cristizador (6) para la cristalización del granulado, estando unido el cristizador (6) a través de una conducción de unión (5) con la unidad conectada aguas arriba (4) para separar el medio de refrigeración líquido del granulado y secar el granulado, y comprendiendo una entrada (6b) para el suministro de gas inerte, **caracterizado porque** el cristizador (6) está unido a través de la entrada (6b) con un tanque de gas inerte, mediante lo cual puede aumentarse la presión en el cristizador (6) con respecto a una presión en la unidad (4) para secar el granulado.
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el dispositivo comprende una unidad de control (12a) para ajustar una presión en el cristizador (6), pudiendo aumentarse la presión en el cristizador (6) con respecto a una presión determinada en la unidad (4) para secar el granulado.
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la unidad (2) para conformar un granulado polimérico está conectada con un reactor conectado aguas arriba (1) para la preparación de una masa fundida polimérica.
4. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la entrada (6b) y la salida (6a) del cristizador (6) para el suministro y la evacuación de gas inerte están conectados entre sí a través de conducciones tubulares (8a) con la formación de un sistema de circuito cerrado.
5. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** la unidad de control (12a) está conectada con una unidad de dosificación (12c), que está dispuesta en una conducción de alimentación (11) para gas inerte hacia el cristizador (6) o el sistema de circuito cerrado de conducciones tubulares (8a).
6. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** la unidad de control (12a) está conectada con un sensor (12b) para determinar la presión en el cristizador y con un sensor (12c) para determinar la presión en la unidad (4) para secar el granulado.
7. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la unidad (4) para secar el granulado y/o la conducción de unión (5) presenta una entrada de gas (10a) para el suministro de aire.
8. Procedimiento para la producción continua de un granulado polimérico parcialmente cristalino, que comprende las etapas
 - a) conformar una masa fundida polimérica para dar granulado con la adición de un medio de refrigeración líquido, y enfriar hasta una temperatura por encima de la temperatura de pegajosidad del polímero antes o durante o después del conformado;
 - b) separar el medio de refrigeración líquido del granulado en un primer espacio de tratamiento a una temperatura por encima de la temperatura de pegajosidad del polímero en una fase gaseosa, pasando el medio de refrigeración separado a la fase gaseosa,
 - c) cristalizar el granulado en un segundo espacio de tratamiento conectado aguas abajo bajo gas inerte, **caracterizado porque** la presión p2 en el segundo espacio de tratamiento se ajusta de modo que se encuentra por encima de la presión p1 existente en el primer espacio de tratamiento.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** $p1 < p2 < p1 + 10 \text{ kPa}$ (100 mbar).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** el contenido en oxígeno en el primer espacio de tratamiento asciende a más del 1 % en peso.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el contenido en oxígeno en el segundo espacio de tratamiento asciende a menos del 1 % en peso.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** la etapa c) va seguida de una etapa d) de un tratamiento térmico del granulado cristalizado en un tercer espacio de tratamiento.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** en el caso del tratamiento térmico se trata de una desaldehydización o de una condensación posterior en fase sólida.

14. Uso de un dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la granulación y cristalización continuas de un polímero.

5 15. Procedimiento para el reequipamiento de una instalación para la granulación y cristalización de un polímero con una unidad para secar el granulado y un cristizador, teniendo lugar la cristalización del polímero en la instalación bajo aire, que comprende las etapas

a) de la modificación del cristizador presente en la instalación a un funcionamiento con gas inerte u opcionalmente de la provisión de un cristizador adicional, que está equipado para el funcionamiento con gas inerte y

10 b) del equipamiento adicional de la instalación con una unidad de control para ajustar una presión en el cristizador, con la que puede aumentarse la presión en el cristizador con respecto a una presión determinada en la unidad para secar el granulado.

Fig. 1

